

Utjecaj morfologije punila na svojstva PVC-a

Židić, Pamela

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:021155>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Pamela Židić

UTJECAJ MORFOLOGIJE PUNILA NA SVOJSTVA PVC

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, red. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Dr. sc. Domagoj Vrsaljko, doc.

Zagreb, srpanj 2015.

ZAHVALA

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem profesorici dr. sc. Sanji Lučić Blagojević koja je svojim stručnim i nesebičnim savjetima oblikovala ideju i uvelike mi pomogla pri izradi ovog rada te ujedno prihvaćanjem mentorstva pridonijela mojoj budućnosti. Također veliko hvala dr.sc. Zrinki Buhin Šturlić na velikoj pomoći, srdačnom strpljenju i izdvojeom vremenu za moje brojne upite, bez koje ovaj rad ne bi bio priveden kraju.

Posebna zahvala mojoj majci na izuzetnoj podršci i ljubavi bez čijeg odricanja ne bih mogla ostvariti svoj uspjeh na studiju.

SAŽETAK

PVC, poli(vinil-klorid) je jedan od toplinski najnestabilnijih polimera. Među velikim brojem dodataka koji su potrebni PVC-u za njegovu uspješnu preradu, značajno mjesto zauzimaju anorganski materijali tj. punila. Od posebnog je interesa istraživanje dodatka nano i mikropunila te njihov utjecaj na svojstva kompozita.

U ovom radu ispitivana je morfologija, mehanička i toplinska svojstva poli(vinil-klorida) uz dodatak različitih masenih udjela punila. Korišteno je prirodno punilo perlit mikrodimenzija i sintetsko nanopunilo pirogena silika. Temperatura staklastog prijelaza određivana je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska stabilnost metodom termogravimetrijske analize (TGA). Morfologija čestica punila, raspodjela punila u PVC matrici te mehanizam popuštanja određeni su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Mehanička svojstva polimerne matrice PVC te kompozitnih sustava određivana su testom jednoosnog istezanja na mehaničkoj kidalici. Kompozitima je određena i tvrdoća, mjerenjem shoremetrom A.

Rezultati su pokazali da dodatak punila ne utječu na temperaturu staklastog prijelaza. Ispitivanjem toplinske stabilnosti pokazalo se kako dodatak perlita poboljšava toplinska svojstva PVC-a, dok dodatkom aerosila dolazi do promjene toplinskih svojstava tek pri višim koncentracijama. Analiza mehanizma popuštanja i mehaničkih svojstava upućuje da dodatak perlita pogoršava mehanička svojstava; smanjuje vrijednost prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada kidanja u odnosu na čistu PVC matricu. Aerosil nije utjecao na promjenu mehaničkih svojstava PVC matrice. Dodatak oba punila povećao je tvrdoću PVC matrice.

Ključne riječi: PVC, poli(vinil-klorid), kompozitni sustav PVC/punilo, pirogenasilika, perlit, morfologija, toplinska svojstva, stabilnost, mehanička svojstva

ABSTRACT

PVC, poly(vinyl chloride) is one of the most thermally unstable polymers. Among the large number of supplements required for successful treatment of PVC, significant place have inorganic materials i.e. fillers. Special interests of researchers are nano and microfillers and their influence on the composite properties.

In this study, mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride) with different amount of the fillers have been studied. The fillers which were used are natural filler perlite and synthetic filler pyrogenic silica. Glass transition temperature was determined with differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability with thermogravimetric analysis (TGA). Mechanical properties of the PVC polymer matrix and PVC composites were determined on mechanical testing machine by tensile test. To investigate the morphology of the filler particles, distribution of the filler in polymer matrix and the failure mechanism, scanning electron microscope (SEM) was used. Hardness of the PVC and PVC composites were determined using shoremeter A.

Results showed that the addition of both fillers did not influence on the PVC glass transition temperature. Analysis of thermal stability has shown that the addition of perlite improves thermal stability of PVC, while aerosil affects PVC's thermal stability only at higher concentration. Analysing the mechanism of failure and mechanical properties, it was concluded that the addition of perlite have negative influence on mechanical properties. In general, the addition of perlite reduces all mechanical characteristic values such as tensile strength, elongation at break and work of break. Aerosil did not affect mechanical properties of the PVC matrix. Addition of both fillers increased the hardness of PVC matrix.

Keywords: poly(vinyl chloride) (PVC), composite system PVC/filler, pyrogenic silica, perlite, thermal properties, stability, mechanical properties

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni kompoziti	2
2.2. Struktura i svojstva poli(vinil-klorida)	5
2.3. Punila	8
2.3.1. Utjecaj punila na mehanička svojstva kompozita	10
2.3.2. Utjecaj punila na toplinska svojstva	10
2.3.3. Silika punilo	11
2.3.4. Perlit	11
2.4. Utjecaj punila na strukturu i svojstva poli(vinil-klorida)	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Priprava kompozitnog sustava PVC/punilo	15
3.2. Određivanje toplinskih svojstava PVC kompozita DSC tehnikom	16
3.3. Određivanje toplinske stabilnosti PVC kompozita TGA tehnikom	17
3.4. Određivanje mehaničkih svojstava PVC kompozita	18
3.5. Određivanje morfologije punila i mehanizma popuštanja PVC kompozita	19
3.6. Određivanje tvrdoće PVC kompozita	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Određivanje toplinskih svojstava PVC kompozita DSC tehnikom	21
4.2. Toplinska razgradnja PVC matrice i kompozita	23
4.3. Morfologija punila i dispergiranost punila u PVC matrici	31
4.4. Mehanizam popuštanja i mehanička svojstva PVC kompozita	33
4.5. Određivanje tvrdoće PVC kompozita	38
5. ZAKLJUČCI	40
6. LITERATURA	41

1. UVOD

PVC, poli(vinil-klorid) je termoplastični polimer koji zauzima važno mjesto u brojnim primjenama. U komercijalnoj je uporabi već 70 godina te je vrlo konkurentan u smislu cijene. Budući da zbog niske toplinske stabilnosti uspješna prerada PVC-a ne bi bila moguća bez različitih dodataka kao što su toplinski stabilizatori, omekšavala, poboljšavala preradljivosti i toplinske postojanosti oblika te različitih punila, svi navedeni dodatci stalno se unaprjeđuju i uvode se novi.

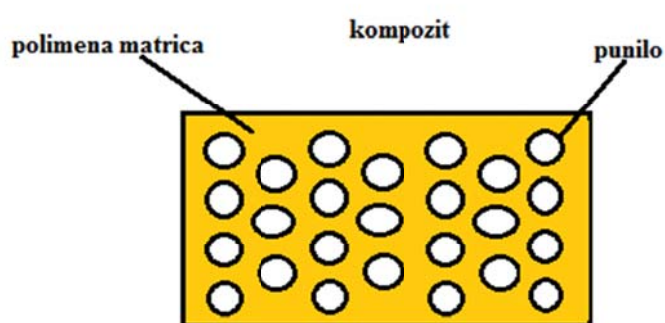
Svojstva polimernih materijala moguće je oblikovati u željenom smjeru upravo dodatkom anorganske komponente punila. Osim o svojstvima matrice, svojstva kompozitnog materijala značajno ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli veličina čestica punila, obliku čestica, specifičnoj površini punila, te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Istraživanja utjecaja nanopunila kojima je najmanje jedna dimenzija reda veličine nanometra omogućavaju nove pomake u području polimernih kompozita. Nanopunila zbog malih dimenzija i velike specifične površine mogu imati značajan učinak na svojstva polimera već pri malim udjelima.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaje dvaju vrsta punila, prirodnog-perlita mikrometarskih veličina čestica i sintetskog-aerosila nanometarskih veličina čestica, različitih masenih udjela na toplinska, mehanička svojstva, morfologiju i tvrdoću komercijalnog poli(vinil-klorida).

