# Utjecaj molekulske mase poli(etilen-oksida) na svojstva PEO/kloro f, hib-POSS nanokompozita

**Magaš, Klara**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2020**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:251701

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# UTJECAJ MOLEKULSKE MASE POLI(ETILEN-OKSIDA) NA SVOJSTVA PEO/kloro f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA MAGAŠ**

**Matični broj: 987**

**Split, srpanj 2020.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA**

**SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

# UTJECAJ MOLEKULSKE MASE POLI(ETILEN-OKSIDA) NA SVOJSTVA PEO/ kloro f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA MAGAŠ**

**Matični broj: 987**

**Split, srpanj 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECNOLOGY**

**ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING**

# THE INFLUENCE OF THE MOLECULAR WEIGHT OF POLY(ETHYLENE OXIDE) ON THE PROPERTIES OF PEO/ chloro f,hib-POSS NANOCOMPOSITES

**BACHELOR THESIS**

**KLARA MAGAŠ**

**Parent number: 987**

**Split, July 2020.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. rujna 2019

**Mentor:** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

**Pomoć pri izradi:** doc. dr. sc. Miće Jakić

# UTJECAJ MOLEKULSKE MASE POLI(ETILEN-OKSIDA) NA SVOJSTVA PEO/kloro f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

Klara Magaš, 987

**Sažetak:** U ovome radu pripravljeno je osam različitih uzoraka od kojih prva četiri predstavljaju čisti PEO različitih molekulskih masa (100 000, 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$) a druga četiri predstavljaju kompozite kojima je dodano 5% nanočestica kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEO/kloro f,hib-POSS). Uzorci su pripremljeni metodom taljenja u statičkim uvjetima te analizirani metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Cilj ovog rada bio je odrediti toplinske karakteristike PEO/POSS nanokompozita, istražiti interakcije PEO-a i POSS-a te zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava PEO-a dodatkom kloro f,hib-POSS u cilju smanjivanja kristalne faze PEO-a. Nađeno je da je PEO djelomično kristalni polimer koji pokazuje staklasti prijelaz u temperaturnom području od -60 do -50 °C i talište u temperaturnom području od 55-95 °C. Najveći udio kristalne faze ima PEO molekulske mase 100 000 i iznosi 70 %, dok ostali PEO-i molekulske mase 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$ imaju od 60 – 65 % kristalne faze. Navedenim metodama istraživanja nisu potvrđene interakcije polimera i nanočestica. Izostanak interakcija PEO-a i kloro f,hib POSS nanočestica najvjerojatnije je posljedica loše dispergiranosti nanočestica u polimernoj matrici. Naime, kod priprave nanokompozita metodom taljenja u statičkim uvjetima može doći do aglomeracije nanočestica te se dobije obični kompozit, a ne nanokompozit.

**Ključne riječi:** poliedarski oligomerni silseskvioksani, poli(etilen-oksid), nanokompozit, diferencijalna pretražna kalorimetrija, FT-IR spektroskopija

**Rad sadrži:** 55 stranica, 59 slika, 6 tablica i 26 referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

**1.** doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik

**2.** doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član

**3.** prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić – član mentor

**Datum obrane:** 10. srpnja 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku** pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

**Undergraduate study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Chemistry and Technology session no. 28 (September 25th 2019)

**Mentor:** Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph. D.

**Tehnical assistance**: Miće Jakić, assistant professor, Ph. D.

# THE INFLUENCE OF THE MOLECULAR WEIGHT OF POLY(ETHYLENE OXIDE) ON THE PROPERTIES OF PEO/chloro f,hib-POSS NANOCOMPOSITES

Klara Magaš, 987

**Abstract:** In this thesis, eight different samples were prepared, the first four represent pure PEO of different molecular weights (100 000, 300 000, $1 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^6$) and the other four represent composites to which 5% nanoparticles of chloro phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEO/chloro f,hib-POSS) were added. Samples were prepared by the melting method in the static conditions and analyzed by differential scanning calorimetry and FT-IR spectroscopy. The aim of this study was to determine the thermal characteristics of PEO/POSS nanocomposites, to investigate the interactions of PEO and POSS and to conclude about the possibilities of modifying the properties of PEO by adding chloro f,hib-POSS in order to reduce the crystal phase of PEO. PEO was found to be a partially crystalline polymer showing glass transition in the temperature range of -60 °C to -50 °C and a melting in the temperature range of 55-95 °C. The largest crystalline phase has a PEO of molecular mass of 100 000 and it is 70% while other PEOs have from 60 to 65% of the crystalline phase. The applied methods did not confirm the interactions between polymers and nanoparticles. The absence of interactions of PEO and chloro f,hib-POSS nanoparticles is most likely due to poor dispersion of nanoparticles in the polymer matrix. During the preparation of nanocomposites by the melting method in static conditions, agglomeration of nanoparticles can occur and the result is regular composite, not a nanocomposite.

**Keywords:** polyhedral oligomeric silsesquioxanes, poly(ethylene oxide), nanocomposit, differential scanning calorimetry, FT-IR spectroscopy

**Thesis contains:** 55 pages, 59 figures, 6 tables and 26 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

**1**. Miće Jakić, Assistant professor, Ph. D. – chair person

**2**. Mario Nikola Mužek, Assistant professor, Ph. D. - member

**3.** Nataša Stipanelov Vrandečić, Full professor, Ph. D. - supervisor

**Defence date:** July 10th 2020

**Printed and electronic (pdf format) version of the thesis deposed** in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića, 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od veljače 2019. do* lipnja 2019. godine.

*Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na prihvaćanju mentorstva, stručnim savjetima i strpljivoj i srdačnoj pomoći u izradi ovog rada.*

*Hvala i svima ostalim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju, a posebno doc. dr. sc. Mići Jakiću te laboranticama Katici Jurić i Aniti Jenjić na strpljenju, pomoći i veseloj radnoj atmosferi tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja, bez njih bi sve bilo puno teže.*

**ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:**

1. Pripraviti nanokompozite poli(etilen-oksida) (PEO) različite molekulske mase dodatkom 5% nanočestica kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (kloro f,hib-POSS) metodom taljenja u statičkim uvjetima.

2. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom odrediti toplinske karakteristike PEO/ kloro f,hib-POSS nanokompozita i udio kristalne faze polimera.

3. Istražiti interakcije PEO-a i kloro f,hib POSS-a infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

4. Zaključiti o utjecaju molekulske mase PEO-a na interakcije polimera i nanočestica.

**SAŽETAK:**

U ovome radu pripravljeno je osam različitih uzoraka od kojih prva četiri predstavljaju čisti PEO različitih molekulskih masa (100 000, 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$), a druga četiri predstavljaju kompozite kojima je dodano 5% nanočestica kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEO/kloro f,hib-POSS). Uzorci su pripremljeni metodom taljenja u statičkim uvjetima te analizirani metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Cilj ovog rada bio je odrediti toplinske karakteristike PEO/POSS nanokompozita, istražiti interakcije PEO-a i POSS-a te zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava PEO-a dodatkom kloro f,hib-POSS u cilju smanjivanja kristalne faze PEO-a. Nađeno je da je PEO djelomično kristalni polimer koji pokazuje staklasti prijelaz u temperaturnom području od -60 do -50 °C i talište u temperaturnom području od 55-95°C. Najveći udio kristalne faze ima PEO molekulske mase 100 000 i iznosi 70%, dok ostali PEO-i molekulske mase 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$ imaju od 60 – 65% kristalne faze. Navedenim metodama istraživanja nisu potvrđene interakcije polimera i nanočestica. Izostanak interakcija PEO-a i kloro f,hib POSS nanočestica najvjerojatnije je posljedica loše dispergiranosti nanočestica u polimernoj matrici. Naime, kod priprave nanokompozita metodom taljenja u statičkim uvjetima može doći do aglomeracije nanočestica te se dobije obični kompozit, a ne nanokompozit.

***KLJUČNE RIJEČI:*** poliedarski oligomerni silseskvioksani, poli(etilen-oksid), nanokompozit, diferencijalna pretražna kalorimetrija, FT-IR spektroskopija

**SUMMARY:**

In this thesis, eight different samples were prepared, the first four represent pure PEO of different molecular weights (100 000, 300 000, $1 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^6$) and the other four represent composites to which 5% nanoparticles of chloro phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEO/chloro f,hib-POSS) were added. Samples were prepared by the melting method in the static conditions and analyzed by differential scanning calorimetry and FT-IR spectroscopy. The aim of this study was to determine the thermal characteristics of PEO/POSS nanocomposites, to investigate the interactions of PEO and POSS and to conclude about the possibilities of modifying the properties of PEO by adding chloro f,hib-POSS in order to reduce the crystal phase of PEO. PEO was found to be a partially crystalline polymer showing glass transition in the temperature range of -60 °C to -50 °C and a melting in the temperature range of 55-95 °C. The largest crystalline phase has a PEO of molecular mass of 100 000 and it is 70% while other PEOs have from 60 to 65% of the crystalline phase. The applied methods did not confirm the interactions between polymers and nanoparticles. The absence of interactions of PEO and chloro f,hib-POSS nanoparticles is most likely due to poor dispersion of nanoparticles in the polymer matrix. During the preparation of nanocomposites by the melting method in static conditions, agglomeration of nanoparticles can occur and the result is regular composite, not a nanocomposite.

***KEY WORDS:*** polyhedral oligomeric silsesquioxanes, poly(ethylene oxide), nanocomposit, differential scanning calorimetry, FT-IR spectroscopy

# Sadržaj

UVOD ..... 1
1. OPĆI DIO ..... 2
1.1. POLIMERI ..... 2
1.1.1. Podjela polimera ..... 3
1.1.2. Primjena polimera ..... 5
1.2. Poli(etilen-oksid) ..... 6
1.3. Polimerni nanokompoziti ..... 8
1.3.1. Priprava polimernih nanokompozita ..... 9
1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani ..... 10
1.4.1. Priprema POSS nanokompozita ..... 11
1.4.2. Primjena POSS nanokompozita ..... 12
1.5. Fazna stanja polimera ..... 13
1.5.1. Fazni prijelazi polimera ..... 14
1.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 17
1.6.1. Određivanje stakliša diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ..... 19
1.6.2. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ..... 19
1.7. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... 21
2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 25
2.1. Materijali ..... 25
2.2. Priprema uzoraka ..... 25
2.3. Metode rada i aparatura ..... 27
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 27
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom ..... 28
3. REZULTATI ..... 29
3.1. Toplinske karakteristike PEO-a i PEO/kloro f, hib-POSS nanokompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ..... 29
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... 45
4. RASPRAVA ..... 50
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 50
4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom ..... 51
5. ZAKLJUČAK ..... 53
6. LITERATURA ..... 54

# UVOD

Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti i relativno niskoj cijeni poli(etilen-oksid) (PEO) nalazi široku primjenu u različitim područjima industrije, od proizvodnje ambalaže do proizvodnje lijekova s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari.[1] Kristalan je, vodotopljiv, biorazgradljiv i vodljiv polimer te se istražuje mogućnost njegove primjene kao polimernog elektrolita za baterije. Polimerni elektroliti su čvrsti ionski vodiči sastavljeni od polimera i u njemu „otopljene" anorganske soli, najčešće litijeve. Prednosti litij-ionskih polimernih baterija u odnosu na konvencionalne litij-ionske baterije su poboljšana mogućnost oblikovanja te poboljšana sigurnost i stabilnost. Mehanička stabilnost poli(etilen-oksida) pri sobnoj temperaturi definirana je njegovom kristalnom prirodom. Međutim, polimerna kristalna faza predstavlja prepreku gibanju elektrona, te je posljedica toga loša vodljivost poli(etilen-oksida) pri temperaturama nižim od temperature njegovog tališta. Dakle, vodljivost mu se poboljšava smanjenjem udjela kristalne faze, što je moguće postići dodatkom nanočestica poliedarskih oligomernih silseskvioksana (POSS) u njegovu matricu, odnosno pripravom PEO nanokompozita.[2] Poli(etilen-oksid) se proizvodi u širokom rasponu molekulskih masa te je cilj ovog završnog rada ispitati utječe li molekulska masa polimera na strukturu i toplinska svojstva PEO-a modificiranog nanočesticama POSS-a.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. POLIMERI

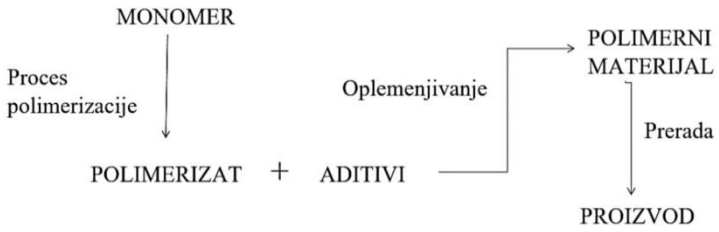
Polimeri su tvari građene od makromolekula u kojima je velik broj atoma organiziran tako da su one sastavljene od velikog broja strukturnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se ponavljanje jedinice ili meri. Oni ne mogu postojati u plinovitom stanju jer se pri višim temperaturama razgrađuju. Dakle, mogu postojati isključivo u čvrstom i kapljevitom agregatnom stanju što ih čini kondenziranim sustavom makromolekula. Naziv polimer grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, poli (grč. πολγ) mnogo i meros (grč. μερος) dio, a prvi put ga je uporabio švedski kemičar J.J. Berzelius još 1883. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase. Zato se u polimernim sustavima uvijek nalaze prosječne vrijednosti molekulskih masa pa se govori o prosječnom stupnju polimerizacije. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, $\overline{DP}$ (eng. *degree of polymerization*), pa njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice ($M_0$) tvori molekulsku masu polimera ($M_n$), što je prikazano jednadžbom:

$$\overline{M_n} = \overline{DP} \times M_0 \qquad (1)$$

Ovo svojstvo makromolekulskih sustava naziva se neuniformnost ili polidisperznost i posljedica je statističke prirode tijeka ukupne reakcije polimerizacije. Određivanje vrijednosti molekulskih masa polimera i njene raspodjele od velike je praktične važnosti jer većina fizičkih, kemijskih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima.[1]

Polimeri se dobivaju sintetskim metodama procesima polimerizacije i, u manjem opsegu, modifikacijama prirodnih makromolekulskih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekulski spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere, tvari vrlo velikih molekulskih masa i dimenzija. Rezultat polimerizacije je polimerizat, koji može biti u obliku praha, otopine, disperzije (suspenzije ili emulzije) ili taljevine, a sastoji se od polimera (makromolekula) i procesnih dodataka. Često ga nije moguće izravno prerađivati zbog loših svojstava pa se

njegova svojstva mijenjaju raznim niskomolekulskim dodacima (punila, ojačala, omekšavala itd.), odnosno kemijskim i fizikalnim postupcima.




**Slika 1.** Shema dobivanja sintetskih polimernih materijala[3]

## 1.1.1. Podjela polimera

Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne i sintetske, a po kemijskom sastavu na organske i anorganske. U prirodne polimere ubrajaju se celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri. Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi, prije svega bjelančevine, nukleinske kiseline, posebni polisaharidi, a zatim hormoni, fermenti i slično.[1]

Sirovine za dobivanje sintetskih polimernih materijala su nafta, prirodni plin ili ugljen.
S obzirom na ponašanje pri visokim temperaturama sintetski polimeri, tj. poliplasti se dijele u tri skupine:
-plastomeri
- elastomeri
-duromeri
-elastoplastomeri koji čine posebnu skupinu.[4]
Plastomeri ili termoplasti (slika 2a) su tvari koje zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu. Pri tim temperaturama mogu se oblikovati i hlađenjem zadržavaju taj oblik. Mogu biti amorfni ili kristalni, linearne ili razgranate strukture.[5]

Elastomeri, tj. guma (slika 2b) su amorfne polimerne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju (staklište im je puno niže od temperature primjene) te imaju svojstvo elastične deformacije. Djelomično su umreženi.[5]



a)



b)

**Slika 2.** a) Plastične boce – plastomerni materijal[6]
b) Zaštitne rukavice – elastomerni materijal[7]

Duromeri (slika 3) su netaljive i netopljive polimerne tvari trodimenzionalne, umrežene strukture koja nastaje tijekom prerade. Pri dovoljno visokim temperaturama razgrađuju se zbog kidanja primarnih kemijskih veza. Amorfni su.[5]



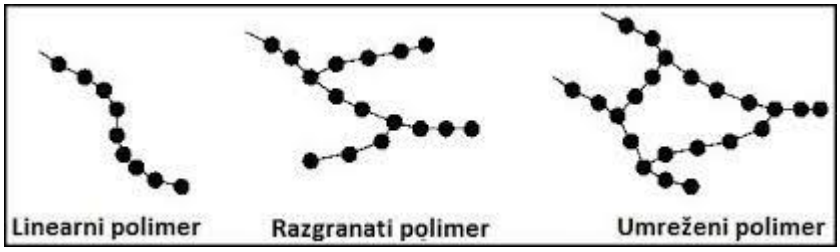
**Slika 3.** Ručka od posuđa – duromerni materijal[8]

Elastoplastomeri ili termoplastični elastomeri (slika 4) su tvari koje se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera što omogućava njihovu preradu i doradu.[5]




**Slika 4.** Skijaške cipele – elastoplastomerni poliuretan[9]

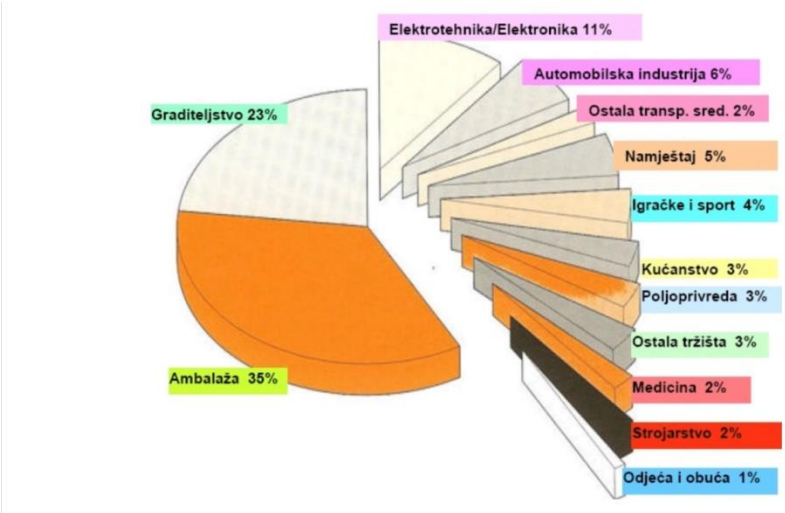
S obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica oni mogu biti homopolimeri (molekula polimera sadrži istovrsne ponavljane jedinice) i kopolimeri (molekula polimera sadrži dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica), a prema obliku makromolekule razlikuju se linearni, razgranati i umreženi polimeri.[4] (slika 5)




**Slika 5.** Podjela polimera prema obliku makromolekule[10]

## 1.1.2. Primjena polimera

Razumijevanje prave prirode i važnosti polimera došlo je s razvojem plastike, materijala napravljenog zahvaljujući ljudskoj kreativnosti i genijalnosti. U istim područjima primjene polimerni materijali pokazuju bolja svojstva u usporedbi s uobičajenim materijalima što ih čini jednom od najčešćih tema današnjih istraživanja.




**Slika 6.** Najvažnija područja primjene polimernih materijala[11]

Kao što je vidljivo na slici 6, može se zaključiti da najveći dio potrošnje zauzima proizvodnja ambalaže  kao što su folije, boce, pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda i slično. No, polimeri svoju primjenu nalaze i u građevinarstvu (vrata, prozori, krovovi), u elektroindustriji (električki i elektronički uređaju), u automobilskoj

industriji (odbojnici, armaturne ploče), za izradu namještaja, kućanskih aparata i ostalih proizvoda koji svakodnevno olakšavaju život čovjeka.

Zbog ovako široke primjene dolazi do problema zbrinjavanja rabljene plastike stoga recikliranje (oporaba) materijala predstavlja važan segment u industriji polimernih materijala. Na taj se način neke vrste sortiranog i razmjerno čistog plastomernog otpada mogu izravno preraditi u gotove proizvode ili se toplinskom obradom i razgradnjom regenerirati u polazne sirovine.

Danas se proizvodi više od 50 temeljnih vrsta polimernih materijala, a glavninu (gotovo 80%) čine njih pet: različiti tipovi polietilena (32%), polipropilen (20%), poli(vinil-klorid) (16,5%), polistiren i poli(etilen-tereftalat).

## 1.2. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je najjednostavniji polieter. Nastaje lančanom polimerizacijom etilen-oksida, monomera koji je epoksidni prsten. U prisutnosti katalizatora, monomer tvori lanac s ponavljanom jedinicom $–CH_2-CH_2-O-$ .

Poli(etilen-glikol) (PEG) je vrlo sličan PEO-u, a u literaturi se oba polimera pojavljuju pod nazivom poli(oksi-etilen) (POE), kao i pod različitim trgovačkim nazivima (Carbowax, Polyox). Međutim, opće je prihvaćeno da se naziv PEO koristi za polimere čija je molekulska masa veća od 20 000 $gmol^{-1}$, a naziv PEG za oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 $gmol^{-1}$. Osim razlike u molekulskoj masi, PEG i PEO imaju različite krajnje skupine; PEG ima –OH, a PEO $–CH_3$ krajnju skupinu.[12] PEO je sastavni dio mnogih farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda gdje se navodi kao poli(etilen-glikol) (PEG).

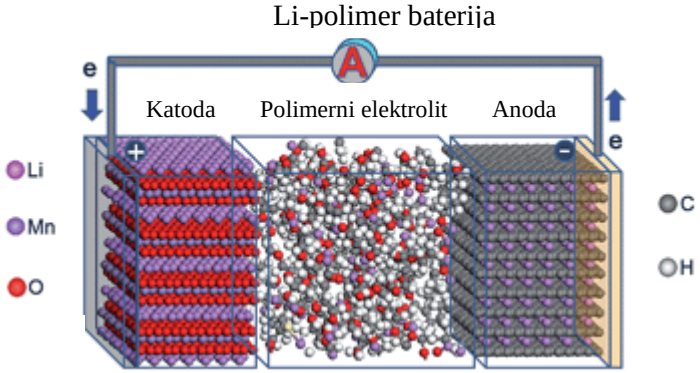
PEO je djelomično kristalan polimer komercijalno dostupan u širokom rasponu molekulskih masa (20 000 – 8 000 000). Zahvaljujući biorazgradivosti, biokompatibilnosti i vodotopljivosti, PEO je ekološki prihvatljiv materijal velikog industrijskog značaja koji ima primjenu u raznim granama industrije. Komponenta je

ambalažnih materijala. U kućanstvu, industriji i poljoprivredi su PEO folije idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal (slika 7).[13]




**Slika 7.** PEO folija – ambalaža za tekuće deterdžente[14]

U medicini i farmaceutskoj industriji se provode istraživanja u svrhu njegove primjene za korištenje lijekova s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente. Posljednjih nekoliko godina sve više truda i financijskih sredstava se ulaže u istraživanje čvrstih polimernih elektrolita za korištenje krutih baterija (Li-ionske). Upravo se PEO pokazao kao jedan od najpogodnijih jer pokazuje svojstva vodljivosti pa se koristi kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija. Polimerna baterija se formira u obliku sendvič strukture, tako da je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode (slika 8).[15]



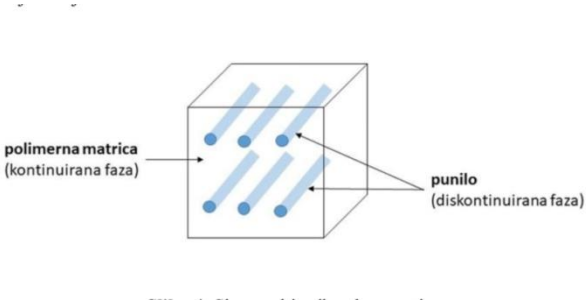

**Slika 8.** Li-polimer baterije[16]

Nedostatak primjene PEO kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o djelomično kristalnom polimeru relativno niskog tališta, a pri sobnoj temperaturi mu vodljivost iznosi manje od 10 $Scm^{-1}$. Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama višim od temperature tališta, kao i dodatkom PEG-a, koji kao omekšavalo smanjuje udio kristalne faze i time povećava vodljivost.

## 1.3. Polimerni nanokompoziti

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije (<100 nm). Dakle, to je potpuno novi materijal kojem komponente, odnosno strukture daju posebna svojstva koja ne posjeduju klasični (mikro) kompoziti ili komponente zasebno. Pod polimernim nanokompozitima podrazumijevaju se tvorevine kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici (slika 9). Tipična nanopunila/ojačavala uključuju: slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom kao što su npr. alumino-silikati), vlaknasta ojačavala (ugljikove nanocjevčice i nanovlakna) i nanočestice (čađa, čestice nanometarskih dimenzija, poliedarski silseskvioksani itd.). Primarni cilj koji je teško doseći u pripravi nanokompozita je homogena i termodinamički stabilna disperzija punila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo.

Termodinamika miješanja polimera i nanopunila može se opisati bilancom entropijskih i entalpijskih faktora koji određuju hoće li se punilo dobro raspršiti u polimeru. Povoljna termodinamika miješanja ključna je za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama te je stoga teško za očekivati da će isključivo mehanički postupci miješanja biti djelotvorni za njihovo raspršenje. Dobra rapršenost nanočestica u matrici rezultira pravim nanokompozitom pri relativno niskim koncentracijama punila. Bez dobrog raspršenja ni nanometarska geometrija punila ni njihova ultravelika površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita.[17]




**Slika 9.** Shematski prikaz kompozita

Najčešća priprava nanokompozita je umiješavanjem, iako ovaj način pripreme pokazuje određene nedostatke. Otežano je postizanje dobre dispergiranosti i raspodijeljenosti zbog stvaranja aglomerata koje je teško razdvojiti pa je najčešći rezultat priprave nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica. Na taj način se ne poboljšavaju svojstva kompozita već nastaju kritična mjesta na kojima se inicira popuštanje i smanjuje se učinkovitost kojom se naprezanje prenosi kroz sustav. U svrhu sprječavanja aglomeracija najčešće se koriste silani tako da se površina nanočestica modificira agensima za spajanje (organsko-anorganske molekule) koji pospješuju adheziju na međupovršini nanočestice i matrice. Prednosti nanokompozita u odnosu na tradicionalne kompozite su poboljšana mehanička svojstva (rastezna čvrstoća, krutost, žilavost), nepropusnost na plinove, toplinska provodnost zbog čega svakim danom nalaze nove primjene koje omogućuju razvoj novih tehnologija i društva u cjelini. Međutim, da bi nanotehnika napredovala potrebno je ulaganje u instrumente, opremu, metode, ali i obrazovanje stručnog i kvalificiranog osoblja.

### 1.3.1. Priprava polimernih nanokompozita

Trenutno postoje tri glavne skupine postupaka priprave polimernih nanokompozita, ovisno o polaznim materijalima i postupcima prerade.

Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine

Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine predstavlja postupak u kojem se slojeviti silikat upotrebom otapala odvaja u pojedinačne slojeve. Ova metoda zahtijeva topljivost polimera ili pretpolimera u otapalu te da slojeviti silikat bubri u otapalu. Postupak se odvija u dva stupnja; prvi korak je miješanje nabubrenog punila s otopinom polimera uslijed čega polimerne molekule ulaze između slojeva silikata i istiskuju molekule otapala. Završni korak je uklanjanje otapala, najčešće isparavanjem čime se zadržava interkalirana struktura nanokompozita. Nedostatak postupka je korištenje velikih količina organskih otapala što je ekonomski i ekološki neprihvatljivo.[17]

Polimerizacija *in situ*

Polimerizacija *in situ* je prvi put uspješno ostvarena za sintezu nanokompozita na temelju poliamida, a poslije je primijenjena i na ostale plastomere. Tijekom postupka slojeviti silikat bubri u kapljevitom monomeru ili otopini monomera. Slijedi

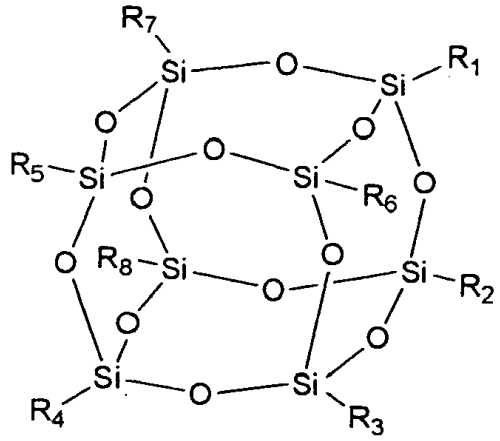
polimerizacija monomera koja se može inicirati toplinom, radijacijom ili inicijatorima, a nastaju dugolančani polimeri. Ova metoda je uobičajen postupak za dobivanje duromernih nanokompozita, međutim njezin nedostatak je potrebno korištenje polimerizacijskih reaktora.[17]

Interkalacija iz taljevine

Ovo je postupak kojim su priređeni mnogi nanokompoziti, a uključuje mehaničko miješanje polimera s odgovarajuće modificiranim punilom te nakon toga temperiranje sustava, u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje iznad temperature mekšanja polimera. Prednost postupka je što se ne rabe otapala i što su kompatibilni s postojećim tradicionalnim industrijskim postupcima prerade polimera (ekstrudiranje, prešanje).[17]

## 1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani

Poliedarski oligomerni silseskvioksani, POSS naziv je za skupinu nanočestica s općom formulom $(R\text{-}Si\text{-}O_{1.5})_n$ gdje R predstavlja atom vodika ili organsku funkcijsku skupinu kao što su alkili, alkenili, akrilati, hidroksidi ili epoksidi. Struktura POSS-a može se opisati kao anorganska rešetka, sastavljena od atoma silicija i kisika, na čije su vrhove kovalentnim vezama vezane organske funkcijske skupine koje mogu biti polarne ili nepolarne. S obzirom na karakteristike organskih skupina POSS dijele se na: molekularni POSS (organske skupine nisu reaktivne), monofunkcionalni POSS (jedna organska skupina je reaktivna) i višefunkcionalni POSS (više ili sve organske skupine su reaktivne).[18] Poliedarski oligomerni silseskvioksani mogu se opisati kao najmanje hibridne silikatne čestice koje se sastoje od anorganske jezgre okružene organskim polimerima ili funkcijskim skupinama. Opća formula POSS-a je $R_n(SiO_{1.5})_n$, gdje je n = 6, 8, 10 ili 12 i omjer silicija i kisika je 1:1,5. Najviše su istraživani POSS-ovi u kojima je n = 8. Slika 10 prikazuje hibridnu nanostrukturu POSS-a koji se sastoji od rešetke vezanih atoma Si-O-Si koja osigurava dobru toplinsku i kemijsku otpornost ovih spojeva. Osam vanjskih organskih grana, bilo da su organske skupine ili polimeri, osiguravaju dobru topljivost ili mješljivost s organskom matricom. Neka istraživanja pokazuju da POSS čestice asimetrične strukture pokazuju još bolju topljivost u organskim otapalima i polimernim matricama u odnosu na one koji imaju simetričnu strukturu. Svojstva POSS čestica mogu se modificirati izborom različitih reaktivnih funkcijskih skupina koje se vezuju na vrhove anorganske rešetke.[18]




**Slika 10.** Shematski prikaz molekulske strukture POSS-a[18]

## 1.4.1. Priprema POSS nanokompozita

Svojstva polimernih kompozita koji sadrže poliedarske oligomerne silseskvioksane ovise o uspješnoj ugradnji POSS čestica u polimerne matrice. Prihvaćena su dva pristupa za ugradnju čestica POSS-a u polimerne matrice: kemijsko umrežavanje i fizičko miješanje. U prvom pristupu, POSS nanočestice se vežu na polimer kovalentnim vezama. U drugom pristupu, POSS nanočestice fizički se miješaju s polimerom miješanjem taline ili postupcima lijevanja iz otapala. Uspjeh fizičkog miješanja ovisi o kompatibilnosti POSS čestica s polimerima. Na interakciju između nanočestica i polimera uvelike utječu ligandi, koji su pričvršćeni na nanočestice i kao takvi imaju značajnu ulogu u utjecaju na ponašanje čestica i prostornu raspodjelu.

Površinska funkcionalizacija nanočestica može se postići vezanjem malih funkcijskih molekula i polimera kovalentnim vezama ili fizikalnom adsorpcijom. Nekoliko je ključnih izazova u pripremi polimer-nanokompozita koji sadrže POSS, od kojih neki uključuju dugotrajno ravnotežno vrijeme, nakupljanje nanočestica i skupu proizvodnju. Kontrola nanostrukture i položaja nanočestica u polimernim nanokompozitima ostaju otvoreni izazovi.[18]

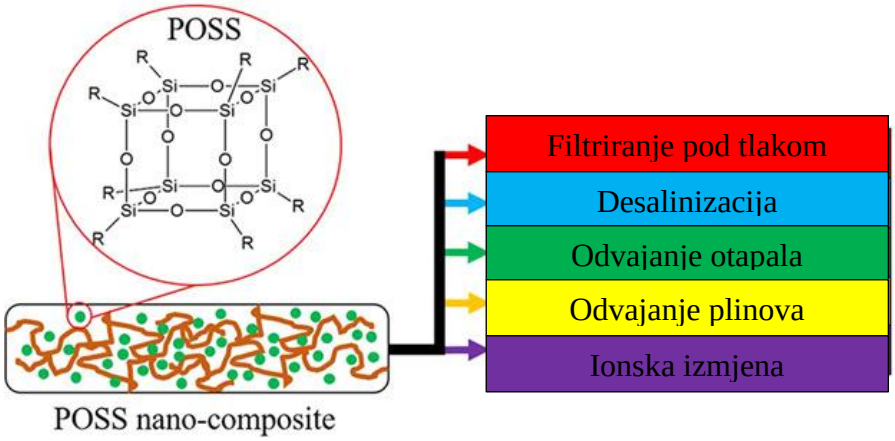
## 1.4.2. Primjena POSS nanokompozita

Dispergiranjem nanočestica POSS-a u polimernu matricu povećava se čvrstoća, modul i krutost materijala. Istodobno smanjuje se zapaljivost, količina topline koja se razvija pri gorenju i viskoznost polimerne taljevine, a gustoća i duktilnost materijala se ne mijenjaju. Ta poboljšana svojstva omogućuju širi spektar primjene ovih nanokompozita, npr. kao matrica za lijekove s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, polimerni elektrolit.[18]

U biomedicini čestice POSS-a pronalaze primjenu zahvaljujući svojoj biokompatibilnosti, citokompatibilnosti, netoksičnosti i lakoj ugradnji. Stoga se nastoji proširiti primjena POSS nanokompozita za biomedicinsku primjenu kao i njihovu primjenu u dijagnostici tumora jer karakteristike nanočestica POSS-a omogućuju kvalitativno i kvantitativno *in vitro* otkrivanje tumorskih stanica.[19]

Posljednjih nekoliko godina napreduje istraživanje i razvoj litij-ionskih baterija (LIB). Kao polimerna matrica koristi se PEO jer se fleksibilni etilen-oksid (EO) segmenti u amorfnoj fazi mogu kretati i omogućuju prolaz litijevih iona. Niska vodljivost kao posljedica kristalizacije pri temperaturama nižim od 65°C je uzrok slabe i gotovo nikakve primjene dosadašnjih PEO elektrolita. Istraživanja su pokazala da dodatak POSS-a poboljšava mehanička svojstva PEO-a i povećava ionsku vodljivost. Veći volumen slobodnog prostora omogućuje pokretljivost EO segmenata i čini POSS učinkovitim nanopunilom.[18]

Nanočestice poliedarskih oligomernih silseskvioksana proučavaju se kao punilo za oblikovanje nanokompozitnih membrana specifičnih svojstava. Struktura POSS-a koju čini Si-O rešetka (anorganski dio) na čije se uglove mogu vezati različite funkcijske skupine (organski dio) omogućava kompatibilnost različitih materijala unutra kompozita i modifikaciju svojstava ovisno o specifičnoj primjeni. Tako se mogu oblikovati membrane koje omogućavaju filtriranje pod tlakom, desalinizaciju, odvajanje otapala, odvajanje plina te ionsku izmjenu (slika 11).[20]




**Slika 11.** Nanokompozitne membrane[20]

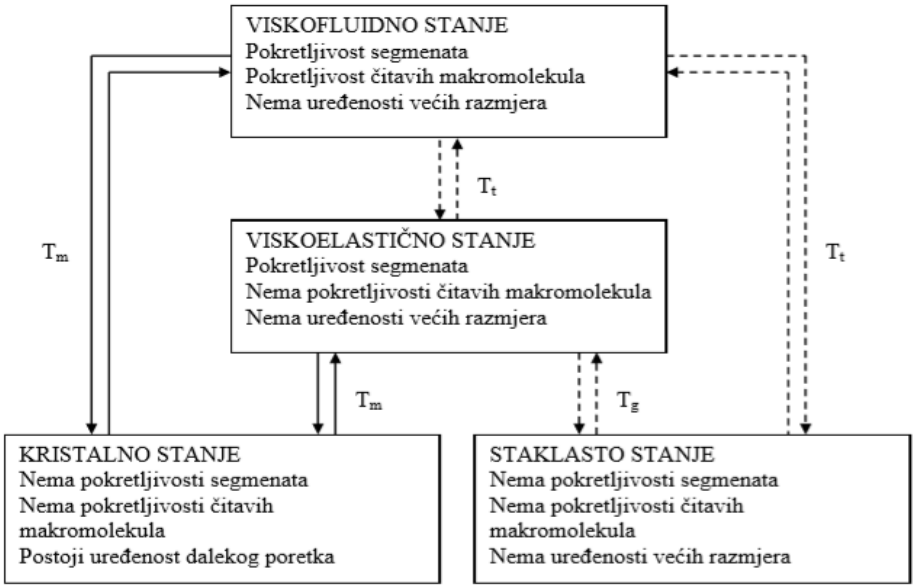
Također, prednost ovih nanokompozita je što su nehlapljivi, bez mirisa i ekološki prihvatljivi. Njihova sinteza je jednostavna što ih čini komercijalno dostupnima.

## 1.5. Fazna stanja polimera

Agregatna (fazna) stanja tvari općenito su čvrsto, kapljevito, plinovito stanje i plazma. Međutim, makromolekulske sustave nije moguće potpuno opisati navedenim stanjima. Polimeri u čvrstom stanju su djelomično kristalni ili potpuno amorfni, u kapljevitom stanju su vrlo viskozne kapljevine, a u plinovito stanje ne prelaze, već se pri višim temperaturama razgrađuju. Stoga se polimerni materijali opisuju s nekoliko fizikalnih stanja koja su posljedica gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula zbog djelovanja topline.

Ovisno o temperaturi razlikuju se četiri moguća fizikalna stanja polimera (jedno kristalno i tri amorfna):

- kristalno – uređena struktura bez pokretljivosti makromolekula kao ni njihovih segmenata
- staklasto – makromolekule su u statističkoj konformaciji, postoje samo vibracijska gibanja, dolazi do promjene kutova i veza
- gumasto (viskoelastično) – postoje gibanja segmenata makromolekula – elastična deformacija
- kapljasto (viskofluidno) – velika gibljivost čitavih makromolekula – plastična deformacija.[5]




**Slika 12.** Značajke fizikalnih stanja polimera[4]

## 1.5.1. Fazni prijelazi polimera

Prijelazi između faznih stanja ne zbivaju se pri nekoj određenoj temperaturi, nego u prijelaznim temperaturnim područjima širine 20-30 °C, a kod slabo pokretljivih makromolekula širina prijelaznog područja može biti i stotinjak stupnjeva. No ipak, dogovorno se svaki prijelaz karakterizira jednom temperaturom:

- prijelaz iz kristalnog u viskofluidno stanje – talište ($T_m$)
- prijelaz iz staklastog u gumasto stanje - staklište ($T_g$)
- prijelaz iz gumastog u viskofluidno stanje - tecište ($T_t$)

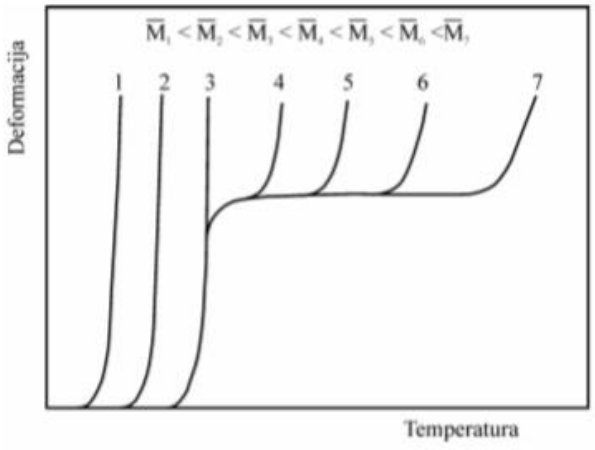
Prijelazne temperature temeljne su značajke polimera i odraz njihove strukture koja je usko povezana s njihovim svojstvima.[4]

**Staklište**

Staklasti prijelaz javlja se u amorfnim područjima plastomera i u elastomerima. Ispod temperature staklišta materijal je tvrd i krt, a pri temperaturama iznad temperature staklišta materijal je fleksibilan zahvaljujući brzim rotacijama segmenata u amorfnim područjima (elastomeri- gumasti- gotovo svi segmenti mogu rotirati). Staklište polimera ovisi o više čimbenika, a među važnijima je struktura ponavljane jedinice pa je tako $T_g$ poli(etilen-oksida) oko -56 °C.[21]

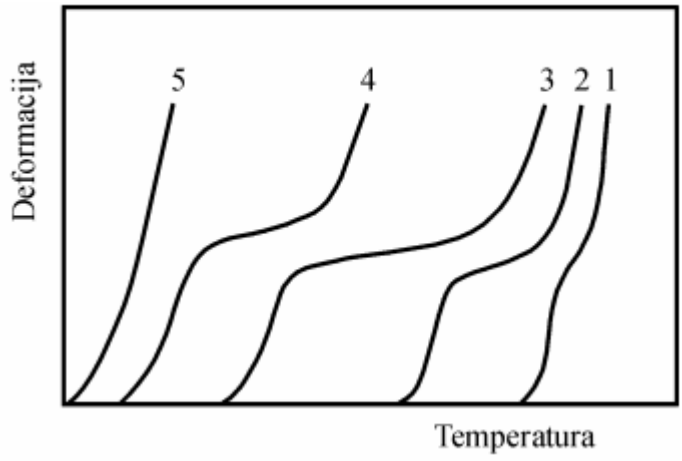
Ostali čimbenici o kojima ovisi staklište polimera:

- slobodni obujam – obujam praznina u obujmu polimerne mase, tj. razlika obujma kojeg zauzima polimerna masa i obujma što ga teorijski zauzimaju same molekule; što je veći slobodni obujam niže su vrijednosti temperatura staklišta
- veličina međumolekulskih sila – veće međumolekulske privlačne sile kod polimera zahtijevaju više toplinske energije za gibanje segmenata pa temperature staklišta imaju višu vrijednost
- kristalnost – povećanjem molekulskih gibanja kristalita raste temperatura staklišta; kristalasti polimeri sadrže amorfna područja pa pokazuju kristalište
- taktnost – utjecaj taktnosti na staklište može imati velik utjecaj; ataktni polimeri su amorfni, uz nekoliko iznimaka
- kemijska struktura supstituenata – čimbenici koji sprječavaju rotaciju oko veza u osnovnom lancu povećavaju staklište
- molekulska masa – kao i većina ostalih svojstava i staklište ovisi o molekulskoj masi; što je manja molekulska masa, lakša je rotacija segmenata a samim time i niži $T_g$ (slika 13)
- granata struktura makromolekula – povećanjem stupnja granatosti raste i $T_g$ zbog ometanja rotacije segmenata u blizini C atoma na kojima su vezane bočne grane[4]




**Slika 13.** Utjecaj molekulske mase na deformacijska stanja polimera[4]

Staklište polimera snižava se dodatkom nepolimernih kapljevina (*omekšavala* ili *plastifikatora*) koja se u praksi dodaju krutoj plastici.