2. TEORIJSKI DIO

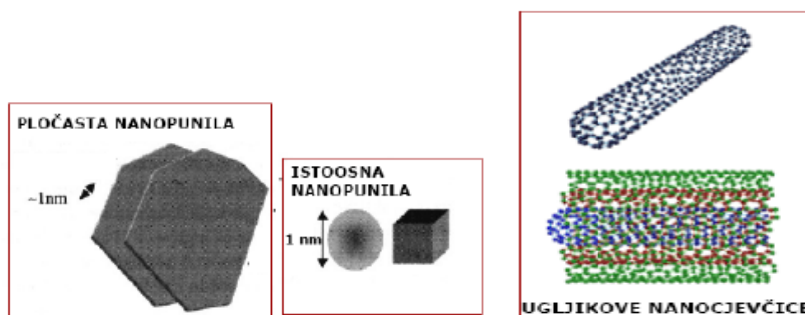
2.1. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi koji se sastoje od jedne kontinuirane faze (polimerne matrice) koja obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza (punila/ojačavala) (*Slika 1*). Pritom je uloga matrice razdjeljivanje i prenošenje opterećenja na punilo ili ojačavalo, njihova zaštita od vanjskog utjecaja te uklanjanje smičnog naprezanja kompozita.¹



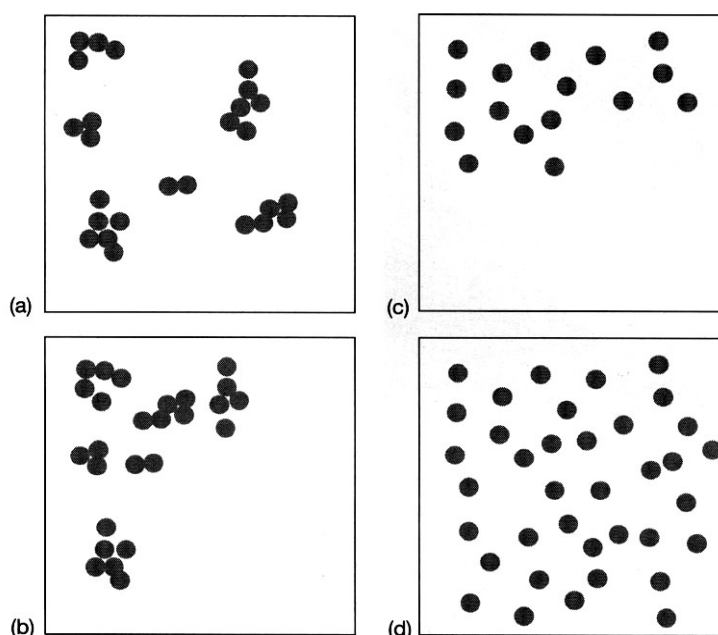
Slika 1. Prikaz polimernog kompozita kao višefaznog sustava²

Dodatak sintetskih ili prirodnih anorganskih materijala polimernoj matici poboljšava svojstva polimernih materijala, te snižava cijenu materijala. U počecima primjene polimernih materijala koristila su se klasična mikro punila u obliku čestica, vlakna ili pločastih nanopunila. Danas uz mikropunila, sve je šira upotreba nanopunila u svrhu dobivanja polimernih kompozita (*Slika 2*).



Slika 2. Vrste nanopunila²

Polimerni nanokompoziti su kompoziti koji sadrže punila ili ojačavala kojima je barem jedna dimenzija nanometarske veličine. Kako bi nanokompozit imao dobra svojstva, potrebno je postići dobru raspodijeljenost punila unutar matrice (opisuje homogenost kroz uzorak) i dispergiranost punila (opisuje nivo aglomeriranosti punila) u polimernoj matrici (*Slika 3*). S obzirom da nanopunila imaju sklonost aglomeraciji teško je postići njihovu dobru disperziju unutar polimerne matrice.²



Slika 3. Različite vrste raspodjele i dispergiranosti punila

- a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost i d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila²

Nanokompoziti se mogu pripremiti postupcima miješanja u otopini, miješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze. Češći je način pripreme miješanje, iako i takav način pripreme pokazuje određene nedostatke. Naime, teško je postići da dispergirana faza bude doista nanometarskih dimenzija jer nanočestice teže aglomeraciji kako bi smanjile površinsku energiju. Aglomerate je teško razbiti pa je stoga rezultat pripreme nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica.¹

Glavne razlike između mikrokompozita i nanokompozita su u veličini čestica punila, veličini međupovršine matrica/punilo, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

Razlike u veličini čestica punila

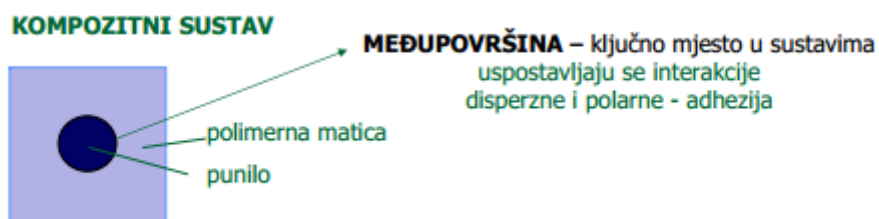
Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila. Tako na primjer male čestice (nanopunila) ne skreću značajno svjetlo pa je moguće održati optičku prozirnost (čistoću) i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita.

Razlike u morfologiji mikrokompozita i nanokompozita

Smanjenjem veličine čestica punila na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita; smanjuje se udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila.

Razlike u veličini međupovršine

Međupovršina (*Slika 4*) je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja/interakcije (disperzne, polarne ili kemijske veze). O jačini interakcija na međupovršini ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom naprezanju. Veličina međupovršine ovisi o veličini specifične površine punila koja opet značajno ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio mikro i nanopunila, nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) s okolnom polimernom matricom.



Slika 4. Međupovršina kompozitnog sustava²

Razlike u udjelu matrice u međufaznom sloju

Međufazni sloj ili međufaza trodimenzionalan je kontakt između faza u kompozitnom sustavu i definira se kao međufazni sloj ili međufaza (*Slika 5*). Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula i u masu polimera dok se razlika među njima u potpunosti ne izgubi.²



Slika 5. Prikaz međufaznog sloja u polimernom kompozitu²

U nanokompozitnim sustavima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju, u odnosu na sustave s mikro punilima. Stoga se većina utjecaja postiže već pri malim volumnim udjelima punila, a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala.²

2.2. Struktura i svojstva poli(vinil-klorida)

Poli(vinil-klorid), PVC, je naziv za grupu plastomera koji sadrže makromolekule s ponavljajućim jedinicama $-(CH_2-CHCl)_n-$. Najstariji je i više od 70 godina jedan od najvažnijih polimera s kapacitetom od oko 20 % ukupne svjetske proizvodnje polimera. Drugi je po volumenu potrošnje, iza poliolefina i ispred stirena. Industrijska proizvodnja PVC-a počela je 1927. godine s kopolimerima vinil-klorida (VC) i vinil-acetata, vinil-etera te akrilnih estera. Prva industrijska homopolimerizacija vinil-klorid monomera (VCM) provedena je 1937. u SAD-u, u *Union Carbideu*, i u Njemačkoj, u *IG-Farbenu*, s godišnjom proizvodnjom od samo nekoliko stotina tona.³ Kako mu je proizvodnja i potrošnja u svijetu rasla tijekom godina vidljivo je u *Tablici 1*.

Tablica 1. Rast proizvodnje i potrošnje PVC-a u svijetu³

Godina	Kapacitet/10 ⁶ t	Potrošnja/10 ⁶ t
1939.		0,001
1950.		0,220
1960.	2,0	1,1
1970.	7,0	6,6
1980.	18,0	11,0
1998.	27,7	24,0
2000.	31,0	25,7
2002.	33,5	27,4

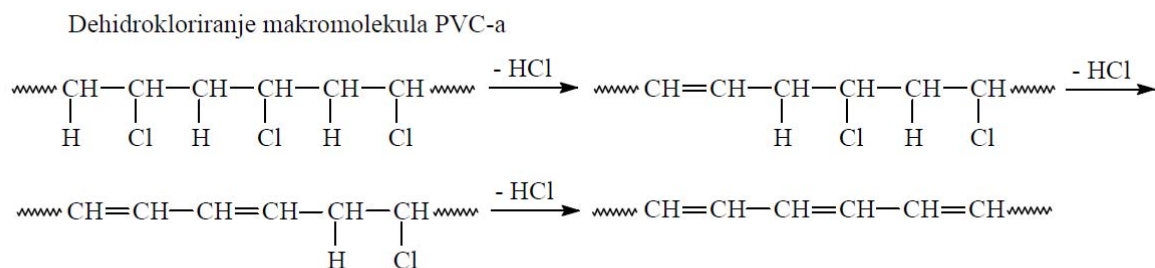
PVC se većinom proizvodi postupkom kojeg nazivamo suspenzijski postupak polimerizacije u obliku praha koji služi za daljnju proizvodnju tvrdog ili mekog PVC-a.⁴ Tvrdi PVC nastaje izravnom preradom polimernog praha uz neophodni dodatak stabilizatora bez kojeg se ne bi mogao preraditi. To je proziran, tvrd, žilav i teško prerađljiv materijal, ali vrlo stabilan na utjecaje atmosfere, vlage i kemikalija, veće prekidne čvrstoće u odnosu na meki PVC. Meki PVC dobiva se dodatkom plastifikatora, produkt je suhi prah koji se dalje zagrijava u homogenu masu. Svojstva mekog PVC-a ovise o udjelu i vrsti plastifikatora. Slabijih je mehaničkih svojstava od tvrdog PVC-a, manje otporan prema djelovanju topline, savitljiv, rastezljiv i lako se prerađuje (Tablica 2).⁵