**Slika 14.** Utjecaj omekšavala na termomehaničku krivulju krutog plastomera: 1-plastomer bez omekšavala; 2, 3, 4, 5 - količina omekšavala povećava se povećanjem broja krivulje [4]

Na slici 14 prikazano je snižavanje temperature staklišta omekšavanjem. Krivulja 1 prikazuje plastomer bez omekšavala, ostale krivulje plastomer kod kojeg se količina omekšavala povećava povećanjem broja krivulje. Vidljivo je da efekt ovisi o dodanoj količini omekšavala. Termomehanička krivulja poprima oblik karakterističan za niskomolekulsku tvar (krivulja 5). Dakle, omekšavanjem se povećava slobodni obujam, veća je rotacija segmenata i niža je toplinska energija potrebna za promjenu konformacije pa su i vrijednosti staklišta niže.[4]

**Talište**

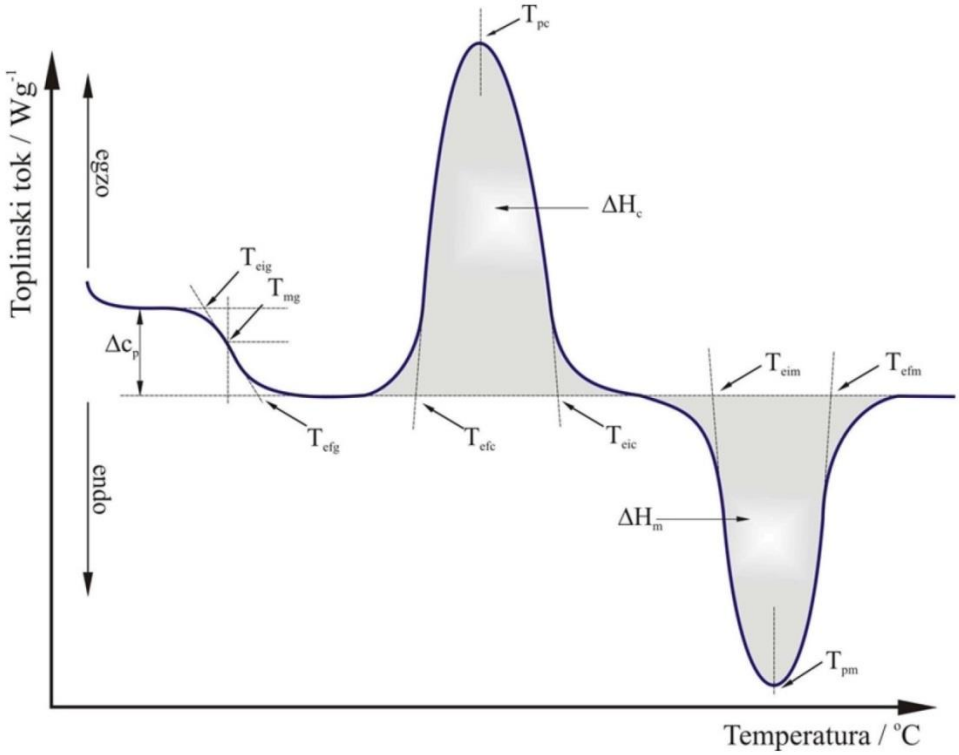
Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a entalpija i entropija ostaju nepromjenjene. Talište polimera se povisuje porastom stupnja kristalnosti. Uzrok tomu jest što talište polimera ovisi o stupnju kristalnosti i veličini kristala, odnosno o svim čimbenicima koji podržavaju orijentaciju i red u polimeru. Za talište vrijede iste zakonitosti kao i za staklište jer se obje veličine povisuju porastom krutosti molekula i definirane su *Boyer – Beamanovim* pravilom koje kaže da struktura jednako utječe na staklište i na talište polimera te da omjer $T_g/T_m$ za sve polimere iznosi 0,5-0,75. Dakle, temeljem tih zakonitosti moguće je predvidjeti mnoga svojstva, uključujući i talište i na taj način sintetizirati polimere željenih svojstava.[4]

## 1.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC je metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. Postoje dvije vrste tipa uređaja: uređaj s kompenzacijom snage i uređaj s toplinskim tokom.

Uređaj s kompenzacijom snage se sastoji od dvije, gotovo identične mjerne ćelije, jedne s držačem ispitka S i druge, s referentnim držačem R. Obje ćelije se zagrijavaju zasebnim grijačima, a njihove temperature se mjere zasebnim senzorima. Mjerenje se zasniva na činjenici da temperatura ispitka i temperatura referentne tvari moraju uvijek biti jednake, ćelije moraju biti u temperaturnoj ravnoteži ($\Delta T = 0$). Uslijed nekog endotermnog ili egzotermnog procesa u ispitivanom uzorku, instrument registrira razliku temperatura, podešava ulazni signal snage i kontinuirano registrira promjenu snage u funkciji trenutne vrijednosti temperature ispitka. Signal diferencijalne snage bilježi se kao funkcija stvarne temperature uzorka i bilježi se kao pik na DSC termogramu. Prednost ove metode je njezina brzina te potreba za minimalnom količinom uzoraka, tek nekoliko miligrama. Diferencijalna pretražna kalorimetrija primjenjuje se za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, $C_p$, promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ($\Delta C_p$), temperatura faznih prijelaza (talište, $T_m$; staklište, $T_g$; kristalište, $T_c$ kao i toplina faznih prijelaza (toplina taljenja, toplina kristalizacije).[4]

Na slici 15 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u ispitku i iz kojeg se izravno mogu očitati temperatura ispitka, toplinski tok u ili iz ispitka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivuji, a površina ispod endotermnog ili egzotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije zbog čega je DSC uređaj kalorimetar.[4]




**Slika 15.** Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti[21]

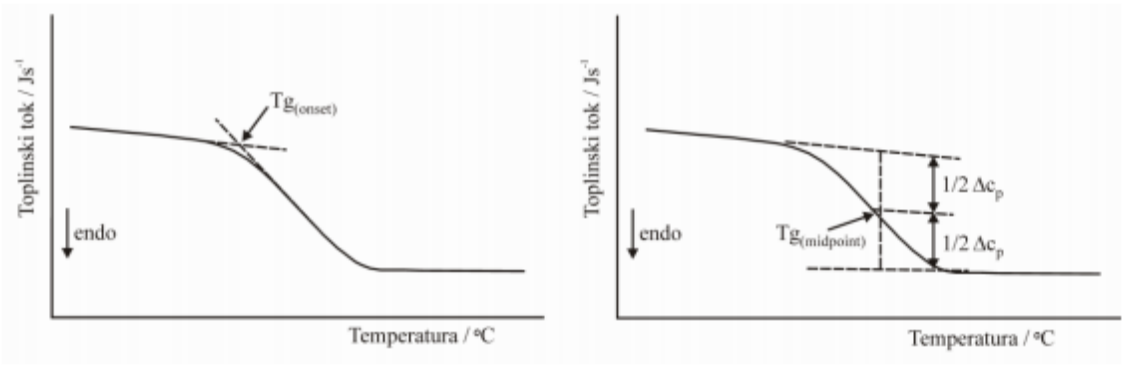
**Tablica 1.** Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2: 2013[22] i HRN EN ISO 11357-3: 2011[23]

| **Značajka** | **Oznaka** |
|---|---|
| **Staklište** | $T_{eig}$ - ekstrapolirana početna temperatura / °C |
| | $T_{mg}$ - midpoint temperatura / °C |
| | $T_{efg}$ - ekstrapolirana konačna temperatura / °C |
| | $\Delta c_p$ - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / Jg$^{-1}$°C$^{-1}$ |
| **Talište** | $T_{eim}$ - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C |
| | $T_{pm}$ - temperatura u minimumu taljenja / °C |
| | $T_{efm}$ - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C |
| | $\Delta H_m$ - toplina taljenja / Jg$^{-1}$ |
| **Kristalište** | $T_{eic}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C |
| | $T_{pc}$ - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C |
| | $T_{efc}$ - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C |
| | $\Delta H_c$- toplina kristalizacije / Jg$^{-1}$ |

### 1.6.1. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

**Staklište ($T_g$)** je temperatura karakteristična za amorfna područja plastomera i elastomera pri kojoj prelaze iz staklastog u gumasto stanje. Staklište je termodinamički prijelaz drugog reda koji se opaža kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Eksperiment se provodi kroz dva uzastopna, programirana zagrijavanja ispitka jer kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Zbog otklanjanja entapijske relaksacije, staklište se određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka. Staklište se očita iz drugog zagrijavanja kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, $\Delta C_p$, jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza ili kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja.

Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer te napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfnih polimera.[4]

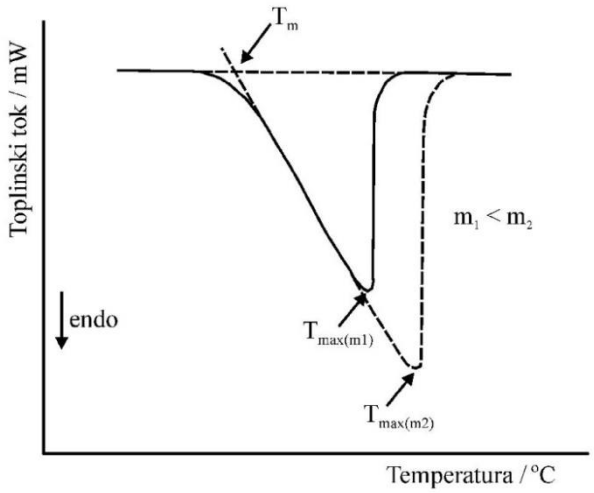



**Slika 16.** Određivanje staklišta iz krivulja dobivenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom[4]

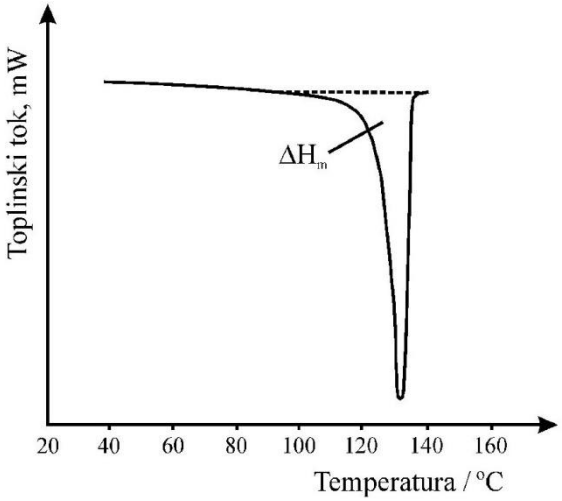
### 1.6.2. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

**Talište ($T_m$)** je fazni prijelaz prvog reda čistih tvari koji je vrlo oštar pa se očitava kao temperatura u maksimumu krivulje taljenja. Krivulja taljenja kristalnih polimera je široka jer uglavnom sadrže i amorfne nadmolekulske strukture, a temperatura maksimuma krivulje raste porastom mase ispitka. Riječ je o faznom prijelazu prvog

reda (izotermno svojstvo, tj. temperatura tvari ne mijenja se tijekom faznog prijelaza) pa se temperatura tališta može očitati kao prva detektirana promjena temperature pri faznom prijelazu, odnosno kao početna temperatura pika.[4] Talište polimera definira se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji (slika 17) i predstavlja prvu temperaturu (onset) pri kojoj dolazi do naglog taljenja kristala. Količina uzorka ima utjecaj na temperaturu maksimuma, stoga se povećanjem mase uzorka, temperatura maksimuma pomiče prema višim vrijednostima (slika 17). Radi usporedbe postupkom normalizacije DSC krivulje se svode na jediničnu masu (1g), tj. dobiju se tzv. normalizirane krivulje. Nakon određivanja vrijednosti tališta može se kvalitativno analizirati mješavina kristalastih polimera i zaključiti je li mješavina mješljiva ili nemješljiva.




**Slika 17.** Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom[4]




**Slika 18.** Prikaz topline taljenja dobivene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom[4]

Površina ispod pika taljenja izravna je mjera topline taljenja, $\Delta H_m$ (slika 18) koja omogućuje izračun stupnja kristalnosti, $\chi$, temeljem izraza:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^o} \quad (2)$$

gdje je $\Delta H_m$ izmjerena entalpija taljenja, $w$ – maseni udio polimera, a $\Delta H_m^o$ entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera. $\Delta H_m^o$ za 100% kristalni PEO iznosi 188,1 $Jg^{-1}$.[24]

## 1.7. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

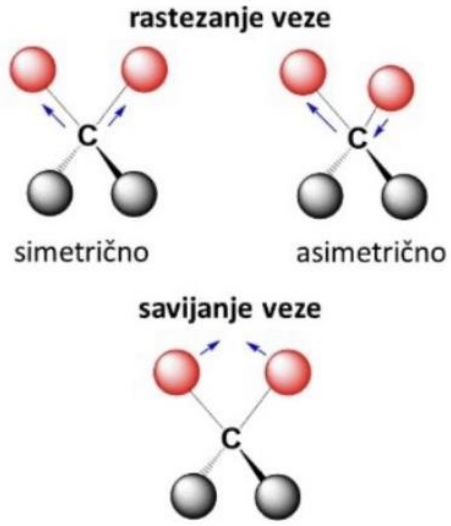
Brojne spektroskopske metode koriste se za određivanje strukture polimera bilježenjem elektromagnetskog zračenja kojeg je uzorak apsorbirao ili propustio pri pojedinim frekvencijama (valnim duljinama) zračenja. Zapisani dijagram je značajka kemijske strukture ispitivani tvari, a naziva se spektar. Infracrvena spektroskopija (IR) najčešće se primjenjuje u svrhu identifikacije nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Mogućnost ispitivanja različitih uzoraka i visoka informacijska vrijednost apsorpcijskih vrpci IR spektara bitne su prednosti ove metode u smislu određivanja kemijske strukture spojeva. IR spektar je karakteristično svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet određene vrpce predstavljaju njegov specifični atom ili atomsku skupinu.[4]
Elektromagnetsko infracrveno (IR) zračenje može se podijeliti u tri područja:

- daleko (4000-0 $cm^{-1}$)
- srednje (4000-400 $cm^{-1}$)
- blisko (14285-4000 $cm^{-1}$)

Za IR spektoskopiju najvažnije je srednje područje jer se u tom području javljaju temeljne molekulske vibracije koje uključuju:

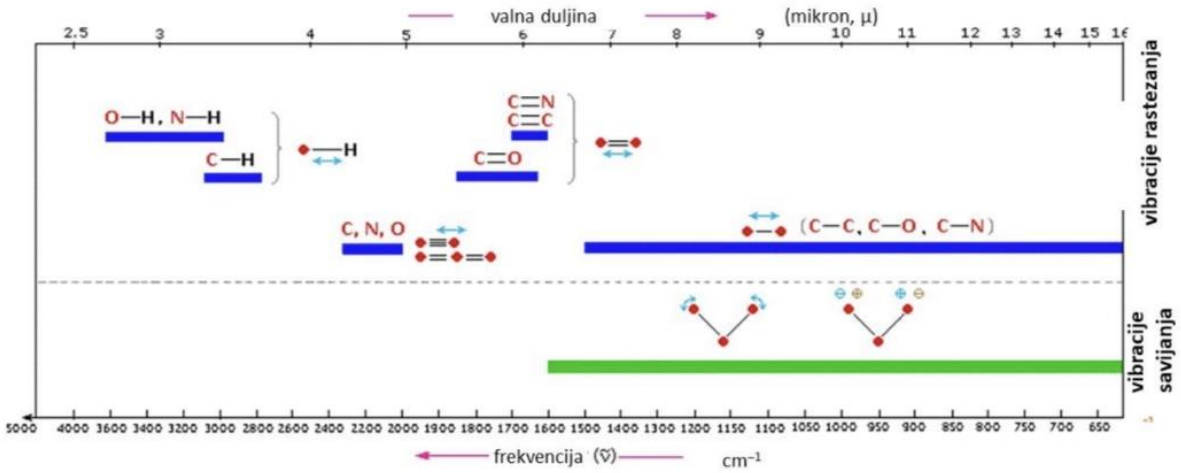
1. Promjenu duljine veze tj. rastezanje veze
   Rastezanje veze može biti simetrično (vibracijom se ne mijenja simetrija molekule) te asimetrično (vibracijom se gubi jedan ili više elemenata simetrije molekule) (slika 19)
2. Promjenu kuta između veza, tj. savijanje veze
   Savijanje veze može biti u ravnini (promjena kuta jedne ili više veza uz približno nepromijenjene međuatomske udaljenosti) i izvan ravnine (često se mijenja više

kutova dok duljina veze ostaje približno nepromijenjena, a mogu se ostvariti i kao torzija veze). Savijanje u ravnini i izvan ravnine može biti simetrično i asimetrično.




**Slika 19.** Molekulske vibracije, rastezanje i savijanje veze

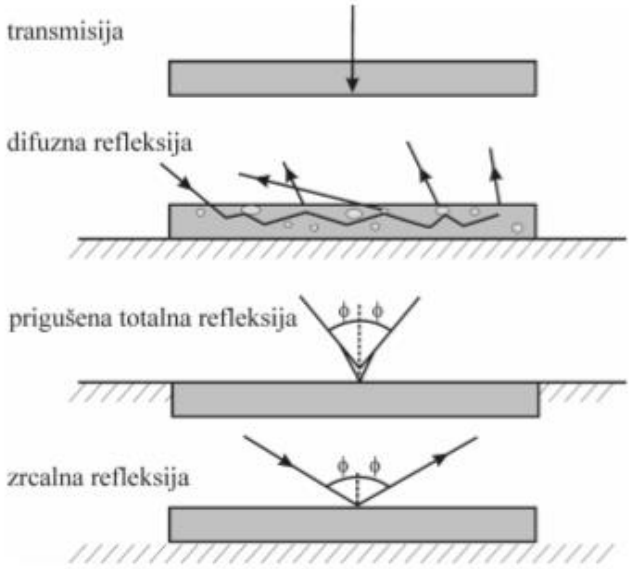
Molekula je u mogućnosti apsorbirati zračenje samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule. Dakle, apsorpcijom će se povećati vibracijska gibanja malog dijela molekule, dok će u ostatku molekule gibanja ostati nepromijenjena. Rezultat apsorbiranog zračenja bit će zabilježen u IR spektru kao apsorpcijska vrpca. Da bi se ostvarilo nastajanje apsorpcijske vrste u IR spektru nužna su dva uvjeta. Prvi uvjet je promjena duljine veze ili kuta između veza, a drugi uvjet je da se apsorpcijom IR zračenja mijenja dipolni moment molekule (što je veća promjena dipolnog momenta bit će veći intenzitet apsorpcijske vrpce).[4]




**Slika 20.** Karakteristična područja vibracija rastezanja i savijanja veze[25]

IR spektroskopija je vrlo česta metoda karakterizacije polimera jer daje informacije o kemijskoj strukturi i mikrostrukturi, tijeku kemijskih reakcija te o postojanju sekundarnih kemijskih veza, a njome se može obaviti kvantitativna analiza polimera i kopolimera. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, kao posebna tehnika IR spektroskopije, omogućuje snimanje spektra u cijelom infracrvenom području (u kratkom vremenu) i rezultira dobivanjem nomograma koji se Fourierovom transformacijom prevede u klasični spektar.