Tablica 2. Fizikalna i mehanička svojstva tvrdog i mekog poli(vinil-klorida)⁵

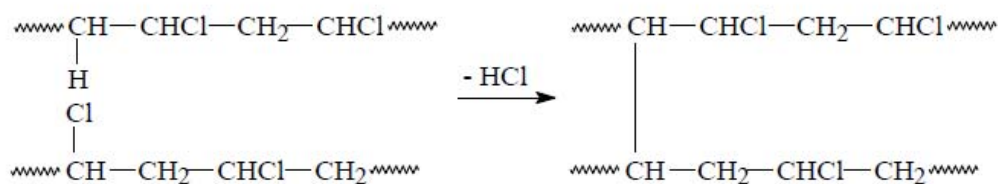
SVOJSTVO	Jedinice	TVRDI PVC	MEKI PVC
Gustoća	g/cm ³	1,38-1,55	1,16-1,35
Vlačna čvrstoća	N/mm ²	40-60	10-25
Produljenje pri raskidu	J/m	30-70	250-450
Tlačna čvrstoća	N/mm ²	55-90	6-12
Zarezna udarna žilavost	J/m	-	25-1000
Modul elastičnosti	N/mm ²	20-1000	-
Tvrdoća		D 65-85	A40-100
Indeks loma		1,52-1,55	-
Specifični toplinski kapacitet	JK ⁻¹ g ⁻¹	0,8-1,1	1,3-2
Toplinska provodnost	W K ⁻¹ cm ⁻¹	(15-20)*10 ⁻⁴	(13-17)*10 ⁻⁴
Koeficijent toplinskog rastezanja	K ⁻¹	(5-10)*10 ⁻⁵	(7-25) 10 ⁻⁵
Temperatura stalne upotrebe	°C	65-85	50-70

Čisti poli(vinil-klorid) je kruti materijal sa staklištem oko 80 °C što znači da se na sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju. Spada u tvrde i jake polimere. Ovi polimeri podnose velika naprezanja, imaju visok modul elastičnosti, visoke vrijednosti prekidne čvrstoće, no niske vrijednosti prekidnog istezanja. Dovoljna im je mala energija za lom materijala.

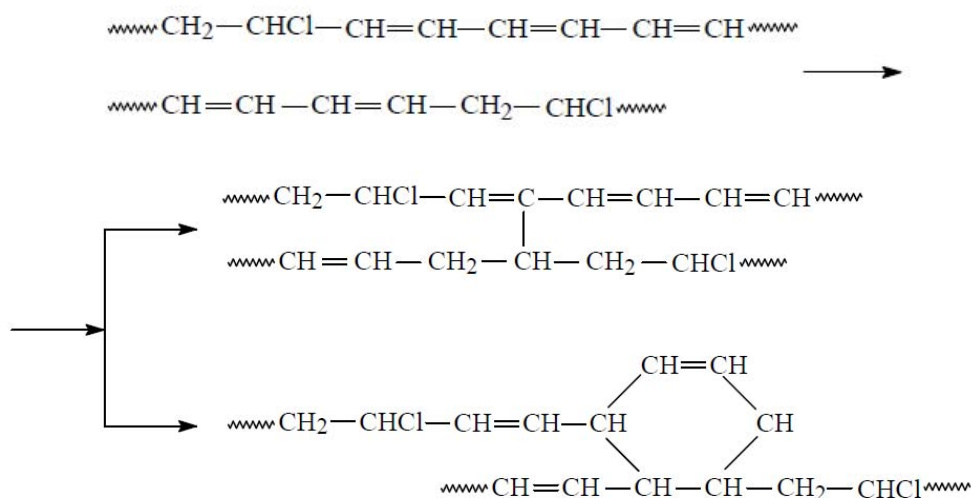
Kao što je ranije rečeno PVC je toplinski vrlo nestabilan, njegova razgradnja započinje pri relativno niskim temperaturama, već iznad temperature staklišta (~80 °C) (Slika 6).⁶



Intermolekulno dehidrokloriranje



Umreženje dehidrokloriranih lanaca

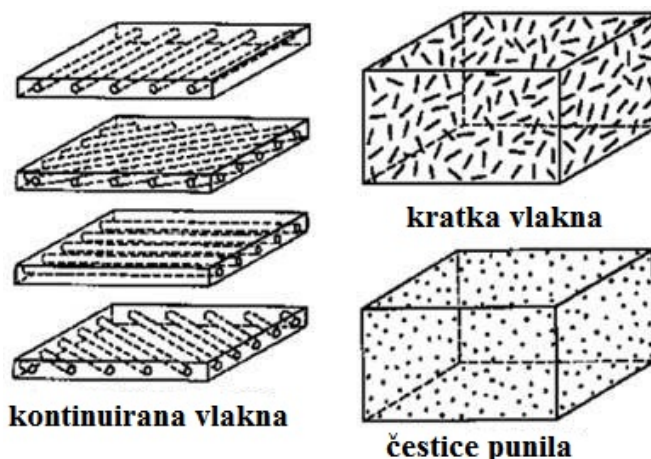


Slika 6. Toplinska razgradnja PVC-a⁶

Razgradnja se odvija uzastopnom eliminacijom plinovitog klorovodika (HCl) kroz intra- i inter-molekulno dehidrokloriranje bez cijepanja osnovnog lanca, uz nastajanje polienskih nizova (nizova s konjugiranim dvostrukim vezama) i umreženih struktura. Zbog nastanka dvostrukih veza materijal postaje obojen. Temperatura pri kojoj započinje dehidrokloriranje ovisi o uvjetima okoline, ali najčešće započinje oko 100 °C pri čemu se oslobađa manje od 5 % HCl-a. Oslobodeni HCl djeluje kao autokatalizator procesa razgradnje te slijedi brza reakcija koja je gotovo potpuna pri temperaturi 250 °C (*Slika 6*). Dehidroklorirani lanci mogu nadalje međusobno reagirati uz nastajanje umreženih i cikličkih struktura.⁶ Toplinski iniciran proces razgradnje nastavlja se u prisutnosti kisika brзом oksidacijskom razgradnjom. Proces se naziva *termooksidacijska razgradnja*, a odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku razgradnju. Tijekom razgradnje poli(vinil-klorida) dolazi do diskoloracije, promjene mehaničkih, fizikalnih, dielektričnih i drugih svojstava.⁷

2.3. Punila

Pod pojmom punila podrazumijevaju se uglavnom vrlo jeftini anorganski materijali, definirani kao male čestice (ispod 100 mikrometara) koja se rabe kao dodatci polimernim materijalima izloženima velikim opterećenjima. Uloga punila je poboljšanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala i smanjenje cijene gotovog proizvoda. Postoje kompoziti koji mogu biti ojačani vlaknima (kratka ili kontinuirana) i kompoziti ojačani česticama punila (*Slika 7*).



Slika 7. Kompozit ojačan vlaknima i česticama punila¹

Čestice punila mogu biti različitih veličina što utječe na konačna svojstva kompozita. Djelotvornost ojačanja izraženija je kod kompozita ojačanih vlaknima pri čemu vlakna mogu biti: kratka (viskeri, vlakna ili žice) ili kontinuirana (jednosmjerno ili dvosmjerno). Odabir materijala vlakana ovisi o željenim svojstvima konačnog proizvoda, a najčešće se koriste staklena, aramidna ili ugljična vlakna. Staklena vlakna najčešća su i najjeftinija ojačavala, a dobivaju se iz jeftinih sirovina za staklo: kremenog pijeska, vapnenca, borne kiseline i različitih mineralnih dodataka. Kompoziti ojačani staklenim vlaknima koriste se kao kućišta vozila, trupovi plovila, cijevi, spremnici, industrijski podovi i slično. Ugljična vlakna razvijena su zbog potrebe za vlaknima veće čvrstoće i modula od staklenih vlakana, a najčešće se proizvode toplinskom obradom poli(akrilonitrila) (PAN) ili rejon (regenerirane celuloze). Kompoziti ojačanim ugljičnim vlaknima imaju višu cijenu u odnosu na prethodne, a koriste se uglavnom za proizvodnju visokozahtjevne opreme (sportska, vojna, dijelovi zrakoplova). Aramidna vlakna ili Kevlar vlakna velike su rastezne čvrstoće i modula te odlične otpornosti na visoke temperature. Podložna su degradaciji u prisutnosti jakih kiselina i baza, ali prema drugim otapalima relativno su inertna. Najvažnija primjena im je u proizvodnji zaštitne opreme (neprobojni prsluci) te guma, užadi i slično.

Oblik i veličina čestica punila ovise uglavnom o podrijetlu i načinu pripreme. Većina amorfnih punila dobivenih brzim procesima ima sferni oblik, kao što je primjerice dobivanje pirogenesilike. Punila pripremljena sporim procesima uglavnom su kristalaste strukture, kao što su kaolin, talk, cinkov oksid, barit itd. Utvrđeno je da se u kristalastim polimerima punila smještaju u amorfnim područjima. Ovisno o jakosti interakcija između punila i polimera, punila se mogu podijeliti na aktivna i neaktivna. Neaktivna punila imaju funkciju koncentratora naprezanja, pospješuju pojavu kidanja polimera u njegovoj masi te snižavaju energiju neophodnu za fizikalne promjene polimera. Aktivna punila stupaju u interakcije s polimerom, preko Van der Waalsovih sila, kemisorpcijskih sila i eventualno kovalentnih sila. Aktivnost punila uvjetovana je međusobnom adhezijom između punila i polimera, a ovisi o fizikalno kemijskom karakteru međupovršine polimer/punilo, koja određuje veličinu adsorpcije na krutu površinu i vrstu sila koje djeluju između punila i polimera. Kako bi se poboljšala adhezija na međupovršini matrica/punilo i spriječila aglomeracija, tj. postigla što bolja dispergiranaost punila u polimernoj matrici površina punila se često obrađuje organsko-anorganskim molekulama. Najčešće korišteni agensi su silani jer imaju centralni atom silicija na koji su povezane dvije reaktivne skupine (organska i anorganska) koje se vežu na česticu punila odnosno s polimerom. Takvo obrađeno punilo omogućava krojenje svojstava na međupovršini punilo/polimer, a time i konačnih svojstava materijala.¹

2.3.1. Utjecaj punila na mehanička svojstva kompozita²

S obzirom da punila imaju visok modul, svojim dodatkom povećavaju modul u tradicionalnim mikrokompozitima, a u nekim sustavima i čvrstoću kompozita. Također snižavaju prekidno istezanje i udarnu čvrstoću. Razlog tomu je to što čestice punila predstavljaju središta koncentracije naprezanja u sustavu. Međutim nanopunila u nanokompozitima mogu povećati modul i čvrstoću uz zadržavanje ili čak povećanje rastezljivosti s obzirom da male čestice nanopunila ne stvaraju velike koncentracije naprezanja, te s obzirom da imaju veliku specifičnu površinu punila.

U tradicionalnim kompozitima se u matrice niskog modula dodaju punila visokog modula elastičnosti. Prijenos opterećenja s matrice na punilo uzrokuje porast modula kompozita. Međupovršina ima značajnu ulogu u kontroli modula kompozitnog sustava. Tako primjerice viša vrijednost smičnog naprezanja na međupovršini osigurava kraći i efikasniji prijenos opterećenja kroz kompozitni sustav pa se povećava i modul kompozita. Veći omjer dimenzija punila l/d osigurava veću dužinu punila koji prenosi maksimalno opterećenje i veći modul kompozita. Drugi mehanizam koji značajno utječe na povišenje modula (pored prijenosa opterećenja) je utjecaj površine punila na ograničenu gibljivost polimernih molekula (međufazni sloj) čime se povećava staklište (T_g), a time i modul matrice.

Dodatkom punila najčešće dolazi do smanjenja prekidnog istezanja i to iz dva razloga. Prvi razlog je smanjenje volumnog udjela polimera što doprinosi smanjenju istezanju. Drugi razlog je činjenica da mikropunila ili agregati predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja, uslijed čega se stvaraju defekti koji ubrzo postaju veći od kritične napukline zbog koje dolazi do kidanja. Ukoliko su čestice nanopunila dobro dispergirane, ne dolazi do aglomeracije pa nema ni kritičnih mjesta u kojima bi došlo do koncentracije naprezanja i stvaranja napuklina. Zbog toga je pri pripremi kompozita nužno osigurati dobru raspodjelu punila bez agregata.

2.3.2. Utjecaj punila na toplinska svojstva²

Toplinska stabilnost polimernih kompozita ovisi o temperaturi, vrsti i količini dodanog punila. Punila mogu utjecati na poboljšanje toplinske stabilnosti, smanjenje toplinske stabilnosti ili imati kompleksan utjecaj na toplinsku stabilnost ovisno o raznim faktorima. Najveći doprinos poboljšanju termičke stabilnosti polimernih materijala imaju slojevitá nanopunila.

2.3.3. Silika punilo⁸

Silika punilo predstavlja nanopunilo raspona čestica od 2 do 700 μm . Silika punilo je amorfno te se dijeli na koloidnu i pirogenu koje se značajno razlikuju u morfologiji čestica. Pirogenananasilika je amorfni, sintetski materijal sfernih čestica, veličine primarnih čestica 5-50 nm koje su sklone agregaciji. Koloidna silika je suspenzija finih amornih i sfernih čestica, obično u vodenoj fazi. Većina koloidnih silika pripravljene su kao monodisperzne suspenzije, koje ovisno o uvjetima pripreme imaju promjer čestica veličine od 30 do 100 nm. I pirogena i amorfna silika često se koristi kao anorganske komponente u polimernim materijalima zbog kemijske stabilnosti, velike specifične površine te lake dostupnosti. Ukoliko su silika čestice jednoliko raspodijeljene i dispergirane u polimernoj matrici može se postići poboljšanje mehaničke čvrstoće, krutosti, udarne žilavosti i optičkih svojstava kompozitnih materijala. Zbog silanolnih skupina na površini, nanočesticesilike su hidrofilne. Površina silikananočestica može se obraditi različitim sredstvima za vezanje te tako obrađeno punilo omogućava krojenje svojstava na međupovršini matrica/punilo, a time i konačnih svojstava materijala.

2.3.4. Perlit

Punilo perlit je ekspanzirani, prirodni vulkanski pijesak s velikim udjelom vode. U pravilu nastaje hidratizacijomopsidijana. Perlit je punilo s česticama sačaste strukture prosječne veličine oko 200 μm . Prilikom zagrijavanja na visokim temperaturama u njemu kristalna voda prelazi u paru i povećava volumen čestice perlita i do 20 puta.⁹ Tako proizvedene granule perlita imaju mnogostruku upotrebu u industriji. Perlit se upotrebljava u građevinarstvu kao toplinska izolacija, a zbog svoje negorivosti služi i kao zaštita od požara. Perlit se koristi i u proizvodnji boja, kao filter u proizvodnji pića, u proizvodnji stakla kao sredstvo za vezanje šljake, u specijalnim zubnim pastama za skidanje naslaga sa zuba itd.¹⁰

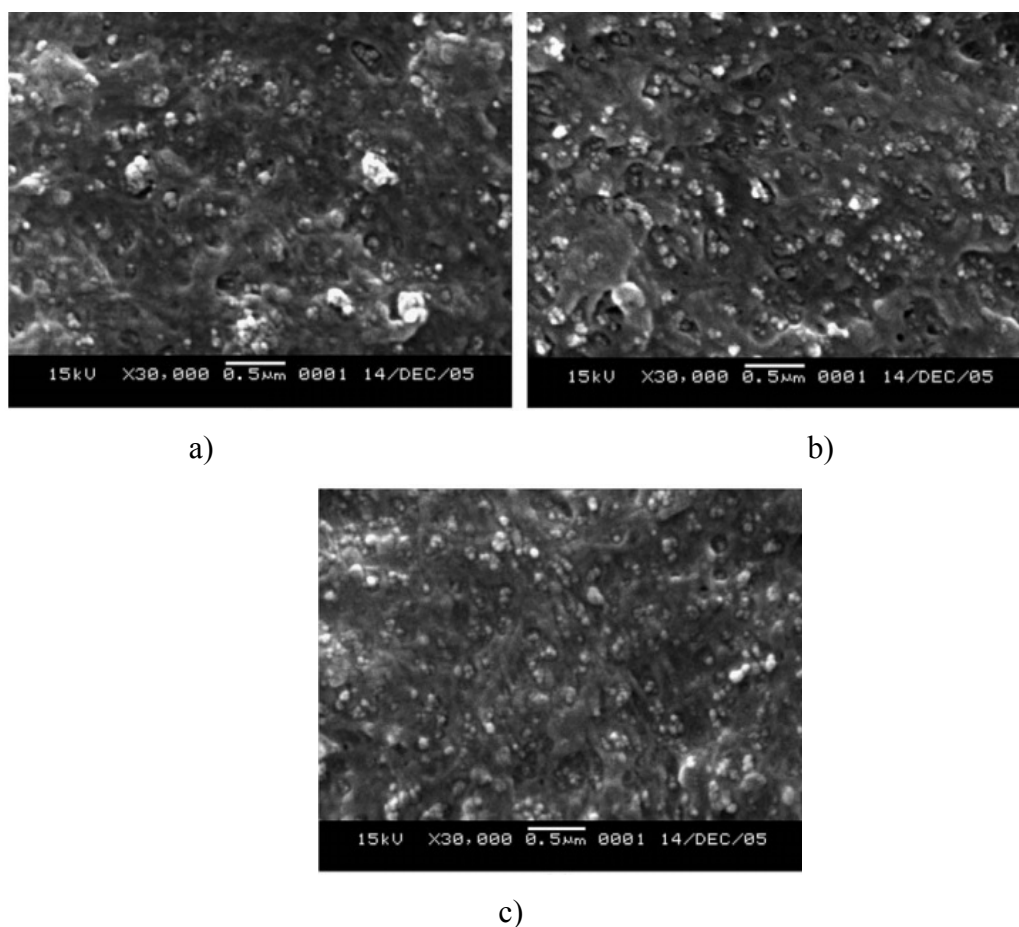
2.4. Utjecaj punila na strukturu i svojstva poli(vinil-klorida)