Postoji nekoliko tehnika FT-IR spektroskopije kojom se mogu ispitivati čvrsti i kapljeviti uzorci te plinovi i to tradicionalnom transmisijskom tehnikom ili suvremenim refleksijskim tehnikama kao što su prigušena totalna refleksija, difuzna i zrcalna refleksija (slika 21).




**Slika 21.** IR tehnike za različito pripremljene uzorke[4]

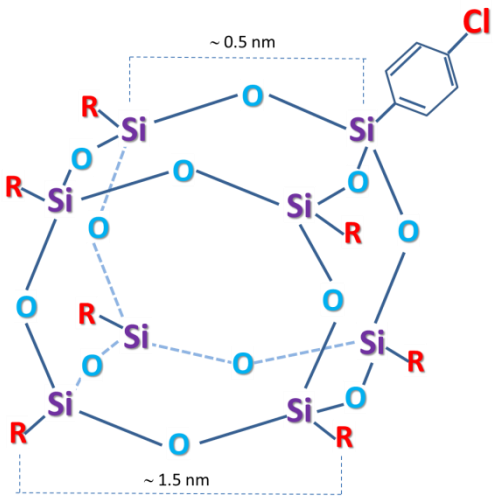
Izbor metode ovisi o agregacijskome stanju uzorka i o njegovim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Ukoliko se koristi tehnika izlijevanja filma iz otopine, ispitivani polimer mora biti topljiv u otapalu koje se mora moći lagano ukloniti. Tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (eng. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) mogu se ispitivati uzorci u obliku praha, gela, paste, ali i tekući i kruti, bez prethodne pripreme.[4]

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. Materijali

U ovome radu za pripravu nanokompozita poli(etilen-oksid)/kloro fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/kloro f,hib-POSS) upotrijebljeni su:

- Polimer: poli(etilen-oksid) različite molekulske mase (100 000, 300 000, $1x10^6$, $5x10^6$), proizvođača Sigma Aldrich, USA
- Nanočestice: kloro fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (kloro f,hib-POSS) sintetiziran u Zavodu za građevinarstvo i arhitekturu Sveučilišta u Kataniji (Italija)




**Slika 22.** Struktura kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana[2]

## 2.2. Priprema uzoraka

U ovome radu pripremljeno je osam različitih uzoraka. Prva četiri uzorka predstavljaju čisti PEO različitih molekulskih masa $M_m$= 100 000 (PEO 1), 300 000 (PEO 3), $1x10^6$ (PEO 10) i $5x10^6$ (PEO 50). Odvagano je 600 mg PEO-a odgovarajuće molekulske mase i oblikovano u pastile u hidrauličkoj preši u trajanju od jedne minute pod opterećenjem od 50 $Nmm^{-2}$. Isprešane pastile stavljene su na zasebna stakalca i taljene u vakuum sušioniku tijekom 8 sati pri temperaturi 90 °C. Ostala četiri uzorka predstavljaju PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozite pripremljene na način da je za

svaki uzorak odvagano 570 mg PEO odgovarajuće molekulske mase i 30 mg kloro fenil hib-POSS-a . Prahovi su homogenizirani u ahatnom tarioniku u trajanju od 5 minuta, nakon čega je homogenizirana smjesa prešana u pastile i taljena na isti način kao i prva četiri uzorka. Za svaki uzorak pripremljene su po tri pastile.

**Tablica 2.** Sastav uzoraka, 1 pastila

| BROJ UZORKA | NAZIV | SASTAV |
|---|---|---|
| 1 | PEO 1 | 200 mg PEO |
| 2 | PEO 3 | 200 mg PEO 3 |
| 3 | PEO 10 | 200 mg PEO 10 |
| 4 | PEO 50 | 200 mg PEO 50 |
| 5 | PEO 1/klor f,hib-POSS | 190 mg PEO 1 + 10 mg klor f,hib-POSS |
| 6 | PEO 3/klor f,hib-POSS | 190 mg PEO 3 + 10 mg klor f,hib-POSS |
| 7 | PEO 10/klor f,hib-POSS | 190 mg PEO 10 + 10 mg klor f,hib-POSS |
| 8 | PEO 50/klor f,hib-POSS | 190 mg PEO 50 + 10 mg klor f,hib- POSS |



**Slika 23.** Hidraulička preša




**Slika 24.** Uzorci poslije taljenja

## 2.3. Metode rada i aparatura

### 2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinske karakteristike PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita određene su metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije uz pomoć Mettler Toledo kalorimetra u struji dušika protoka 30 $cm^3$ $min^{-1}$. Svi analizirani uzorci prvo su ohlađeni od 25 do -90 °C brzinom od 20 °C $min^{-1}$ te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Uzorci su zatim istom brzinom zagrijani na 120 °C (DSC krivulje prvog zagrijavanja) i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Potom su uzorci ohlađeni na temperaturu -90 °C (DSC krivulje hlađenja) i pri istoj zadržani 10 min. U konačnici su uzorci još jednom zagrijani na 120 °C brzinom od 20 °C $min^{-1}$ (DSC krivulje drugog zagrijavanja). Kalibracija uređaja provedena je s indijem, a sustav je stabiliziran jedan sat prije početka mjerenja. Uzorci PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita približne mase 20 mg stavljeni su u aluminijske posudice s probušenim poklopcem. Za svaki uzorak napravljena su dva paralelna mjerenja. Dobivene DSC krivulje su normalizirane (svedene su na jediničnu masu) i predstavljaju promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Toplinske značajke DSC krivulja određene su prema normi iz krivulja drugog zagrijavanja.

Postupak rada:

1. Uključiti računalo, potom DSC, termostatirati uz konstantan protok plina (dušika) od 30 $cm^3$ $min^{-1}$.
2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, poklopac probušiti iglicom i poklopiti te zatvoriti u presi.
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetila (S), a praznu aluminijsku posudicu s poklopcem u desni dio mjernog osjetila (R).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STARe softwarea.



**Slika 25.** Diferencijalni pretražni kalorimetar

### 2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom

Infracrvenom spektroskopijom s Fourieovom transformacijom na FT-IR spektrofotometru Spectrum One (Perkin Elmer, SAD) ispitivane su interakcije između PEO-a i kloro f,hib-POSS-a. Ispitivanje je provedeno u području valnih duljina 650-4000 $cm^{-1}$ uz rezoluciju 4 $cm^{-1}$ tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (eng. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

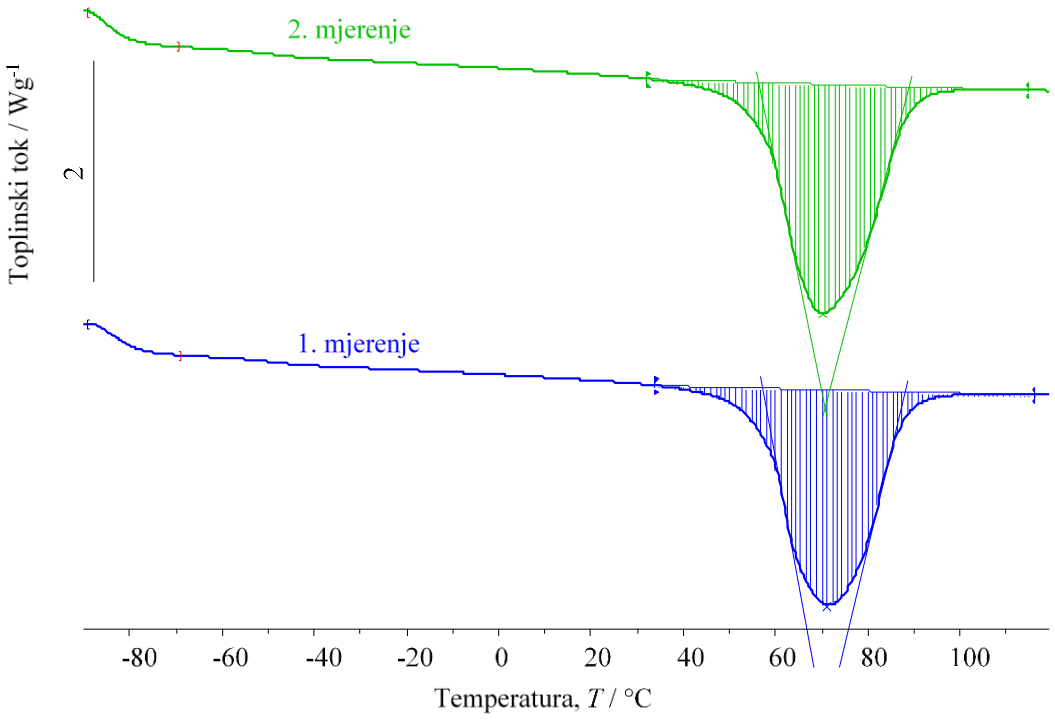



**Slika 26.** FTIR spektrometar s dodatkom za snimanje uzorka HATR tehnikom

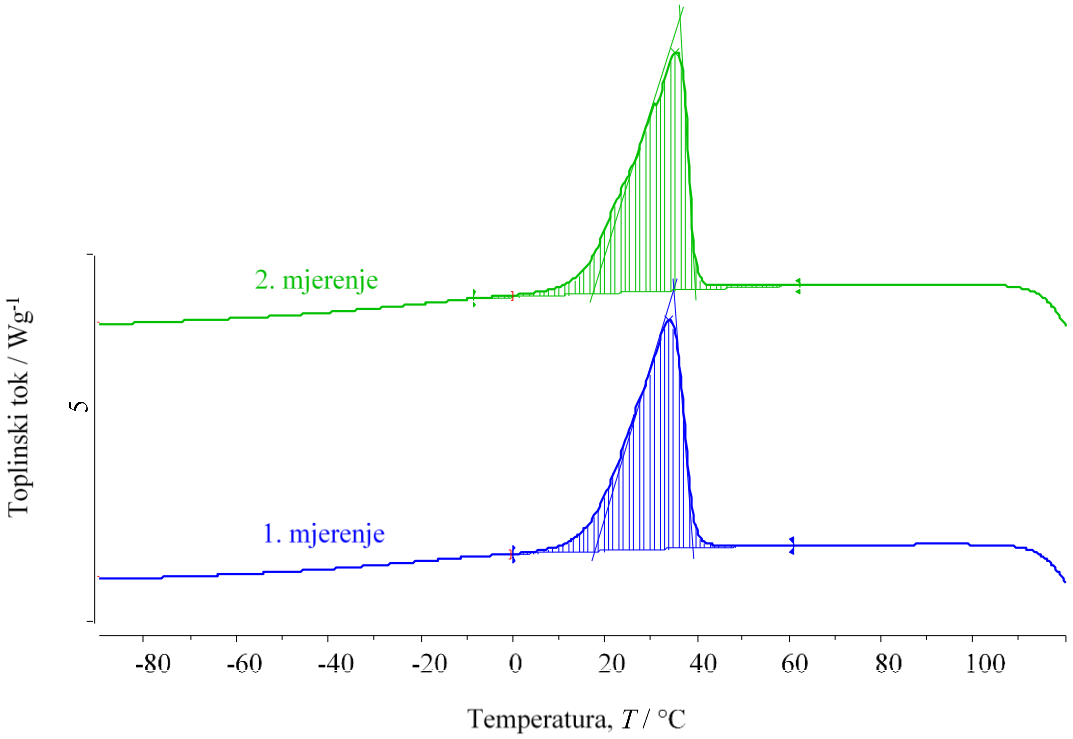
# 3. REZULTATI

## 3.1. Toplinske karakteristike PEO-a i PEO/kloro f, hib-POSS nanokompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

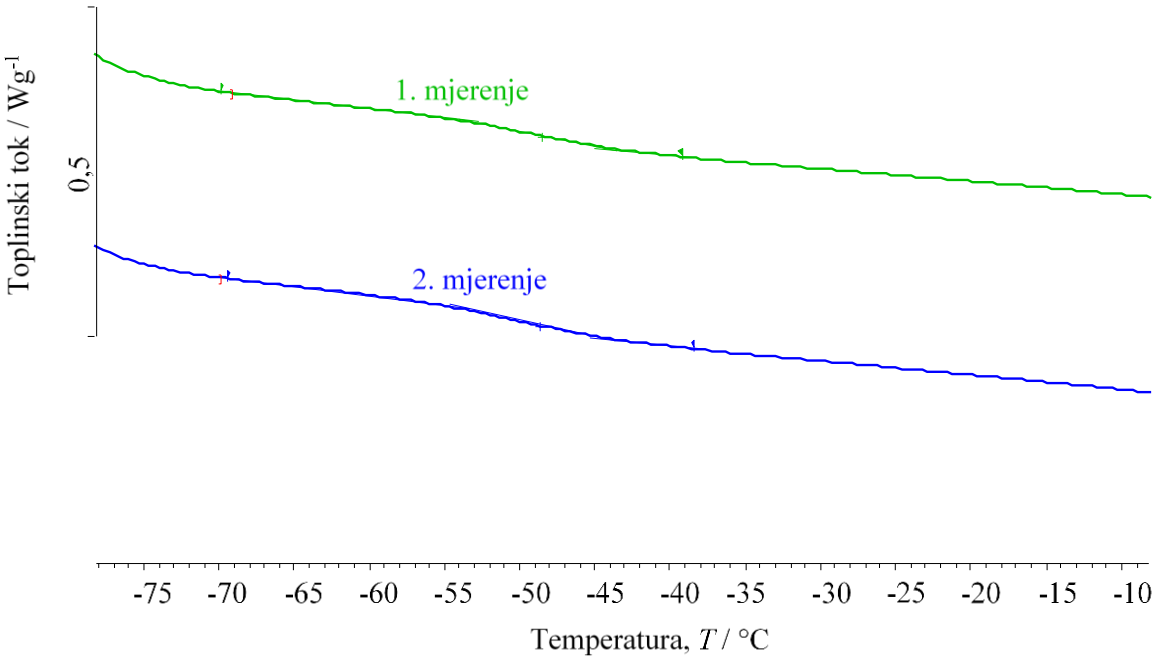
Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita prikazane su na slikama 27-50. Za svaki uzorak prikazane su krivulje taljenja, kristalizacije i staklišta prvog i ponavljajućeg mjerenja. Na slikama 27-38 prikazane su DSC krivulje čistih PEO-a različite molekulske mase, a na slikama 39-50 DSC krivulje PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita. Značajke DSC krivulja dvaju mjerenja te njihova srednja vrijednost određene prema ISO normama prikazane su u tablicama 3- 5. Stupanj kristalnosti izračunat je primjenom izraza (2).