Dosadašnjim istraživanjima dokazan je utjecaj punila na razna svojstva polimernih materijala među kojima su opsežna istraživanja provedena na PVC-u. Primjena ugljikovih nanocjevčica u PVC kompozitima proširila je primjenu uporabe polimernih materijala. U novije vrijeme uvelike se istraživao utjecaj ugljikovih nanocjevčica na vodljivost PVC-a.^{11,12} Pokazalo se da vodljivost polimera ovisi o koncentraciji dodanih ugljikovih nanocjevčica. Porast koncentracije ugljikovih nanocjevčica vodi do poboljšanja električnih svojstava

polimera, a da se pri tom ne mijenjaju svojstva samog polimera. Također postoje i istraživanja o utjecaju istoosnih (ZnO , TiO_2 , Al_2O_3) punila na električnu provodnost kompozitnog sustava PVC- LiClO_4 . Zbog interakcija koje nastaju između Li i O atoma dolazi do poboljšanja električnih svojstava kompozita dodatkom ovih punila.¹³

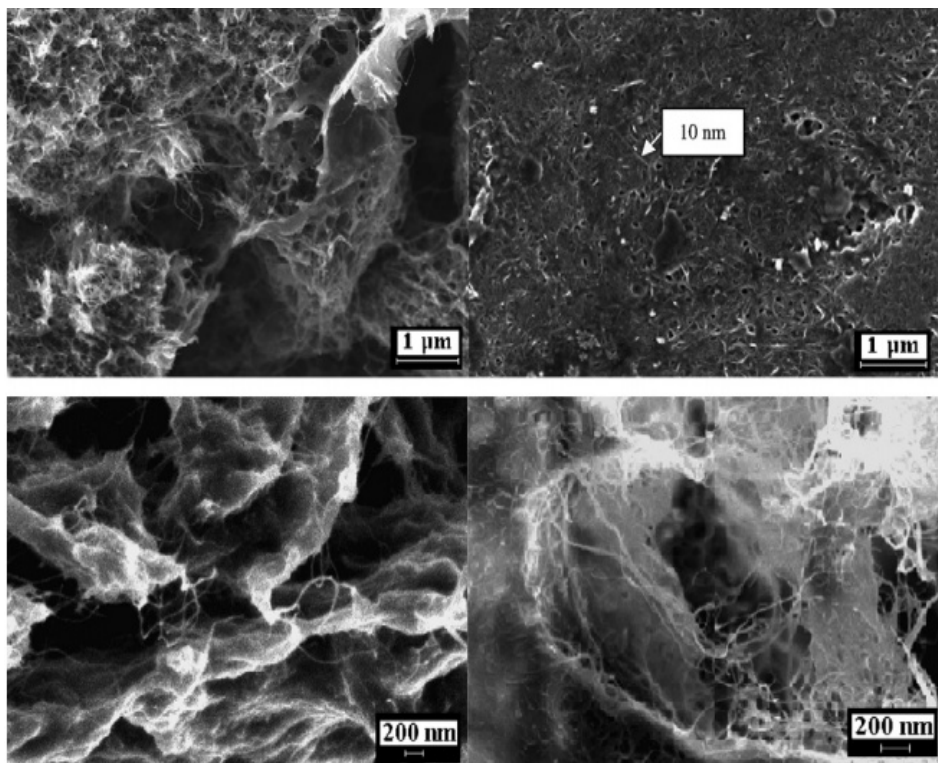
Istraživanja o utjecaju istoosnih punila na fotokatalitičku razgradnju PVC pokazala su da takva punila ubrzavaju razgradnju PVC što ima jako nepovoljan učinak na PVC^{14,15}. Rezultati ispitivanja utjecaja slojevitih punila na gorivost PVC pokazali su da slojevita punila smanjuju gorivost PVC.¹⁶

U istraživanjima o utjecaju SiO_2 na PVC korištena je neobrađena i obrađena silika. Kao modifikatori korišteni su dimetildiklorsilan (DMCS), γ -metilakriloksipropiltrimetkoski silan (KH570). Rezultati SEM analize prikazani na *Slici 8* pokazali su da je došlo do stvaranja agregata silike u sva tri slučaja. Neobrađena silika je agregirala unutar PVC matrice, a te su agregirane čestice dosegle veličinu od 300nm. Obradena silika je također stvorila agregate, veličine 100 nm.¹⁷



Slika 8. SEM mikrofije a) PVC i neobrađena silika; b) PVC i silika obrađena KH570-om; b) PVC obrađena DMCS-om¹⁷

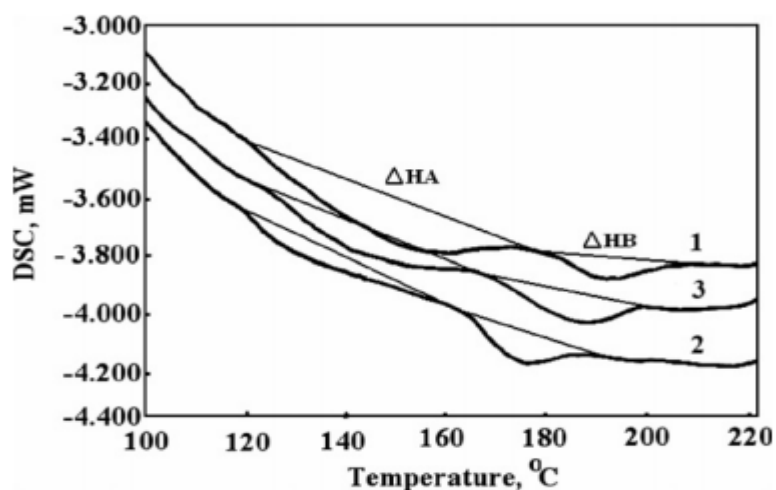
Istraživanja o utjecaju ugljikovih nanocjevčica (CNT) na morfološka svojstva PVC pokazala su da se ugljikove nanocjevčice homogeno raspoređuju unutar polimerne matrice u obliku mikroagregata (*Slika 9*)¹¹.



Slika 9. SEM mikrografije kompozita PVC+CNT¹¹

Provedena su istraživanja o utjecaju istoosnih nanopunila; ZnO, TiO₂, Al₂O₃ na morfologiju PVC-a. Dodatkom ZnO punila u PVC dolazi do stvaranja agregata unutar PVC-a, međutim ti agregati su dobro dispergirani unutar matrice. Na SEM mikrografijama kompozita PVC-LiClO₄ su mikropore koje su rezultat interakcija PVC-a i tetrahidrofurana (otapalo korišteno pri pripravi kompozita s LiClO₄). Dodatkom ZnO, TiO₂ i Al₂O₃ dolazi do stvaranja nekolicine manjih agregata i dobre raspodijeljenosti punila unutar mikropora, dok pri veći koncentracijama punila (25 % mas.) nastaju agregati punila.¹³

Analiza DSC rezultata provedenih istraživanja utjecaja ugljikovih nanocjevčica s jednom i više stijenki na svojstva PVC-a pokazala je da navedeno punilo nije utjecalo na promjenu toplinskih svojstava PVC-a (*Slika 10*)¹¹.