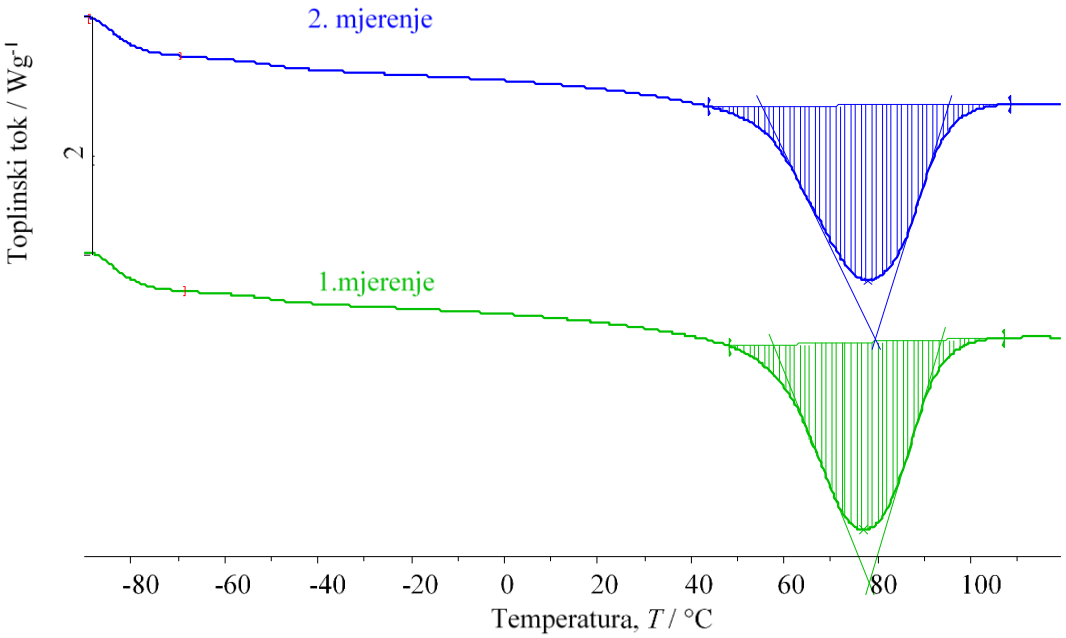

**Slika 27.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1; taljenje; 1. i 2. mjerenje



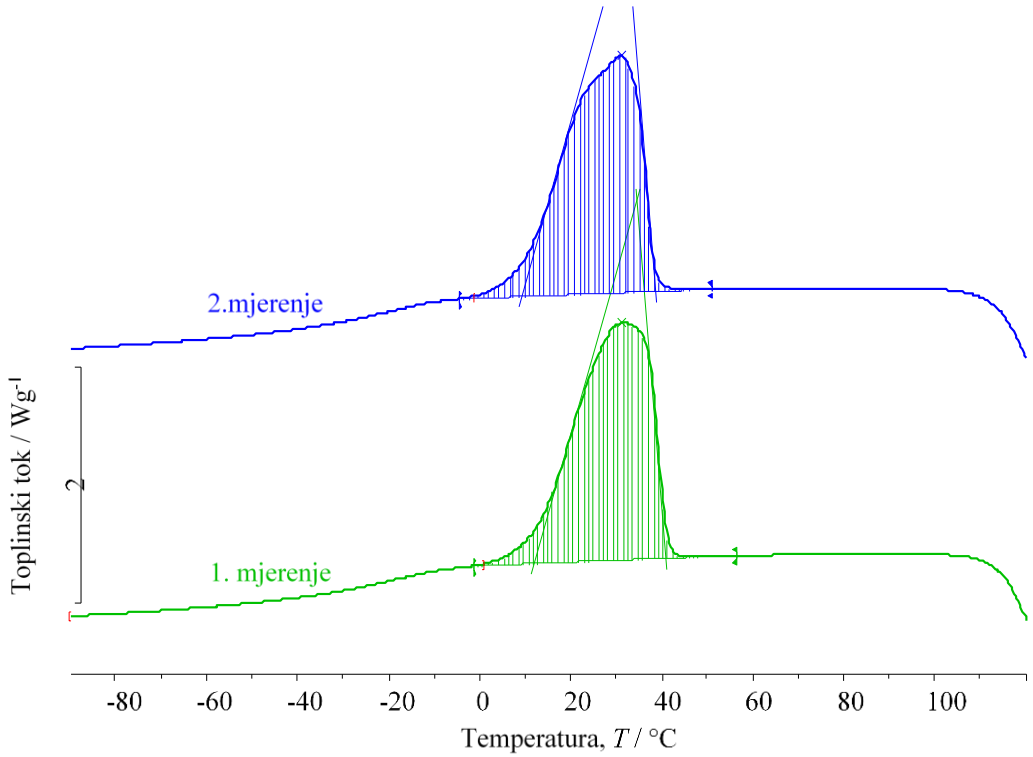

**Slika 28.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



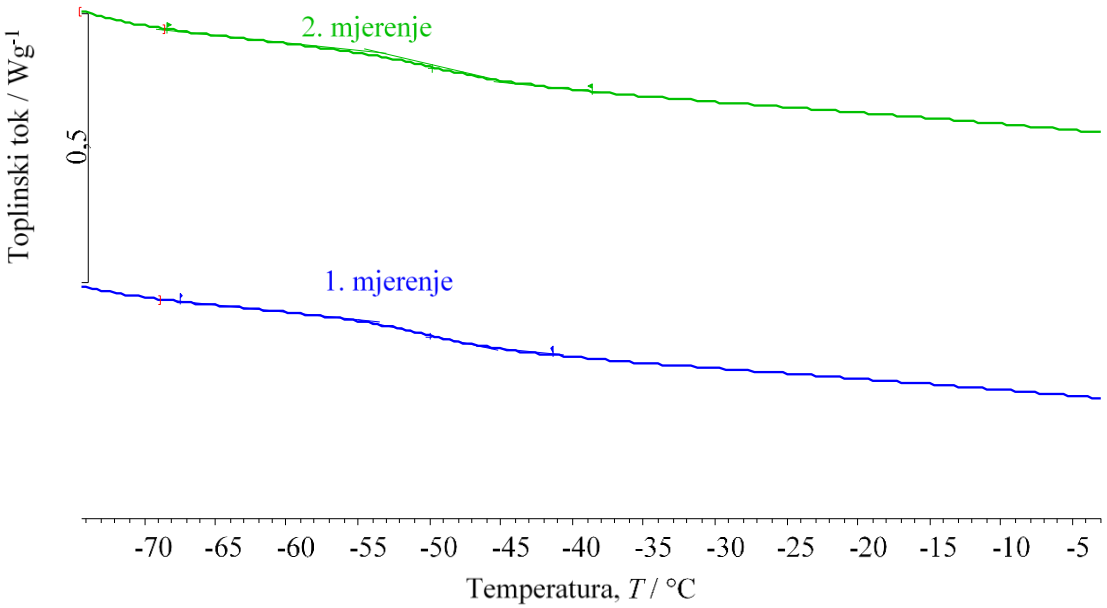

**Slika 29.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1; staklište; 1. i 2. mjerenje



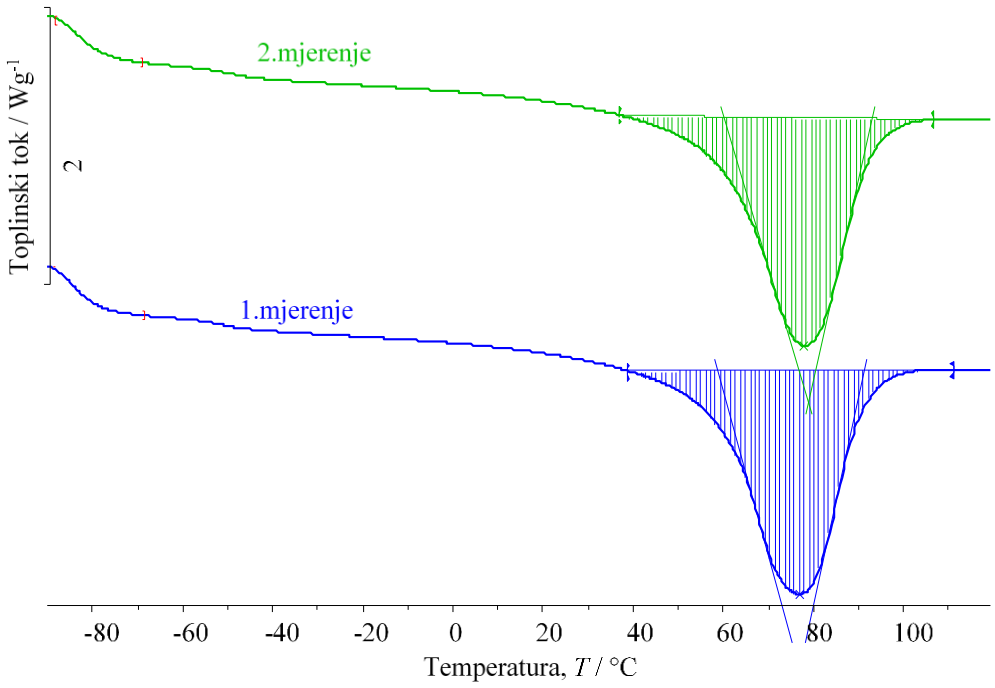

**Slika 30.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3; taljenje; 1. i 2. mjerenje



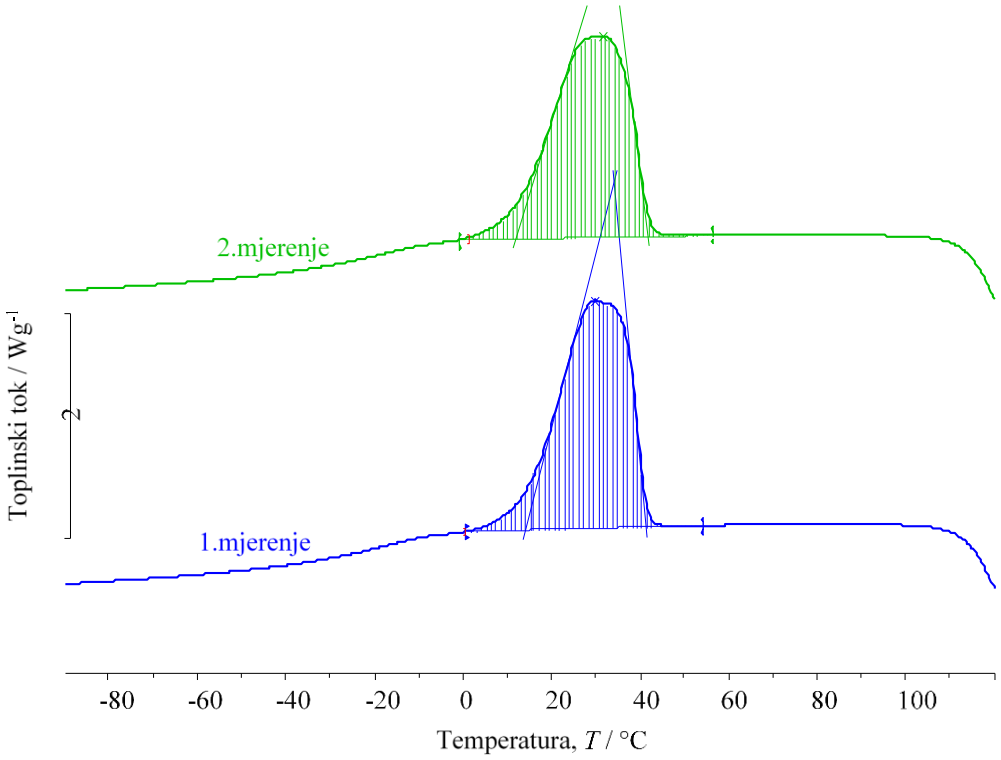

**Slika 31.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



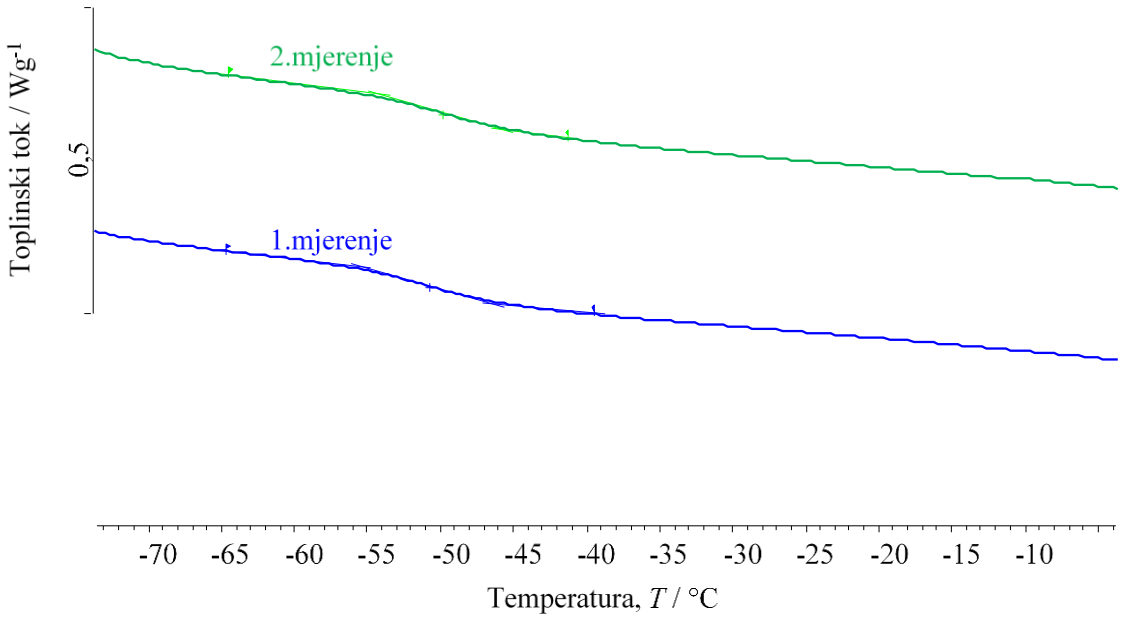

**Slika 32.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3; staklište; 1. i 2. mjerenje



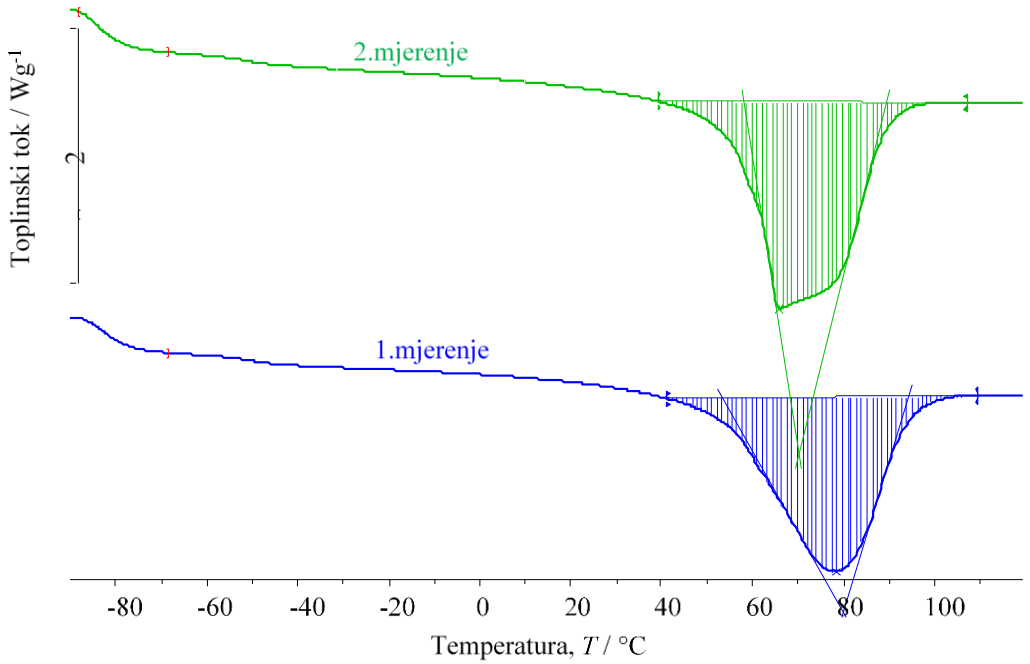

**Slika 33.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10; taljenje; 1. i 2. mjerenje



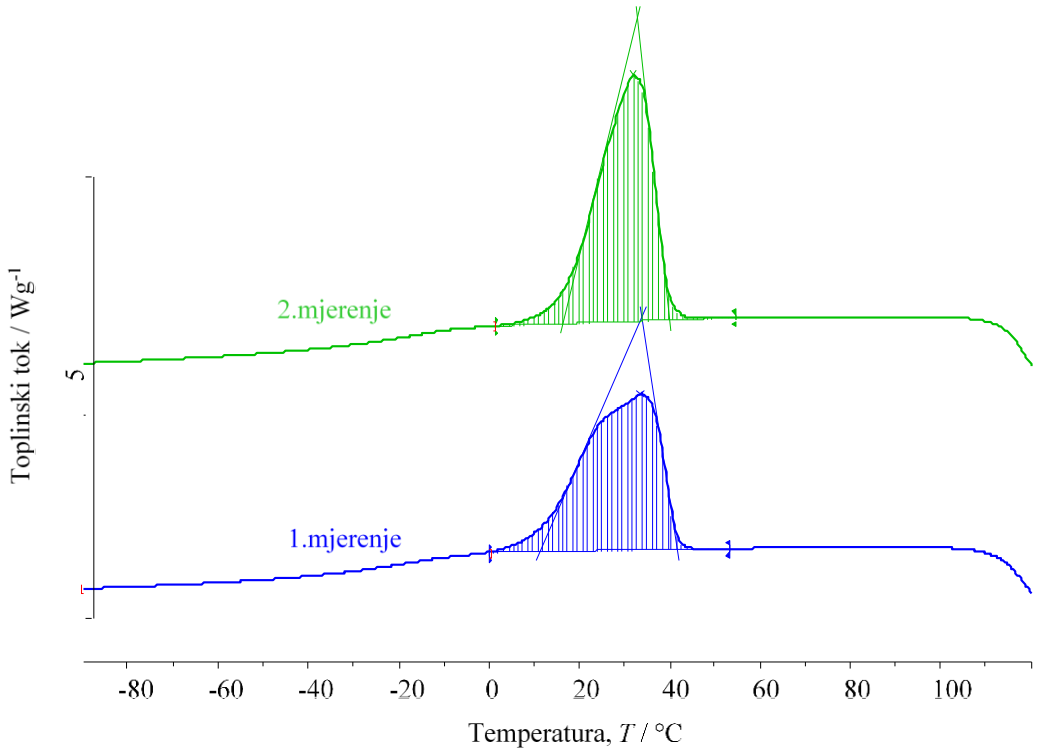

**Slika 34.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



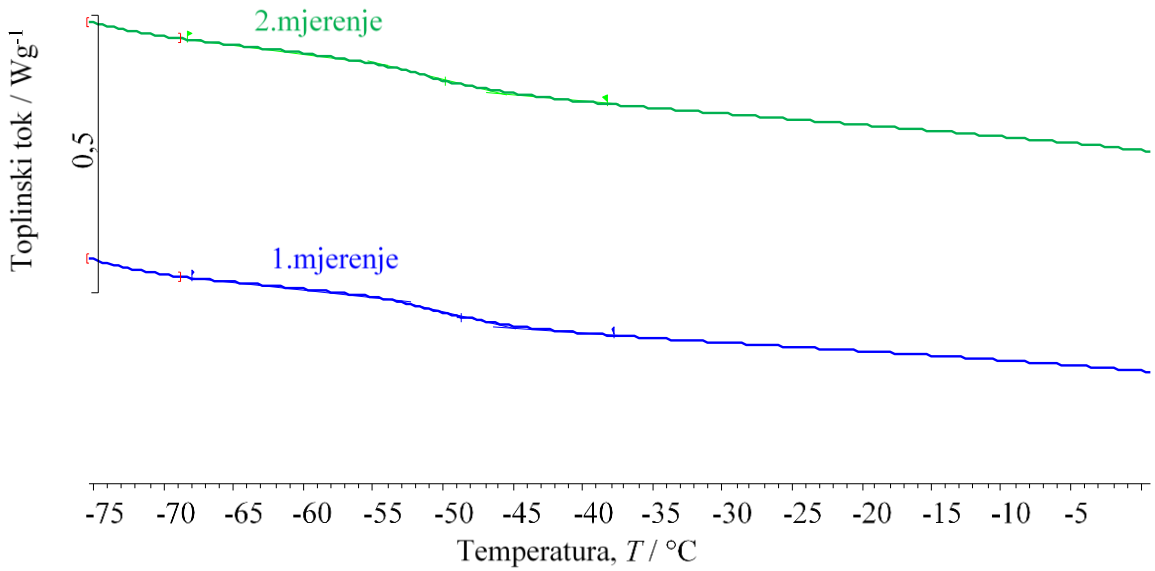

**Slika 35.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10; staklište; 1. i 2. mjerenje



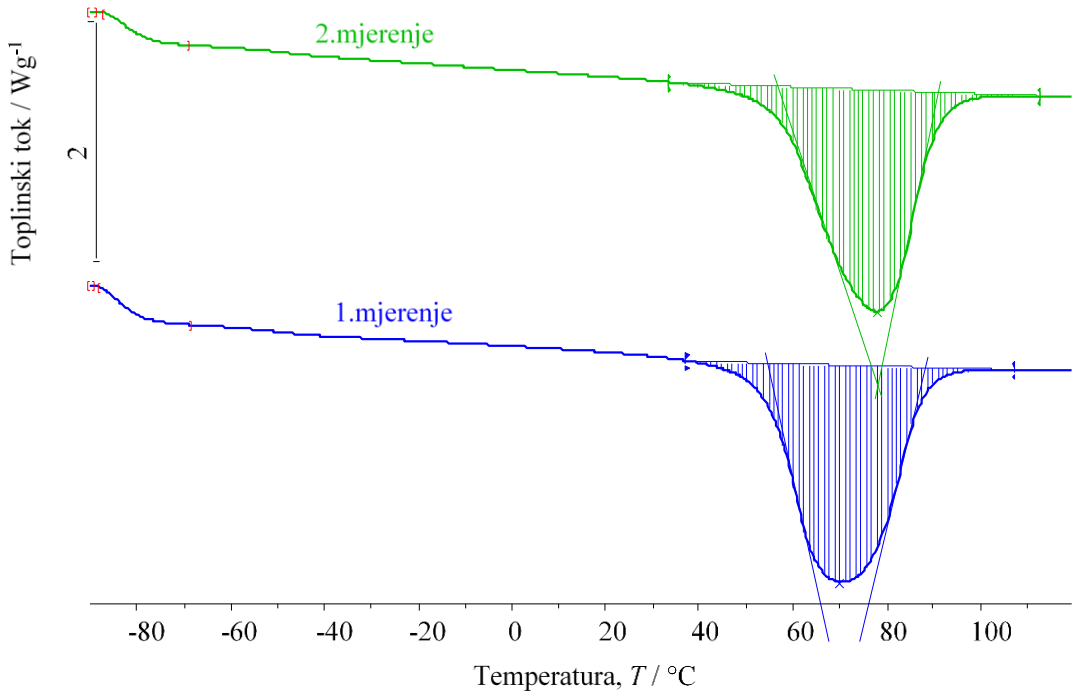

**Slika 36**. Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50; taljenje; 1. i 2. mjerenje



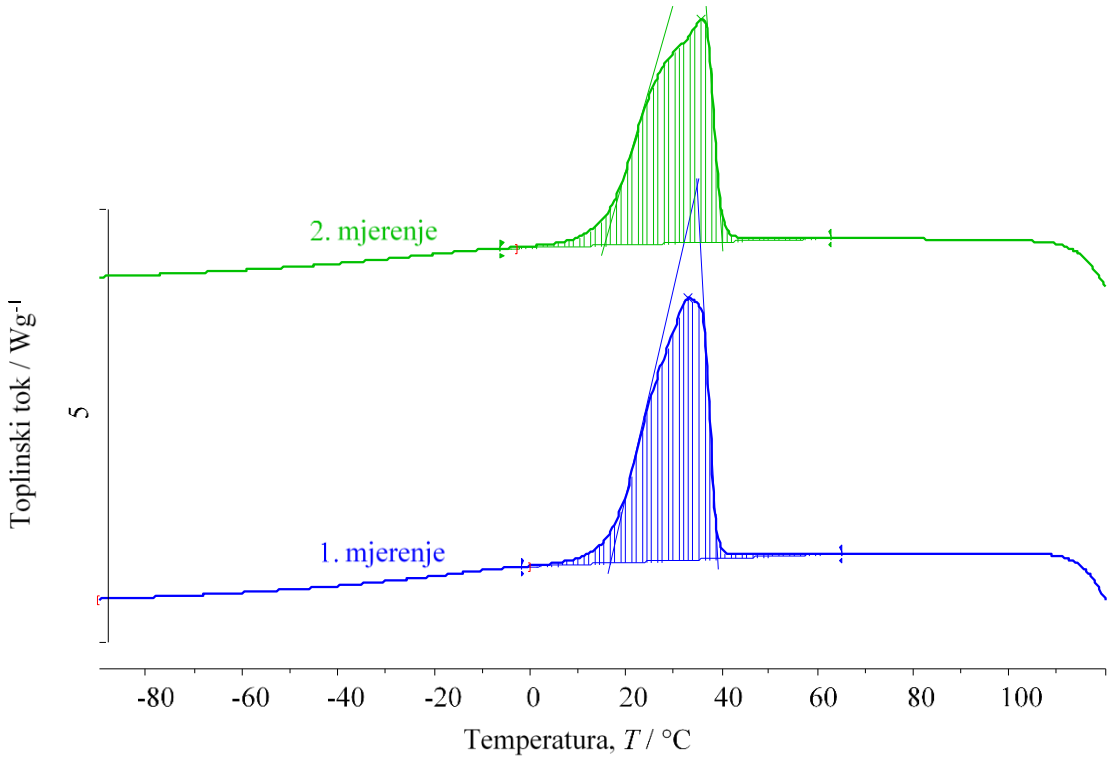

**Slika 37.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



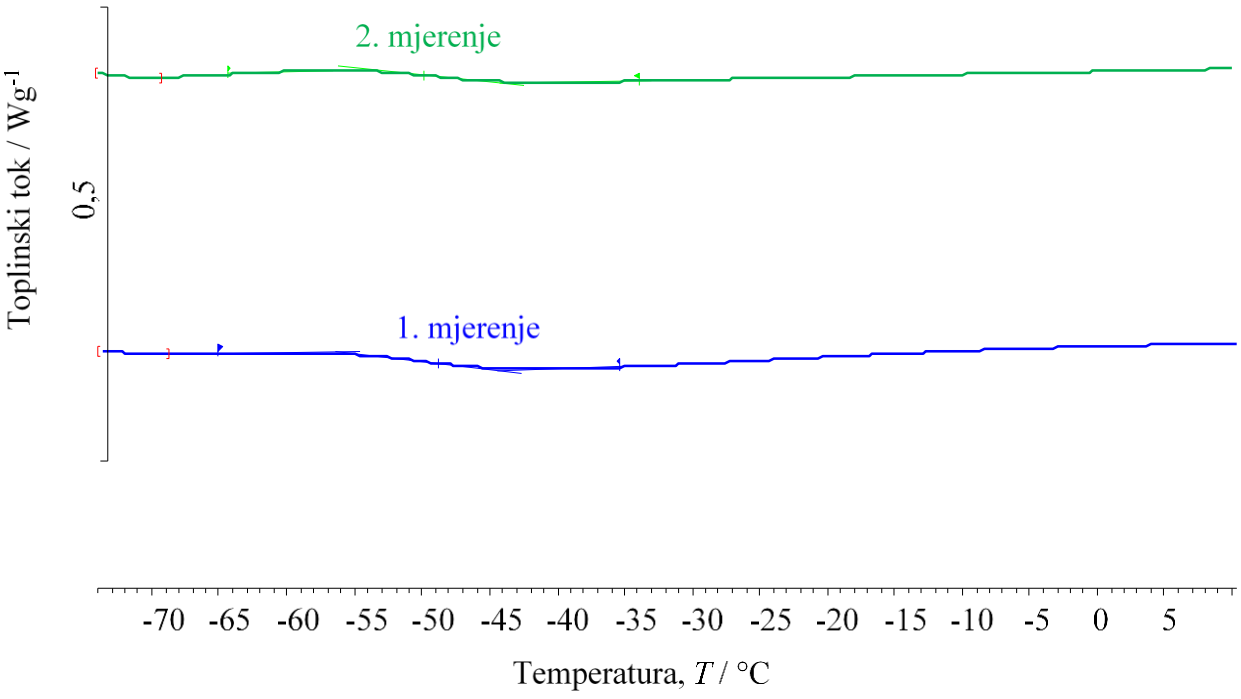