Slika 10. DSC krivulje 1. Čisti PVC, 2. PVC+CNT s jednom stijenkom, 3. PVC+CNT s više stijenki¹¹

Utjecaj istoosnih punila; ZnO, TiO₂ Al₂O₃ pokazala su da osim ZnO koji nije utjecao na temperaturu staklastog prijelaza, ostala dva punila smanjuju tu temperaturu.¹³ Prema drugim istraživanjima pokazalo se da dodatak montmorilonita povećava vrijednosti temperature staklastog prijelaza.¹⁸ Istraživanja o utjecaju agalmatolita na PVC pokazala su da navedeno punilo smanjuje temperaturu staklastog prijelaza.¹⁹

Mehanička svojstva PVC-a s ugljikovim nanocjevčicama ovise o obradi njihove površine. Neobrađene ugljikove nanocjevčice²⁰ nisu utjecale na mehanička svojstva PVC-a. Obradene ugljikove nanocjevčice poboljšale su većinu mehaničkih svojstava PVC-a i to prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje. Analizom mehaničkih svojstava utvrđeno je da dodatak agalmatolita¹⁹ povećava prekidno istezanje PVC-a. Istraživanja dodatka silika punila na mehaniku pokazala su da neobrađena silika nema utjecaj na mehanička svojstva dok porastom dodatka silike obrađene dimetildiklorsilanom i γ -metilakriloksipropil trimetil oksisilanom dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava PVC-a.¹⁷

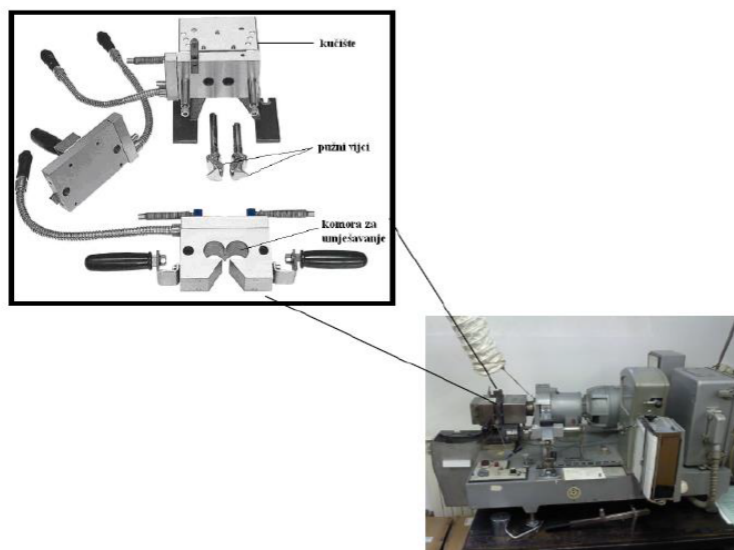
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava kompozitnog sustava PVC/punilo

Za pripravu kompozitnih sustava PVC+perlit i PVC+aerosil korišteni su sljedeći materijali:

- Polimerna matrica, poli(vinil-klorid) (PVC) FK–85/3 proizvođača Fainplast, Italija, koristi se za izolaciju fleksibilnih kablova otpornih na niske temperature do -40°C .
- Punila:
 1. Pirogena silika–neobrađena pirogena silika komercijalnog naziva Aerosil 200, koja ima specifičnu površinu $200\text{ m}^2/\text{g}$ i prosječnu veličinu primarnih čestica 12 nm proizvođača Degussa, Njemačka.
 2. Perlit F, dobavljača Samoborka, Hrvatska, je ekspanzirani, prirodni vulkanski pijesak, kemijski neutralan, sivo-žute boje maksimalne veličine zrna agregata do $1,5\text{ mm}$.

Polimerni kompoziti pripravljeni su postupkom iz taline u Brabendergnjetalici (*Slika 11*) zamješavanjem komercijalnog PVC-a (FK 85/3) s različitim udjelom punila perlita ili aerosila pri temperaturi od 190°C i brzini od 60 rpm kroz 5 minuta kako bi se osigurala što bolja dispergiranoost punila. Maseni udjeli perlita i aerosila prikazani su u *Tablici 3*.



Slika 11. Brabender gnjetilica

Tablica 3. Maseni udjeli punila za pripravu kompozita

Maseni udio punila / %	0	1	2	3	5	7	10
Perlit	+	+	/	+	+	+	+
Aerosil	+	+	+	+	+	+	/

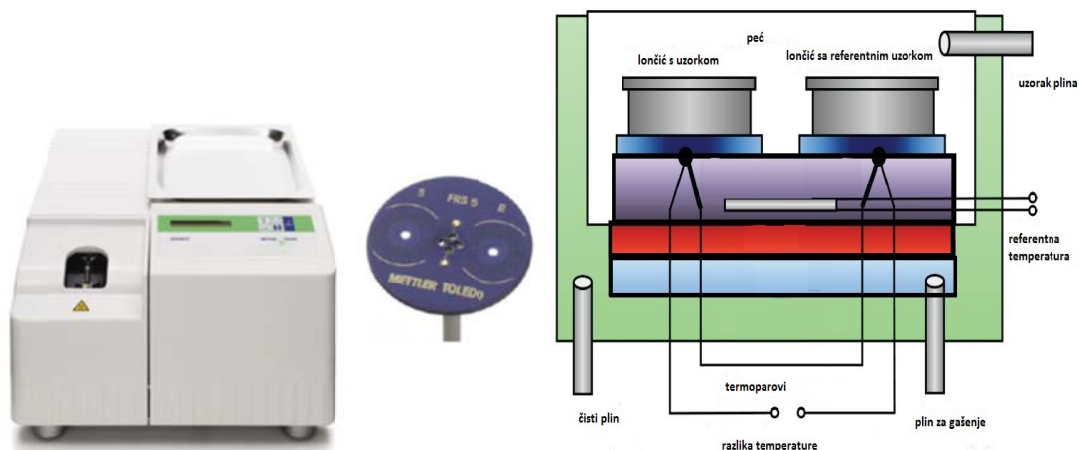
Nakon zamješavanja uzorci su rezani na komade od oko 0,5 cm te preoblikovani u ravne ploče uz pomoć kalupa na hidrauličkoj Dake preši (*Slika 12*). Prešanje je provedeno prvotnim predgrijavanjem materijala 3-4 min, te prešanjem 5 minuta pri 130 °C i tlaku od 18 bara. Nakon hlađenja uzoraka u preši i na sobnoj temperaturi dobivene su pločice dimenzija 10x10x1 mm.



Slika 12. Hidraulična preša

3.2. Određivanje toplinskih svojstava PVC kompozita DSC tehnikom

Toplinska svojstva čiste PVC matrice i pripremljenih kompozita ispitivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) na instrumentu DSC 823 MettlerToledo (*Slika 13 a*), a shematski prikaz mjernog dijela DSC-a prikazan je na *Slici 13 b*.



Slika 13. a.) DSC 823 Mettler Toledo i b.) shematski prikaz mjernog djela DSC uređaja²¹

DSC tehnika se temelji na mjerenju razlike toplinskog toka uzorka u posudici i referentne posudice pri odabranom temperaturnom režimu. Kao referentni materijal se koristi prazna aluminijska posudica. Rezultat ovog mjerenja je termogram iz kojeg se može odrediti temperatura staklastog prijelaza, specifični toplinski kapacitet, točka taljenja, oksidacijsko induksijska razgradnja, entalpije kristalizacije, taljenja. Toplinska svojstva PVC matrice i pripremljenih kompozita mase ~10 mg određena su u struji dušika protoka 60 ml/min prema metodi koja se sastoji od 5 koraka na sljedeći način:

1. hlađenje od 25°C -50 °C brzinom 10 °C min⁻¹
2. izotermno stabiliziranje sustava na -50 °C, 3 min
3. zagrijavanje od -50 °C do 120 °C brzinom 10 °C min⁻¹
4. izotermno stabiliziranje sustava na 25 °C, 7 min
5. hlađenje od 125 °C do 25°C brzinom 10 °C min⁻¹

3.3. Određivanje toplinske stabilnosti PVC kompozita TGA tehnikom

Termogravimetrijskom analizom (TGA) ispitivana su toplinska svojstva pripremljenih kompozitnih materijala na uređaju TA Instruments Q 500 (Slika 14). Kontinuiranim mjerenjem promjene mase uzorka u funkciji vremena i temperature može se odrediti početak i kraj razgradnje materijala. U ovom radu korištena je neizotermna termogravimetrija kojom se prati

promjena mase uzorka u funkciji temperature. Mjerenje je provedeno na uzorku čistog PVC-a i pripremljenih kompozita zagrijavanjem do 900 °C brzinom od 10 °C/min u struji dušika.



Slika 14. Termogravimetar TA Instruments Q 500

3.4. Određivanje mehaničkih svojstava PVC kompozita

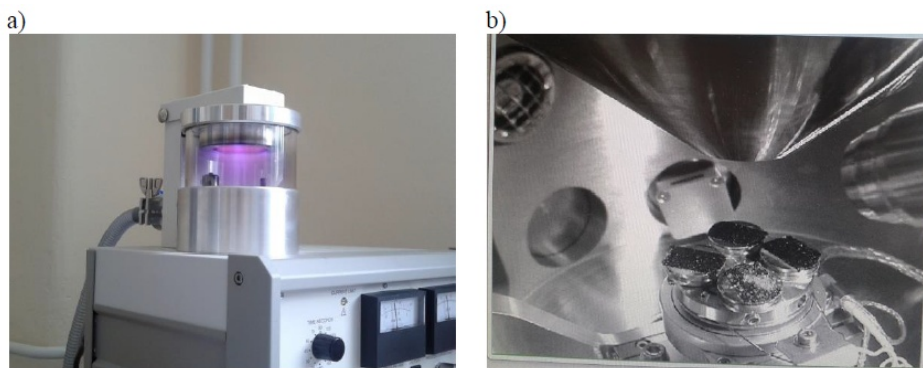
Mehanička svojstva kompozitnih filmova ispitivana su na kidalici, odnosno uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 (*Slika 15*). Od pločice ispitivane prešanjem na hidrauličnoj preši izrezane su epruvete za analizu mehaničkih svojstava, i to po pet od svakog uzorka, širine 10 mm i duljine 100 mm. Razmak čeljusti uređaja u kojem je epruveta podvrgnuta naprezanju iznosi 50 mm. Mjerenje je provedeno korištenjem standardne metode (analogno DIN 52 445). Prije mjerenja u program računala se unose dimenzije epruvete i osnovni parametri koji definiraju materijal, vrsta testa te temperatura i relativna vlažnost zraka okoline u kojoj se provodi mjerenje. Mjerenje je provedeno brzinom kidanja od 10 mm/min, pri sobnoj temperaturi.



Slika 15. Uređaj za mehanička ispitivanja (kidalica)²²

3.5. Određivanje morfologije punila i mehanizma popuštanja PVC kompozita

Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) u ovom radu analizirana je veličina i oblik čestica punila, raspodjela čestica punila u PVC matrici te morfologija kompozitnih sustava PVC+perlit i PVC+aerosil. SEM mikrografije su vrlo korisne pri određivanju mikrostrukture i površinske strukture uzorka. Pretražni elektronski mikroskop koristi fokusirani snop visokoenergetskih elektrona koji generiraju različite signale na površini krutih uzoraka. Energija elektrona iz snopa izravno je proporcionalna interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Signali koji proizlaze iz elektron-uzorak interakcija daju podatke o uzorku, uključujući vanjsku morfologiju (teksturu), kemijski sastav, kristalnu strukturu i orijentaciju materijala, koji čine uzorak. Nevodljive uzorke potrebno je prethodno obraditi kako bi se mogli promatrati pod SEM-om, a najčešća metoda je neparivanje površine materijala u vakuumu vodljivim materijalima kao što su Au, Pd, Pt, C i sl. Na *Slici 16* a prikazana je komora za neparivanje.



Slika 16. a) naparivač, b) slika nosača uzoraka

Nakon što je uzorak nakon jedne minute naparen zlatom i paladijem, uzorci se stavljaju u nosač za uzorke u komori SEM-a koji može primiti maksimalno 5 uzoraka (*Slika 16 b*). Potom se komora zatvori, uključi se vakuum i može se početi s radom. Uzorci su snimani pri naponu 10 kV pri raznim povećanjima, 100, 500, 1000 i 5000x.

3.6. Određivanje tvrdoće PVC kompozita

Test za ispitivanje tvrdoće se koristi za mjerenje relativne tvrdoće mekih i tvrdih materijala, a temelji se na prodoru specifičnog zarez utisnutog u materijal, koji se razlikuje u obliku i dimenziji. U proizvodnim procesima tvrdoća materijala ili komponenti uglavnom se ispituje iz dva razloga: prvi je utvrđivanje svojstava novog materijala, a drugi je osiguranje kvalitete odnosno potvrda da su zadovoljene potrebne specifikacije. Popularno mjerenje tvrdoće je po Shoreu. Postoji više vrsta mjerenja tvrdoće po Shoreu od kojih su dva značajna; Shore A tvrdoća (koristi se za relativno mekane materijale) i Shore D tvrdoća (za tvrde materijale). PVC i PVC kompoziti mjereni su digitalnim shoremetrom A prikazanim na *Slici 17*.