**Slika 38.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50; staklište; 1. i 2. mjerenje



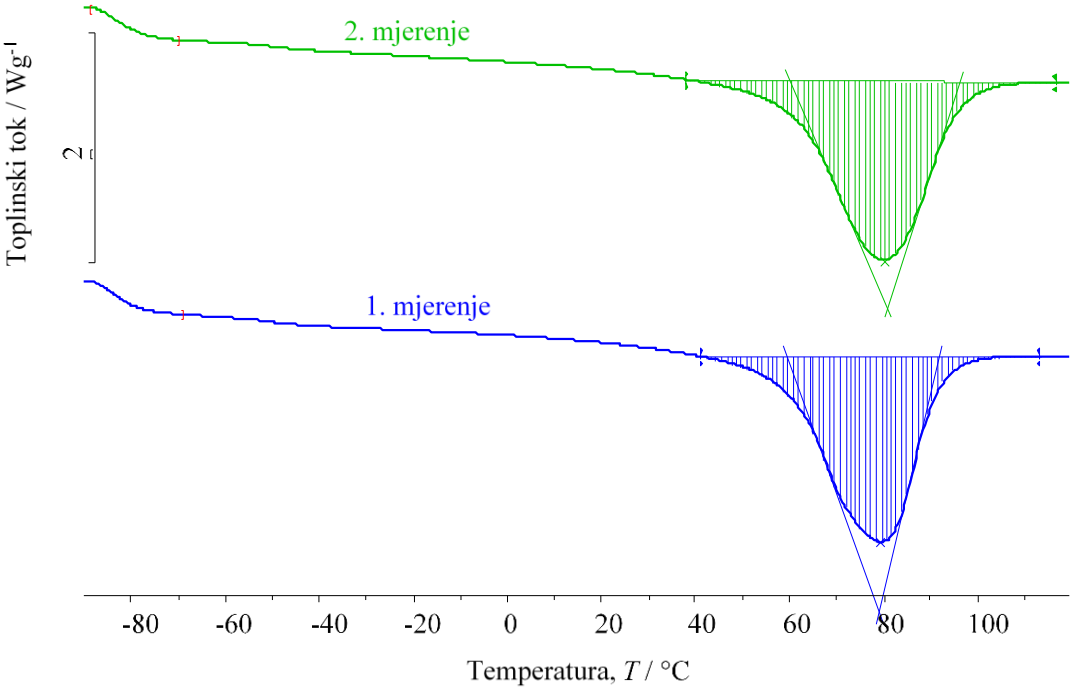

**Slika 39.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1/kloro f,hib-POSS; taljenje; 1. i 2. mjerenje



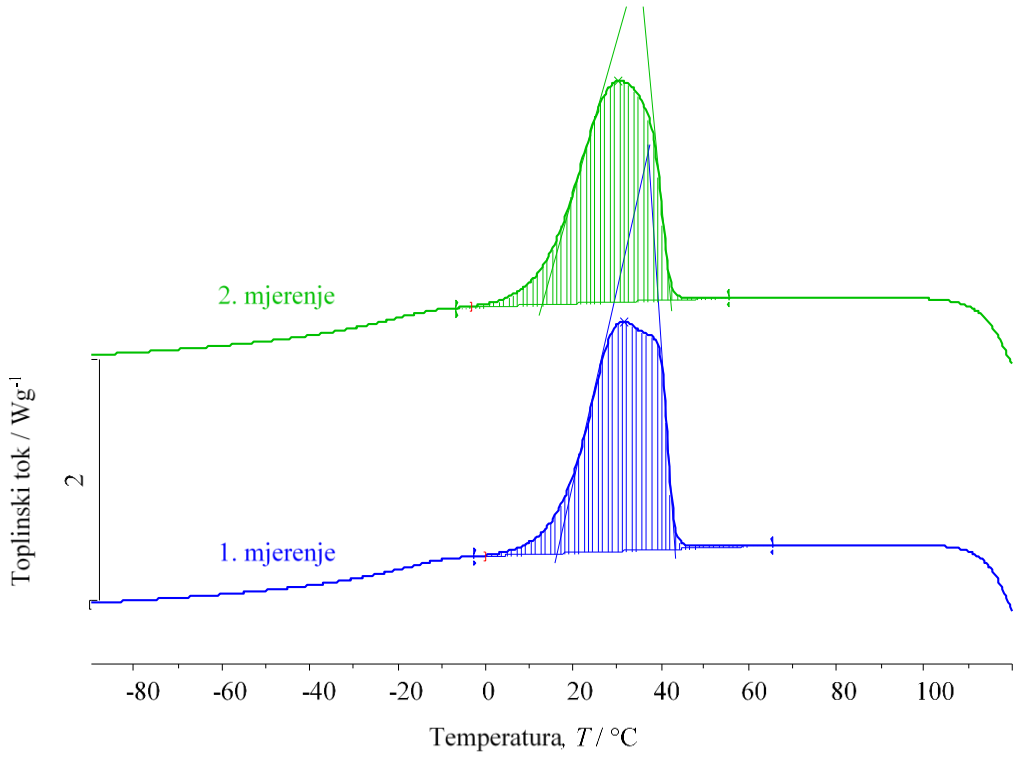

**Slika 40.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1/kloro f,hib-POSS; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



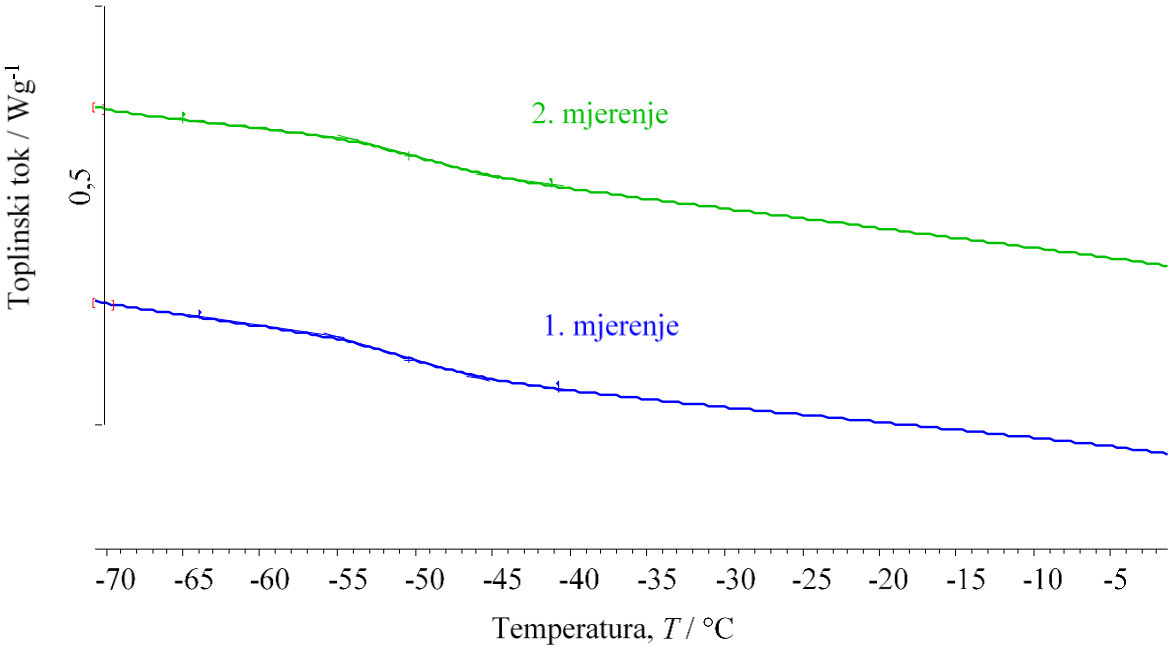

**Slika 41.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 1/kloro f,hib-POSS; staklište; 1. i 2. mjerenje



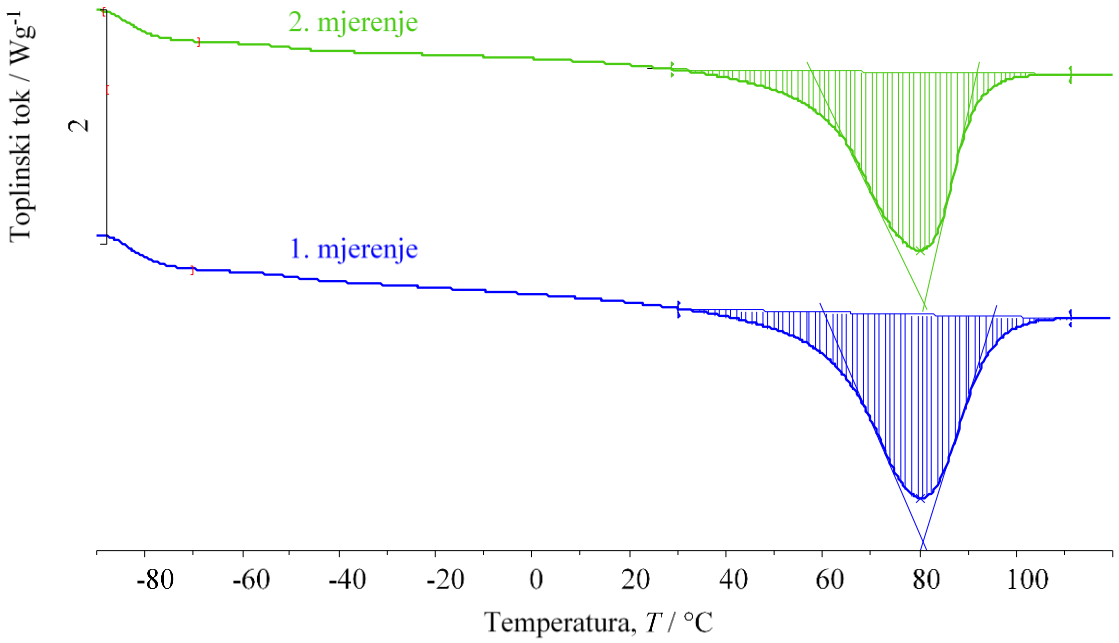

**Slika 42.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3/kloro f,hib-POSS; taljenje; 1. i 2. mjerenje



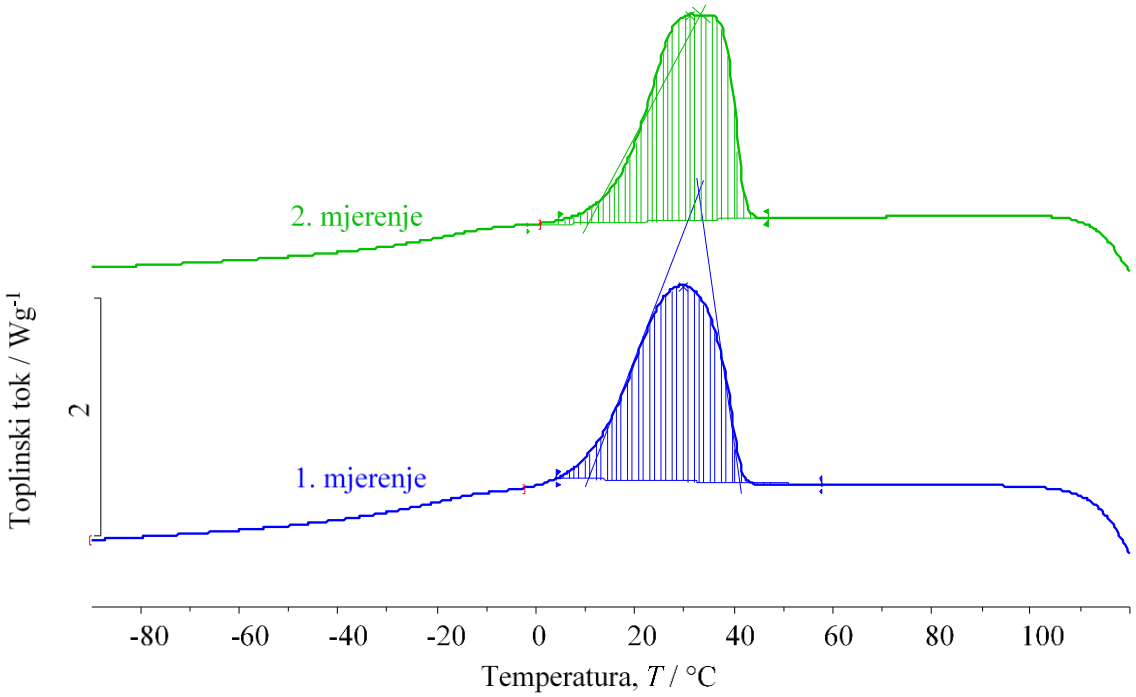

**Slika 43.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3/kloro f,hib-POSS; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



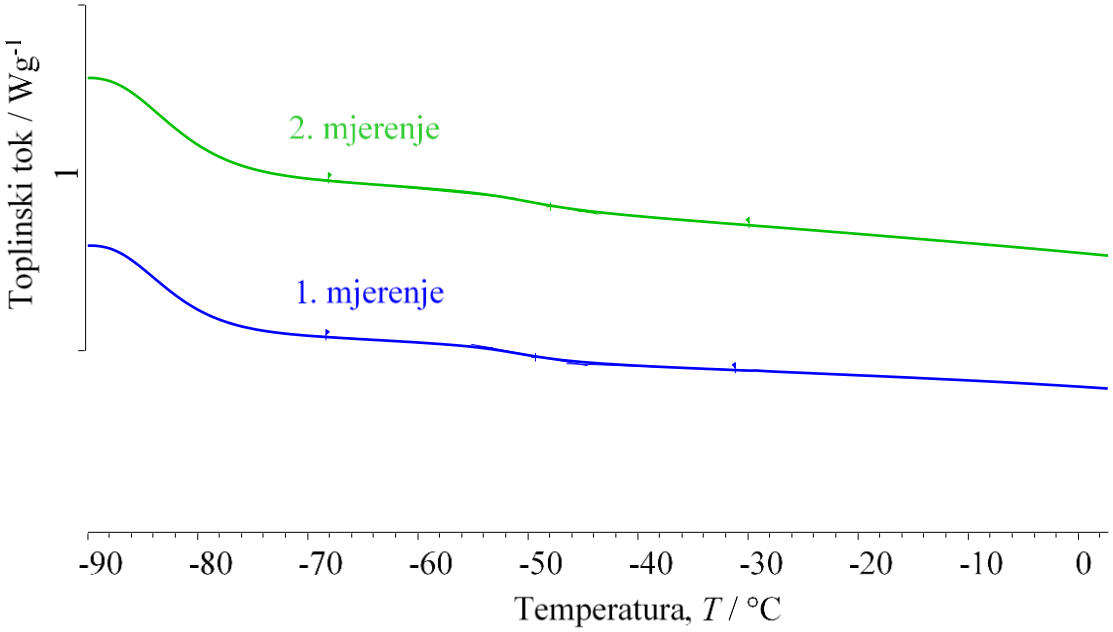

**Slika 44.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 3/kloro f,hib-POSS; staklište; 1. i 2. mjerenje



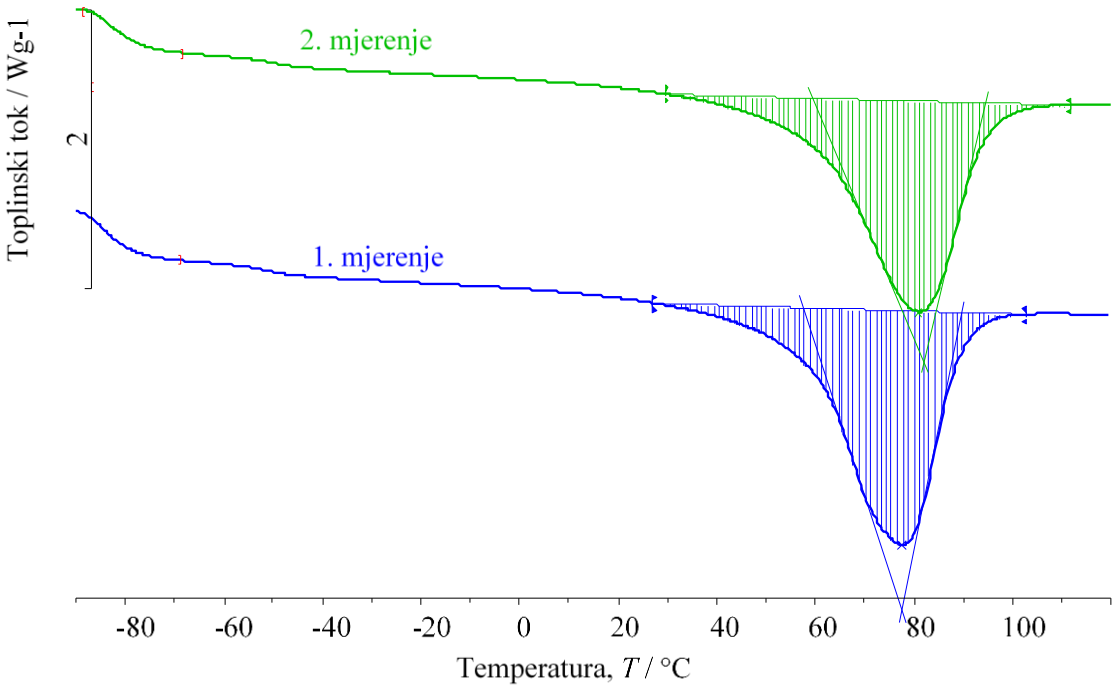

**Slika 45.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10/kloro f,hib-POSS; taljenje; 1. i 2. mjerenje



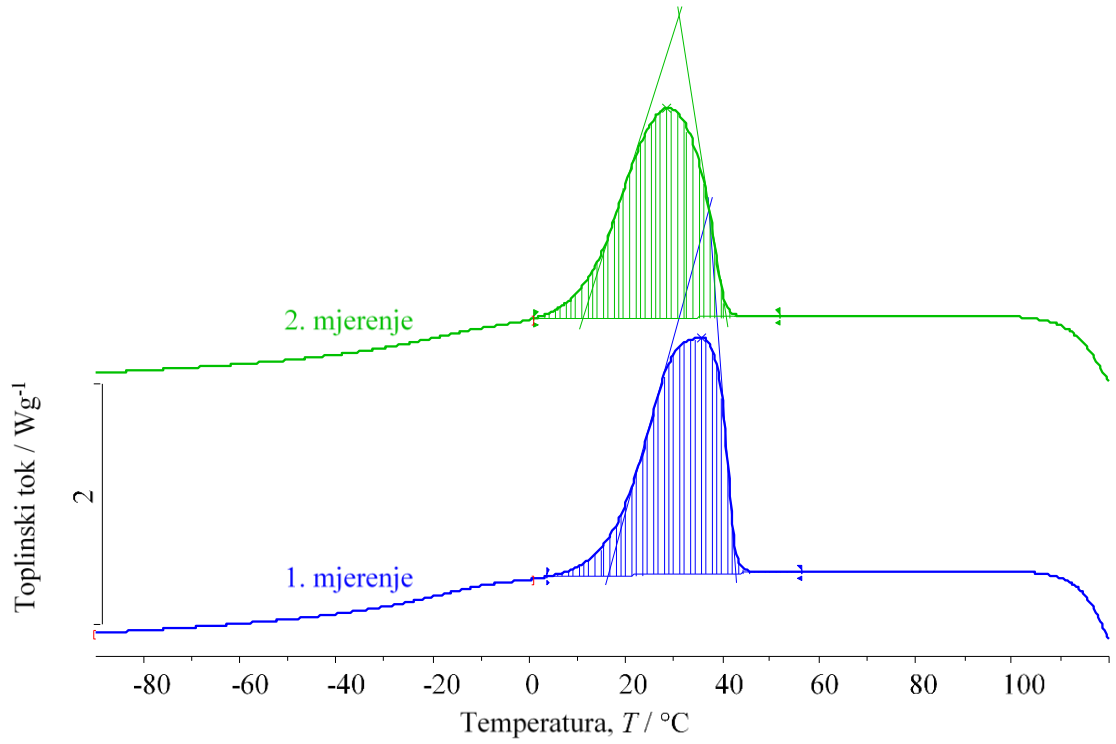

**Slika 46.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10/kloro f,hib-POSS; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje



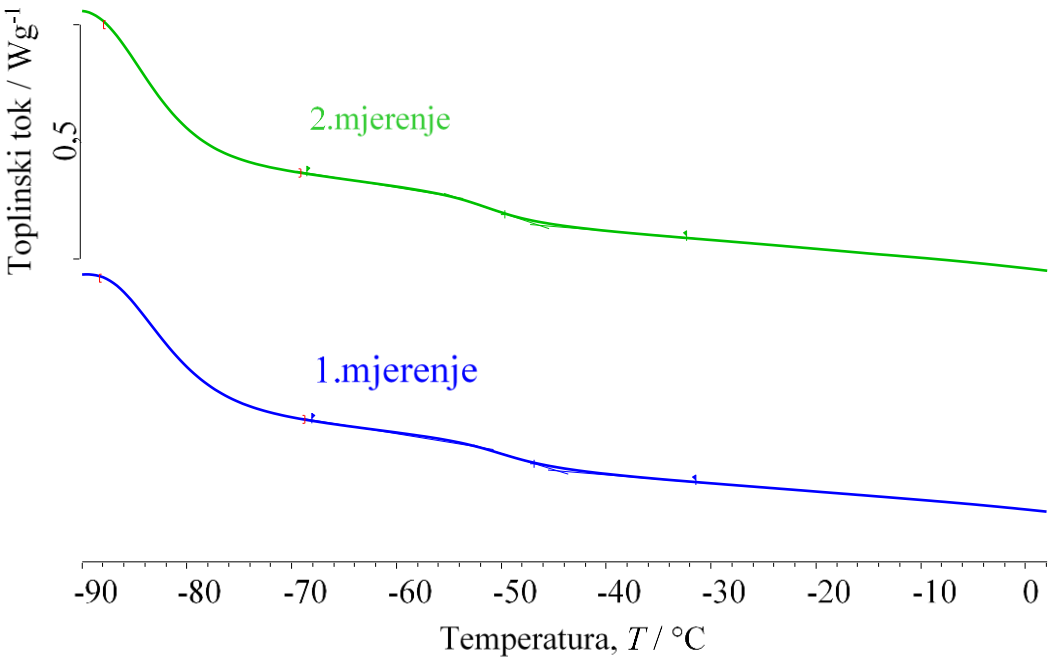

**Slika 47.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 10/kloro f,hib-POSS; staklište; 1. i 2. mjerenje




**Slika 48.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50/kloro f,hib-POSS; taljenje; 1. i 2. mjerenje




**Slika 49.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50/kloro f,hib-POSS; kristalizacija; 1. i 2. mjerenje




**Slika 50.** Normalizirane DSC krivulje uzorka PEO 50/kloro f,hib-POSS; staklište; 1. i 2. mjerenje

**Tablica 3.** Značajke normaliziranih DSC krivulja uzoraka PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita; taljenje

| UZORAK | TALJENJE | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{eim}$/°C | $T_{pm}$/°C | $T_{efm}$/°C | $-\Delta H_m$/Jg$^{-1}$ | $X_c$/% |
| **PEO 1** | 1. mjerenje | 57 | 71 | 88 | 131,9 | 70 |
| | 2. mjerenje | 56 | 70 | 89 | 141,1 | 75 |
| | Srednja vrijednost | 56 | 71 | 89 | 136,5 | 73 |
| **PEO 3** | 1. mjerenje | 58 | 77 | 94 | 111,6 | 59 |
| | 2. mjerenje | 55 | 78 | 95 | 115,5 | 61 |
| | Srednja vrijednost | 57 | 78 | 95 | 113,6 | 60 |
| **PEO 10** | 1. mjerenje | 59 | 77 | 91 | 115,7 | 62 |
| | 2. mjerenje | 60 | 78 | 93 | 116,9 | 62 |
| | Srednja vrijednost | 60 | 78 | 92 | 116,3 | 62 |
| **PEO 50** | 1. mjerenje | 53 | 78 | 94 | 107,8 | 57 |
| | 2. mjerenje | 58 | 66 | 89 | 120,2 | 64 |
| | Srednja vrijednost | 56 | 72 | 92 | 114,0 | 61 |
| **PEO 1/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 54 | 70 | 88 | 135,1 | 76 |
| | 2. mjerenje | 56 | 78 | 91 | 132,2 | 74 |
| | Srednja vrijednost | 55 | 74 | 90 | 133,7 | 75 |
| **PEO 3/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 60 | 79 | 92 | 111,1 | 62 |
| | 2. mjerenje | 60 | 80 | 96 | 115,8 | 65 |
| | Srednja vrijednost | 60 | 80 | 94 | 113,5 | 64 |
| **PEO 10/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 60 | 80 | 94 | 117,6 | 66 |
| | 2. mjerenje | 57 | 78 | 90 | 110,5 | 62 |
| | Srednja vrijednost | 59 | 79 | 92 | 114,1 | 64 |
| **PEO 50/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 57 | 77 | 92 | 117,9 | 66 |
| | 2. mjerenje | 58 | 79 | 92 | 113,4 | 63 |
| | Srednja vrijednost | 58 | 78 | 92 | 115,7 | 65 |

**Tablica 4.** Značajke normaliziranih DSC krivulja uzoraka PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita; kristalizacija

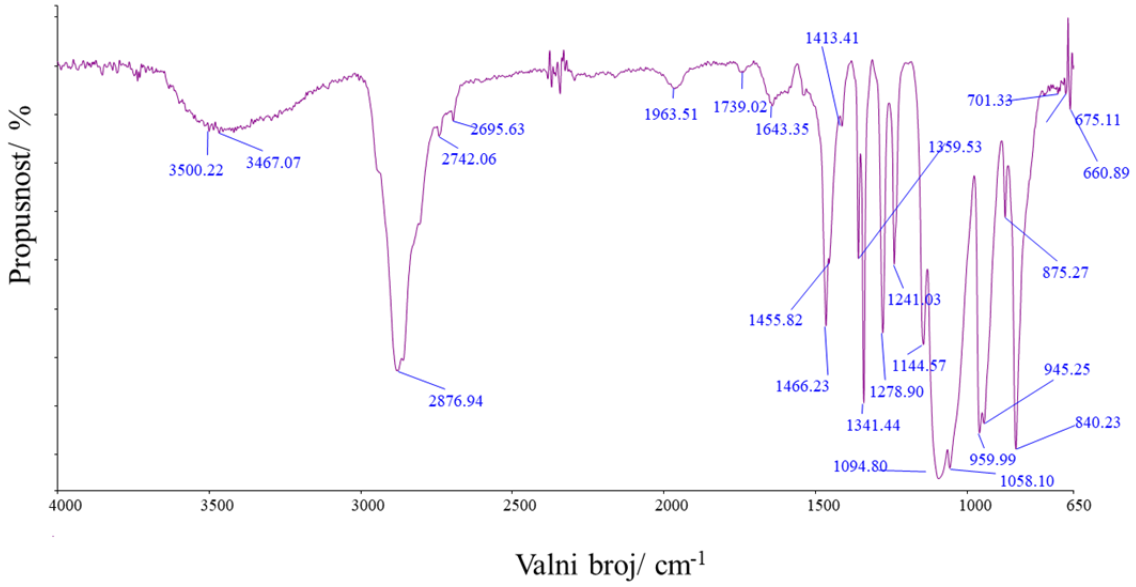
| UZORAK | KRISTALIZACIJA | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{eic}$/°C | $T_{pc}$/°C | $T_{efc}$/°C | $\Delta H_c$/Jg$^{-1}$ |
| **PEO 1** | 1. mjerenje | 39 | 34 | 18 | 125,3 |
| | 2. mjerenje | 40 | 35 | 18 | 136,1 |
| | Srednja vrijednost | 39 | 35 | 18 | 130,7 |
| **PEO 3** | 1. mjerenje | 41 | 31 | 12 | 120,8 |
| | 2. mjerenje | 38 | 31 | 9 | 119,5 |
| | Srednja vrijednost | 40 | 31 | 11 | 120,2 |
| **PEO 10** | 1. mjerenje | 41 | 30 | 14 | 116,7 |
| | 2. mjerenje | 42 | 32 | 12 | 113,1 |
| | Srednja vrijednost | 42 | 31 | 13 | 114,9 |
| **PEO 50** | 1. mjerenje | 42 | 34 | 11 | 107,4 |
| | 2. mjerenje | 40 | 32 | 17 | 121,2 |
| | Srednja vrijednost | 41 | 33 | 14 | 114,3 |
| **PEO 1/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 39 | 33 | 17 | 132,2 |
| | 2. mjerenje | 40 | 36 | 16 | 126,1 |
| | Srednja vrijednost | 40 | 35 | 17 | 129,2 |
| **PEO 3/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 43 | 32 | 17 | 113,1 |
| | 2. mjerenje | 42 | 30 | 13 | 112,2 |
| | Srednja vrijednost | 43 | 31 | 15 | 112,7 |
| **PEO 10/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 42 | 30 | 10 | 100,1 |
| | 2. mjerenje | 35 | 33 | 10 | 101,9 |
| | Srednja vrijednost | 39 | 32 | 10 | 101,0 |
| **PEO 50/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | 43 | 36 | 17 | 108,3 |
| | 2. mjerenje | 41 | 30 | 11 | 102,0 |
| | Srednja vrijednost | 42 | 33 | 14 | 105,2 |

**Tablica 5.** Značajke normaliziranih DSC krivulja uzoraka PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita; staklište

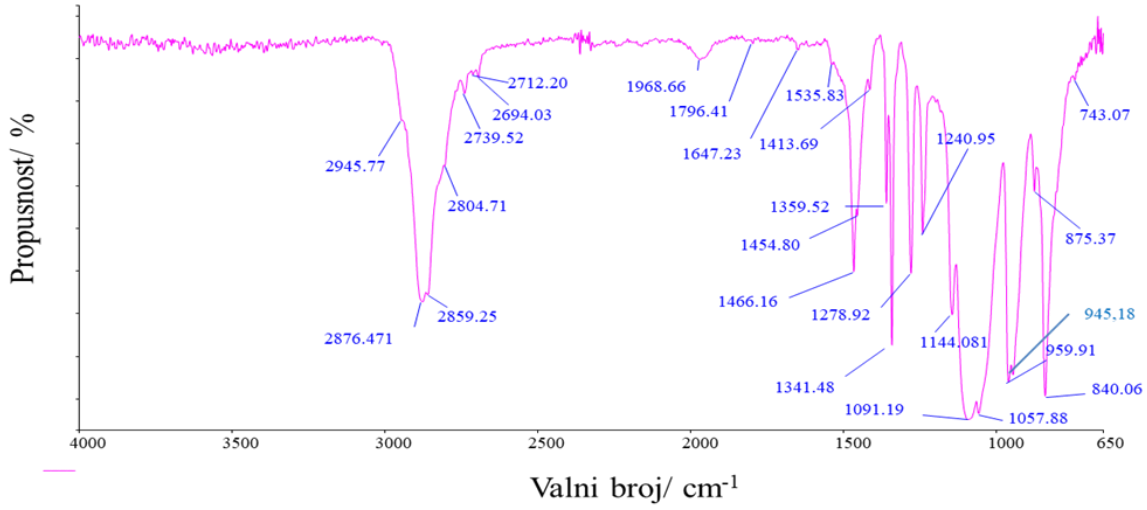
| UZORAK | STAKLIŠTE | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{eig}$/°C | $T_{mg}$/°C | $T_{efg}$/°C | $\Delta c_p$ /Jg$^{-1}$°C$^{-1}$ |
| **PEO 1** | 1. mjerenje | -53 | -48 | -45 | 0,126 |
| | 2. mjerenje | -54 | -49 | -45 | 0,142 |
| | Srednja vrijednost | -54 | -49 | -45 | 0,134 |
| **PEO 3** | 1. mjerenje | -54 | -50 | -46 | 0,148 |
| | 2. mjerenje | -54 | -50 | -45 | 0,172 |
| | Srednja vrijednost | -54 | -50 | -46 | 0,160 |
| **PEO 10** | 1. mjerenje | -56 | -51 | -47 | 0,186 |
| | 2. mjerenje | -54 | -50 | -46 | 0,167 |
| | Srednja vrijednost | -55 | -51 | -47 | 0,177 |
| **PEO 50** | 1. mjerenje | -53 | -49 | -46 | 0,139 |
| | 2. mjerenje | -55 | -50 | -46 | 0,164 |
| | Srednja vrijednost | -54 | -50 | -46 | 0,152 |
| **PEO 1/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | -56 | -49 | -44 | 0,065 |
| | 2. mjerenje | -55 | -50 | -43 | 0,054 |
| | Srednja vrijednost | -56 | -50 | -44 | 0,060 |
| **PEO 3/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | -55 | -51 | -46 | 0,152 |
| | 2. mjerenje | -55 | -51 | -45 | 0,135 |
| | Srednja vrijednost | -55 | -51 | -46 | 0,144 |
| **PEO 10/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | -49 | -46 | -45 | 0,080 |
| | 2. mjerenje | -53 | -49 | -46 | 0,118 |
| | Srednja vrijednost | -51 | -48 | -46 | 0,099 |
| **PEO 50/kloro f,hib-POSS** | 1. mjerenje | -53 | -49 | -47 | 0,141 |
| | 2. mjerenje | -51 | -47 | -46 | 0,098 |
| | Srednja vrijednost | -52 | -48 | -47 | 0,120 |

## 3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

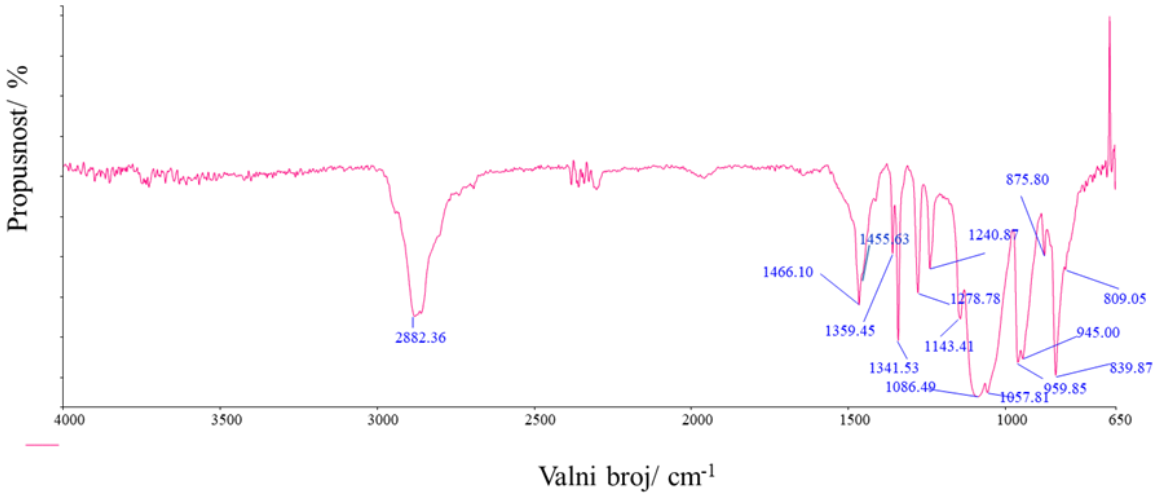
Na slikama 51-58 prikazani su FT-IR spektrogrami PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita, a u tablici 6 navedeni su valni brojevi najvažnijih vibracijskih vrpci uzoraka.



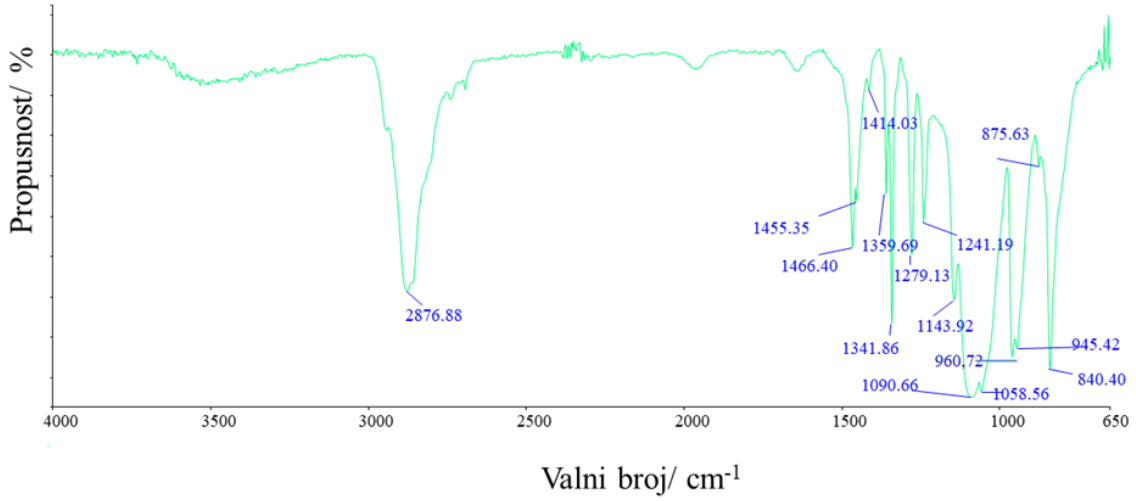

**Slika 51.** FT-IR spektogram uzorka PEO 1



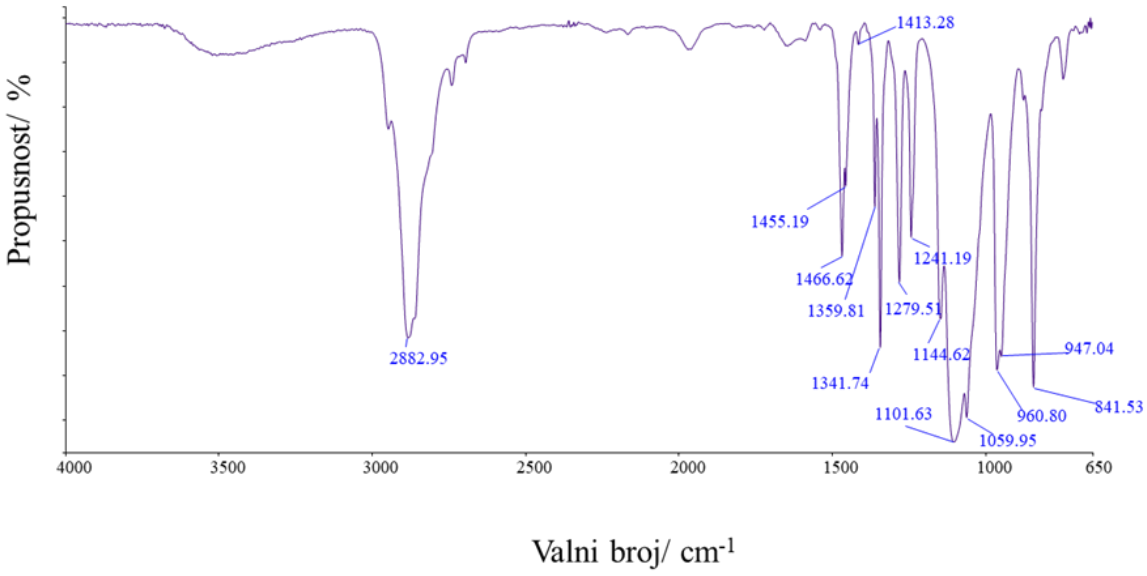

**Slika 52.** FT-IR spektogram uzorka PEO 3



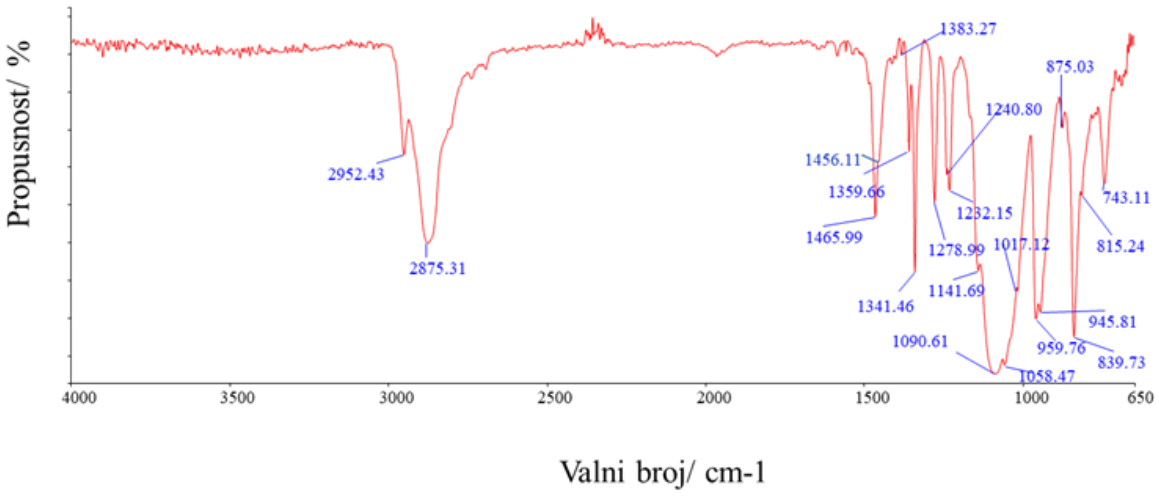

**Slika 53**. FT-IR spektogram uzorka PEO 10



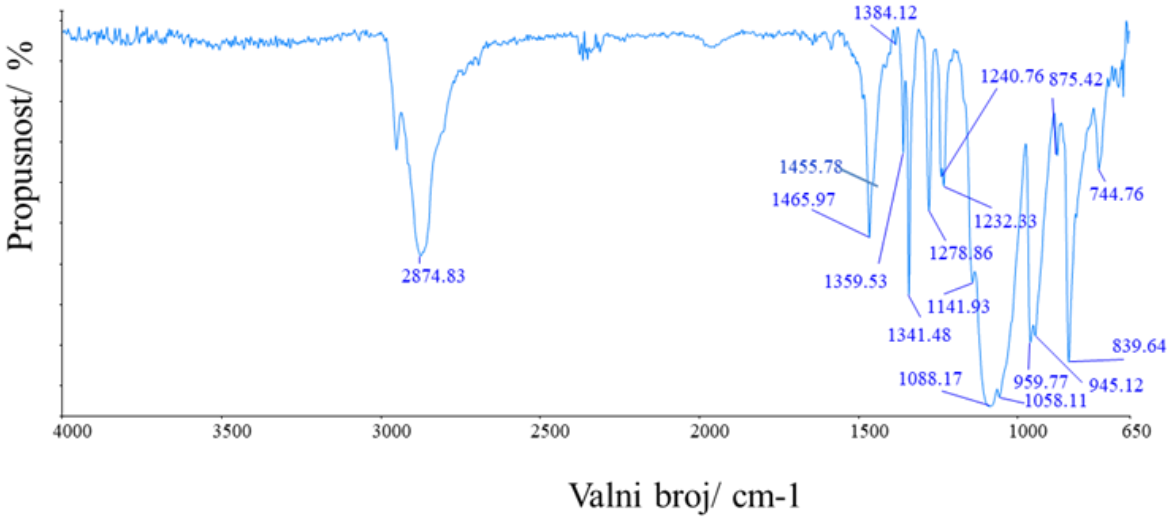

**Slika 54.** FT-IR spektogram uzorka PEO 50



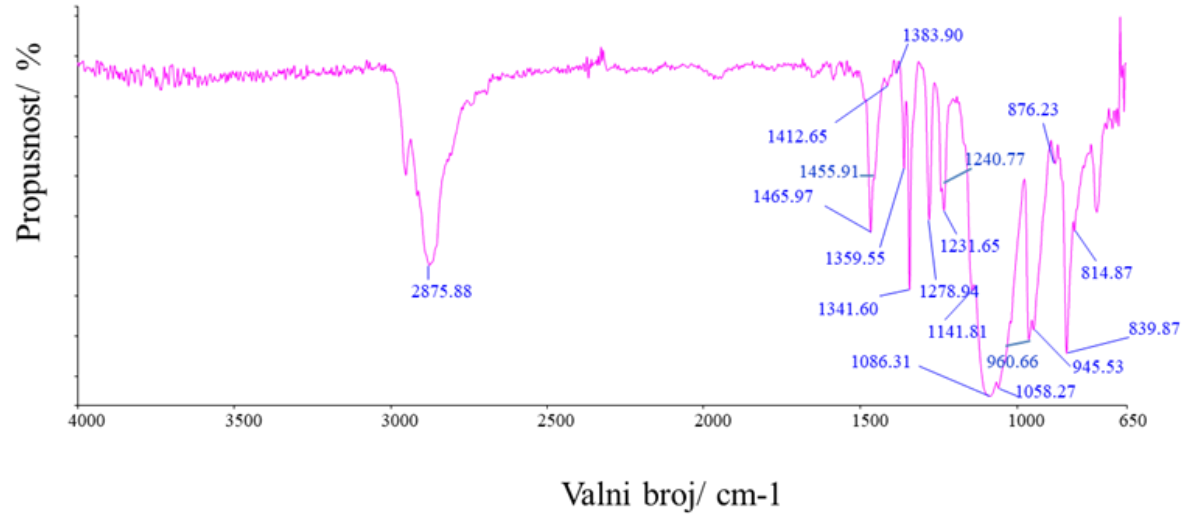

**Slika 55.** FT-IR spektogram uzorka PEO 1/kloro f,hib-POSS nanokompozita




**Slika 56.** FT-IR spektogram uzorka PEO 3/kloro f,hib-POSS nanokompozita




**Slika 57**. FT-IR spektogram uzorka PEO 10/kloro f,hib-POSS nanokompozita




**Slika 58.** FT-IR spektogram uzorka PEO 50/kloro f,hib POSS nanokompozita

**Tablica 6.** Valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpci uzoraka PEO-a i PEO/kloro f,hib-POSS nanokompozita ($cm^{-1}$)

| Oznaka | $CH_2$ strižna deformacija sim. / asim. | $CH_2$ njihanje (*doublet*) | $CH_2$ uvijanje sim. / asim. | C-O-C istezanje sim. (*triplet*) | $CH_2$ njihanje (sim./asim.) / istezanje | $CH_2$ / C-O-C njihanje/strižna deformacija |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PEO** | | | | | | |
| **PEO 1** | 1466, 1456 | 1360, 1341 | 1279, 1241 | 1145, 1095, 1058 | 960, 945 | 840 |
| **PEO 3** | 1466, 1455 | 1360, 1342 | 1279, 1241 | 1144, 1091, 1058 | 960, 945 | 840 |
| **PEO 10** | 1466, 1456 | 1360, 1342 | 1279, 1241 | 1143, 1087, 1058 | 960, 945 | 840 |
| **PEO 50** | 1466, 1455 | 1360, 1342 | 1279, 1241 | 1144, 1091, 1059 | 961, 945 | 840 |
| **PEO/kloro fenil hib-POSS** | | | | | | |
| **PEO 1/POSS** | 1467, 1455 | 1360, 1342 | 1280, 1241 | 1145, 1102, 1060 | 961, 947 | 841 |
| **PEO 3/POSS** | 1466, 1456 | 1360, 1341 | 1279, 1241 | 1142, 1091, 1058 | 960, 946 | 840 |
| **PEO 10/POSS** | 1466, 1456 | 1360, 1341 | 1279, 1241 | 1142, 1088, 1058 | 960, 945 | 840 |
| **PEO50/POSS** | 1466, 1456 | 1360, 1342 | 1279,1241 | 1142, 1086, 1058 | 961,945 | 840 |

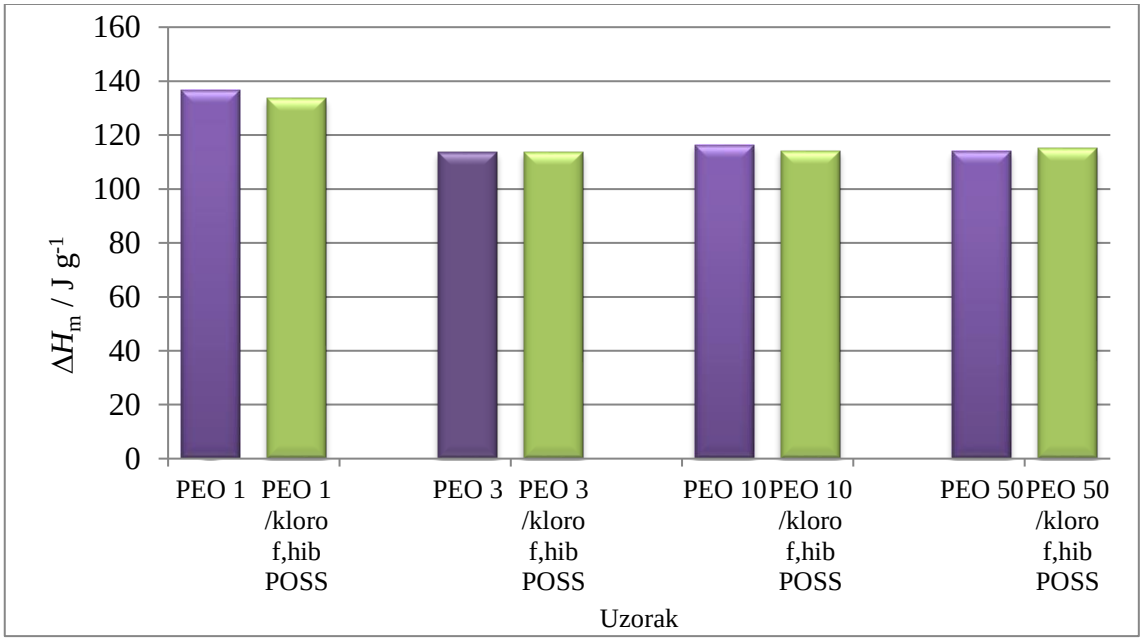
# 4. RASPRAVA

U ovome radu pripravljeno je osam različitih uzoraka od kojih prva četiri predstavljaju čisti PEO različitih molekulskih masa (100 000, 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$), a druga četiri predstavljaju kompozite kojima je dodano 5% nanočestica kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana (PEO/kloro f,hib-POSS). Uzorci su pripremljeni metodom taljenja u statičkim uvjetima te analizirani metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. Cilj ovog rada bio je odrediti toplinske karakteristike PEO/POSS nanokompozita, istražiti interakcije PEO-a i POSS-a te zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava PEO-a dodatkom kloro f,hib-POSS u cilju smanjivanja kristalne faze PEO-a.

## 4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Rezultat diferencijalne pretražne kalorimetrije su normalizirane DSC krivulje prikazane na slikama 27-50 iz kojih su određene toplinske karakteristike čistih polimera i PEO/ f,hib-POSS kompozita (talište, kristalište, staklište) prema normama HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011. Za svaki uzorak je snimljeno i ponovljeno mjerenje te su izračunate srednje vrijednosti dvaju mjerenja. Rezultati su prikazanim u tablicama 3 - 5. Na svim DSC krivuljama uočava se staklasti prijelaz u temperaturnom području od -60 do -50 °C koji odgovara staklištu PEO-a. Endotermni pik u temperaturnom području od 55-95 °C odnosi se na taljenje kristalne faze PEO-a dok egzotermni pik u temperaturnom području od 10-43°C na DSC krivuljama hlađenja predstavlja kristalizaciju PEO-a. Najnižu temperaturu taljenja ima PEO molekulske mase 100 000 (PEO 1) i to $T_{eim}$ = 56 °C, $T_{pm}$ = 71 °C i $T_{efm}$ = 89 °C. Vrijednosti ovih značajki za PEO 3, PEO 10 i PEO 50 više su za nekoliko stupnjeva (tablica 3). Razlog tome može bit smanjenje pokretljivosti segmenata polimerne makromolekule povećanjem molekulske mase.[26] Dodatkom kloro f,hib-POSS-a temperature taljenja mijenjaju se za najviše 3 °C što može biti u granicama eksperimentalne pogreške. PEO 1 ima najveću toplinu taljenja 136,5 J $g^{-1}$. Udio kristalne faze izračunat je iz izmjerenih toplina taljenja prema jednadžbi 2 i za PEO1 iznosi 73 % , dok ostali uzorci imaju 60 –

65 % kristalne faze. Dodatak modifikatora ne utječe na udio kristalne faze PEO-a što je vidljivo iz toplina taljenja prikazanih na slici 59.




**Slika 59.** Topline taljenja kristalne faze čistih PEO-a i PEO/kloro f,hib POSS nanokompozita

Temperature kristalizacije određene iz DSC krivulja hlađenja, prikazane u tablici 4, pokazuju da se kristalizacija odvija u području od 10-40 °C. Iz tih podataka se ne može uočiti značajan utjecaj molekulske mase niti dodatka nanočestica na kristalizaciju PEO-a. Najvišu vrijednost topline kristalizacije ima PEO1 i iznosi 130,7 J g$^{-1}$, dok su za ostale uzorke nešto niže, najviše za 30 J g$^{-1}$. Prema podacima prikazanim u tablici 5 može se zaključiti da molekulska masa nema utjecaja na područje staklastog prijelaza PEO-a koje iznosi -54 °C ($T_{eig}$), odnosno od -49 do -51 °C ($T_{mg}$). Promjene stakliša s dodatkom kloro f,hib POSS-a također su takve da se može smatrati da su u granicama eksperimentalne pogreške.

## 4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom provedena je tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije na ZnSe kristalu. Ova metoda koristi se za ispitivanje interakcija između polimerne matrice i nanočestica u polimernim

kompozitima kao i za identifikaciju polimera. Snimljene su obje strane pastila s obzirom da ova tehnika snima samo površinski sloj uzorka pri čemu su dobiveni identični spektri što ukazuje na homogenost uzoraka. Na slikama 51-58 prikazani su FT-IR spektrogrami svih uzoraka, a u tablici 6 prikazani su najistaknutiji valni brojevi vibracijskih vrpci. Vrpce pri valnom broju 840 $cm^{-1}$ pripisuju se njihanju $CH_2$ skupine i strižnoj deformaciji C-O-C skupine. Valnim brojevima 960 i 945 $cm^{-1}$ pripisuje se simetrično i asimetrično njihanje te istezanje $CH_2$ skupine. Simetrično istezanje C-O-C skupine, tzv. triplet na valnim brojevima 1145, 1094, 1060 $cm^{-1}$ ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Simetrično i asimetrično $CH_2$ uvijanje pripisuje se valnim brojevima 1279 i 1241 $cm^{-1}$. Na valnim brojevima 1360 i 1341 $cm^{-1}$ prikazan je tzv. dublet koji se odnosi na $CH_2$ njihanje, a valnim brojevima 1466 i 1456 $cm^{-1}$ opisana je simetrična i asimetrična $CH_2$ strižna deformacija.[4] Centralni pik karakterističnog tripleta (1094 $cm^{-1}$) pomiče se ka manjim vrijednostima povećanjem molekulske mase PEO-a, što vjerojatno ukazuje na nešto manji udio kristalne faze PEO-a i u skladu je s rezultatima DSC analize. Dodatak nanočestica ne utječe znatno na pomak ovog pika.

Izostanak interakcija PEO-a i kloro f,hib POSS nanočestica najvjerojatnije je posljedica loše dispergiranosti nanočestica u polimernoj matrici. Naime, kod priprave nanokompozita metodom taljenja u statičkim uvjetima može doći do aglomeracije nanočestica te se dobije obični kompozit, a ne nanokompozit.[17]

# 5. ZAKLJUČAK

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije i FT-IR spektroskopije istraživana su svojstva poli(etilen-oksida) različite molekulske mase i svojstva poli(etilen-oksida) modificiranog dodatkom 5 % nanočestica kloro fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksana.

Nađeno je da je PEO djelomično kristalni polimer koji pokazuje staklasti prijelaz u temperaturnom području od -60 do -50°C i talište u temperaturnom području od 55-95°C. Najveći udio kristalne faze ima PEO molekulske mase 100 000 i iznosi 70 %, dok ostali PEO-i molekulske mase 300 000, $1 \cdot 10^6$ i $5 \cdot 10^6$ imaju od 60 – 65 % kristalne faze. Centralni pik karakterističnog tripleta (1094 $cm^{-1}$) pomiče se ka manjim vrijednostima povećanjem molekulske mase PEO-a, što vjerojatno ukazuje na nešto manji udio kristalne faze PEO-a i u skladu je s rezultatima DSC analize. Dodatak nanočestica ne utječe znatno na pomak ovog pika.

Navedenim metodama istraživanja nisu potvrđene interakcije polimera i nanočestica. Izostanak interakcija PEO-a i kloro f,hib POSS nanočestica najvjerojatnije je posljedica loše dispergiranosti nanočestica u polimernoj matrici. Naime, kod priprave nanokompozita metodom taljenja u statičkim uvjetima može doći do aglomeracije nanočestica te se dobije obični kompozit, a ne nanokompozit.

# 6. LITERATURA


1. *Z. Janović*. Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 1-9
2. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, B. Andričić, P. Ćerdić*, Kinetička analiza izotermne razgradnje poli(etilen-oksida) modificiranog fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanima, Kem. Ind. **69** (2020) 261-268, doi: 10.15255/KUI.2019.058
3. *N. Stipanelov Vrandečić,* Karakterizacija polimera, PPT nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, str. 6.
4. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 3, 12, 55-70, 177-194, 202-207
5. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018., str. 16, 17, 31, 32
6. URL:http://www.kozlukonline.com/index.php/vijesti/svijet/2866-saznajte-koje-vas-plasticne-boce-truju-pogledajte-znak-na-dnu-ambalaze (17.3.2020)
7. URL: http://www.durocool.hr/v2/?product=rukavice-gumene-l (17.3.2020.)
8. URL: http://linoit.com/entry/image/16903051 (17.3.2020.)
9. URL:https://www.extremevital.com/hr/skije/skijaske-cipele-atomic-redster-jr-60-djecje-p-25161.html (17.3.2020.)
10. URL:https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A146/datastream/PDF/view (17.3.2020.)
11. URL:http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf (18.3.2020.)
12. *M. Jakić, N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg*, The influence of poly(ethylene glycol) on thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, J. Therm. Anal. Calorim. **1** (2016) 1-12, doi: 10.1016/j.tca.2009.10.005
13. *M. Jakić, N. Stipanelov Vrandečić, V. Ocelić Bulatović, E. Govorčin Bajsić*, Miscibility of Poly(Vinyl Chlorie) with Poly(Ethylene Oxide) of Different Molecular Weights, Chem. Biochem. Eng. Q.,**30** (2016) 61-71, doi: 10.15255/CABEQ.2015.2290
14. URL:https://www.cosmopolitan.hr/clanci/kako-stedim-vrijeme/kako-radi-persil-duo-caps (18.3.2020.)

15. *Y. J. Liu*, Synthesis, Structure, and Reactions of Poly(ethyelene oxide)/V2O5 Intercalative Nanocomposites, Chem. Mater. **8** (1996) 525-534
16. URL:https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta02621d#!divAbstract (18.3.2020.)
17. *M. Ivanković*, Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007), 156-167
18. *E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials **2** (2012), 445-475, doi: 10.3390/nano2040445
19. *E. Ayandele*, Polyhedral Oligomeric Silsesquixane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials 2 (2012), 445-475
20. URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adem.201800667 (18.3.2020)
21. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Sveučilište u Splitu (2014), str. 37., 172.
22. HRN EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
23. HRN EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
24. *A. M. Rocco, R. P. Peveira, M. I. Felisberti*, Miscibility, crystallinity and morphological behaviour of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), Polymer **42** (2001), 5199-5205
25. URL:https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm (18.3.2020.)
26. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić,* Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight, Thermochim. Acta **489** (2010) 71-80, doi: doi:10.1016/j.tca.2009.10.005