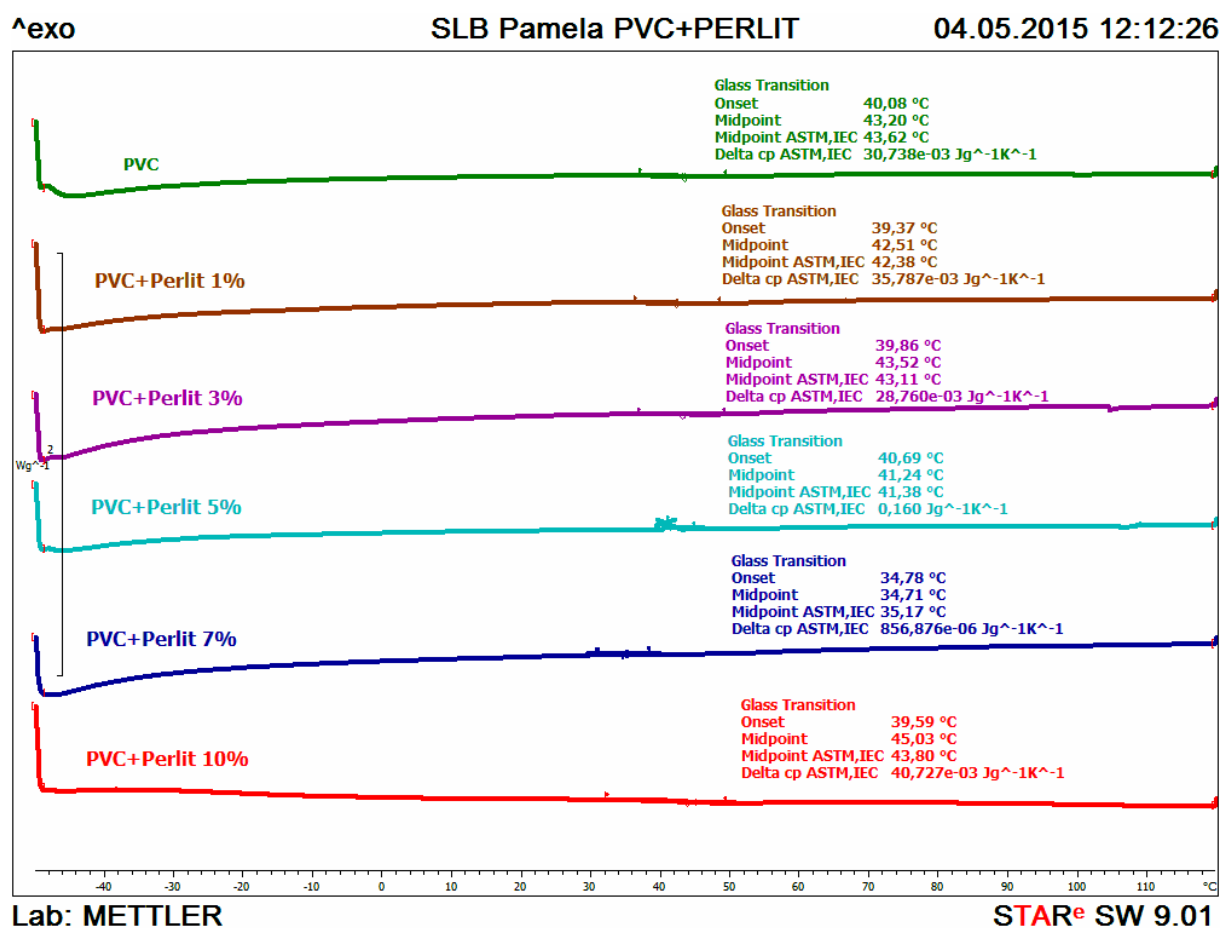


Slika 17. Digitalni shoremetar A²³

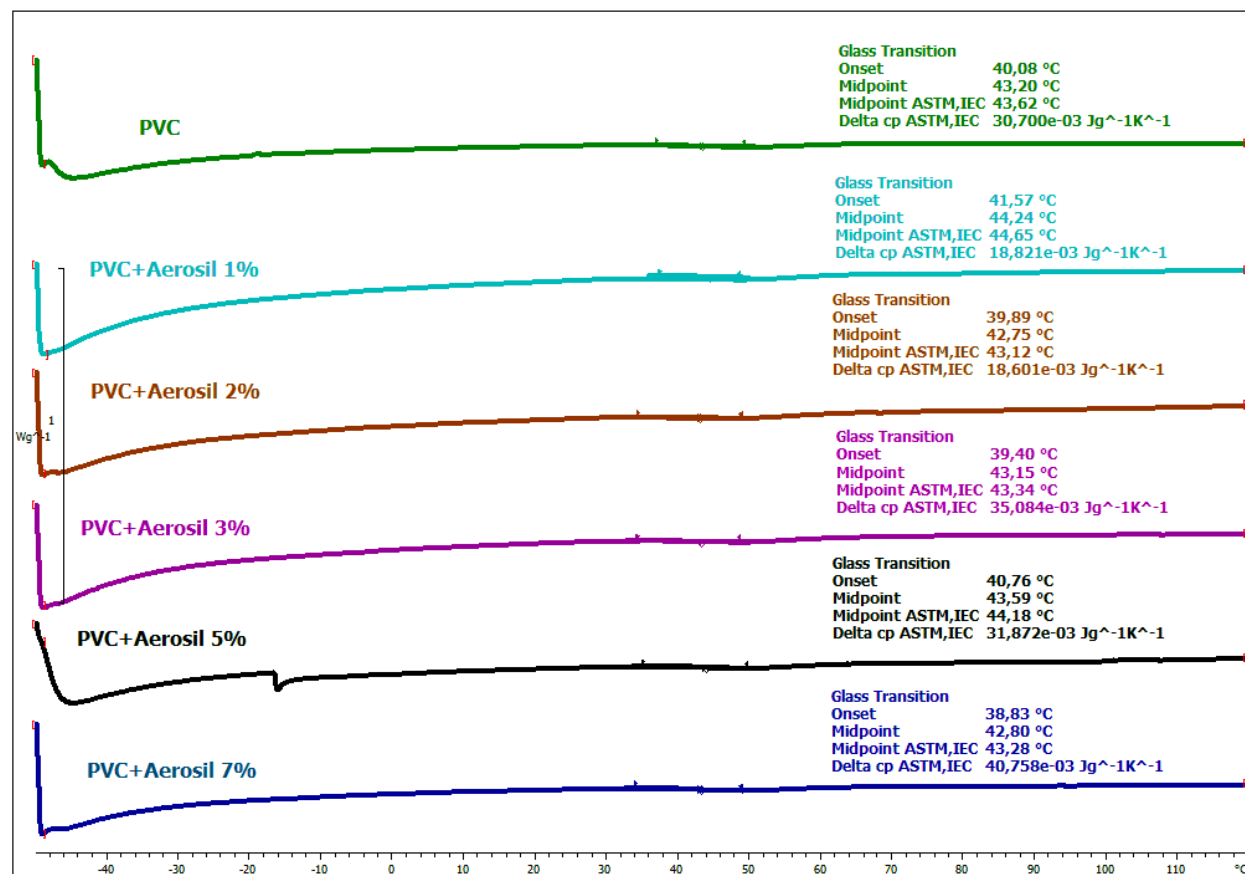
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje toplinskih svojstava PVC kompozita DSC tehnikom

Toplinska svojstva PVC matrice i kompozitnih sustava PVC+punilo određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u neizotermnim uvjetima u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Prvim ciklusom zagrijavanja iznad temperature staklastog prijelaza poništena je toplinska povijest uzorka. Temperatura staklastog prijelaza istraživanih uzoraka kompozita određena je iz drugog ciklusa zagrijavanja (*Slike 18 i 19*), a izmjerene vrijednosti prikazane su u *Tablici 4*.



Slika 18. DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja PVC matrice i sustava PVC+perlit



Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01

Slika 19 .DSC termogrami drugog ciklusa zagrijavanja PVC matrice i sustava PVC+aerosil

U ranijim istraživanjima²⁴ temperatura staklastog prijelaza čistog PVC-a bila je 80 °C. To znači da se PVC pri sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju, odnosno polimerni lanci se nalaze u stanju niže energije pri kojemu skupine samo titraju oko ravnotežnog položaja. Analizom DSC krivulja temperatura staklastog prijelaza PVC-a FK-85/3 korištenog u ovom radu iznosi 43,20 °C. Iz navedenog se može zaključiti da komercijalni uzorak FK-85/3 sadrži plastifikator te je temperatura staklastog prijelaza znatno snižena. Plastifikator povećava mobilnost polimernih lanca zbog čega je potrebna niža temperatura za njihovo pokretanje.

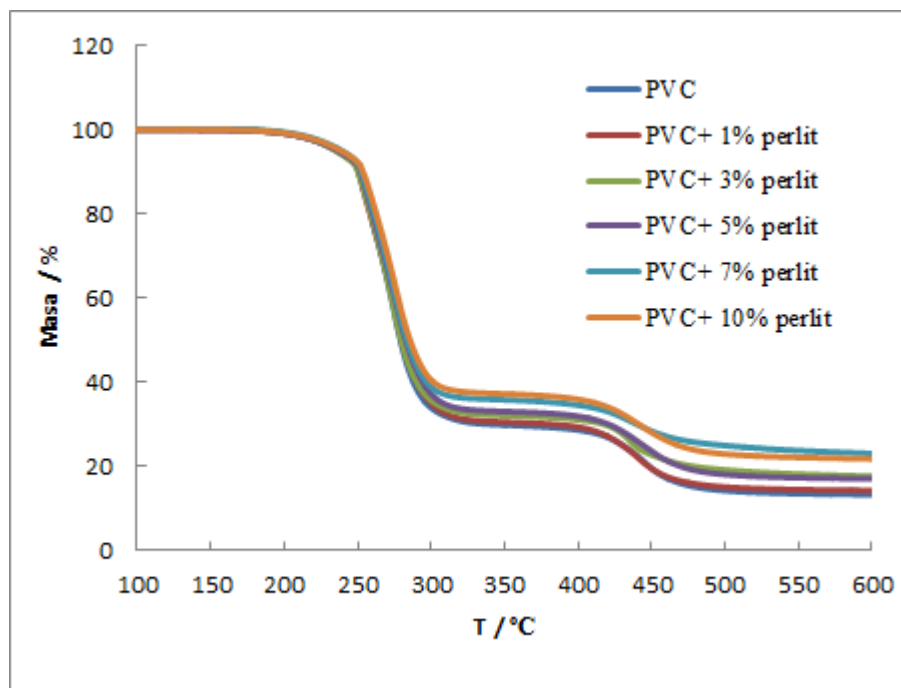
Tablica 4. Vrijednosti staklišta za kompozitni sustav PVC+perlit i PVC+aerosil

MASENI UDIO PUNILA	PVC+PERLIT	MASENI UDIO PUNILA	PVC+AEROSIL
%	$T_g / ^\circ\text{C}$	%	$T_g / ^\circ\text{C}$
0	43,20	0	43,20
1	42,51	1	44,24
3	43,52	2	42,75
5	41,24	3	43,15
7	34,71	5	43,59
10	45,03	7	42,80

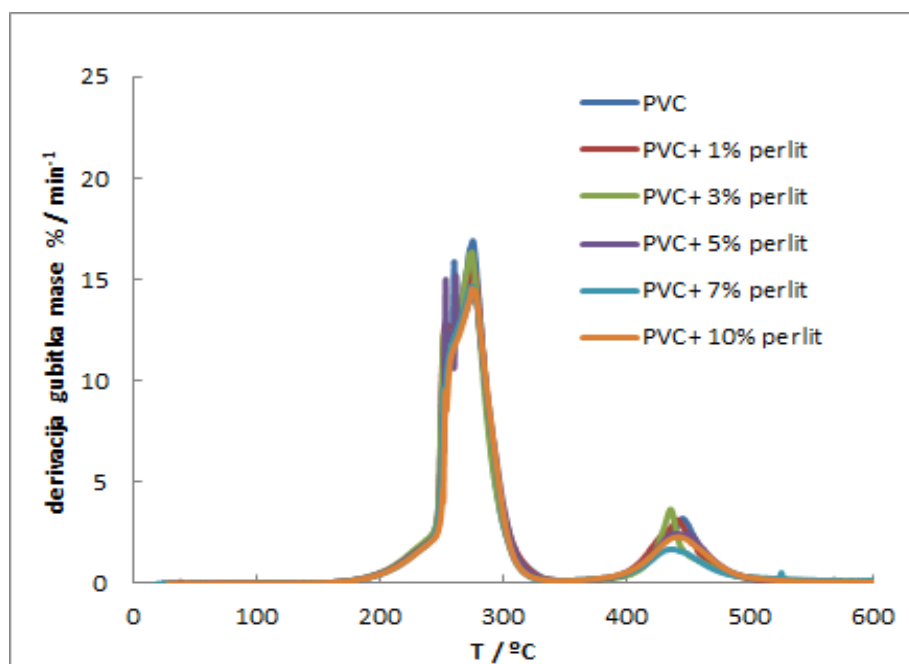
Iz *Tablice 4* vidljivo je da se staklište kompozitnih sustava s perlitom i aerosilom nalazi u rasponu 42-45 °C, što upućuje da dodatak ovih punila u rasponu koncentracija od 0 do 10 % nema značajan utjecaj na temperaturu staklastog prijelaza PVC-a.

4.2. Toplinska razgradnja PVC matrice i kompozita

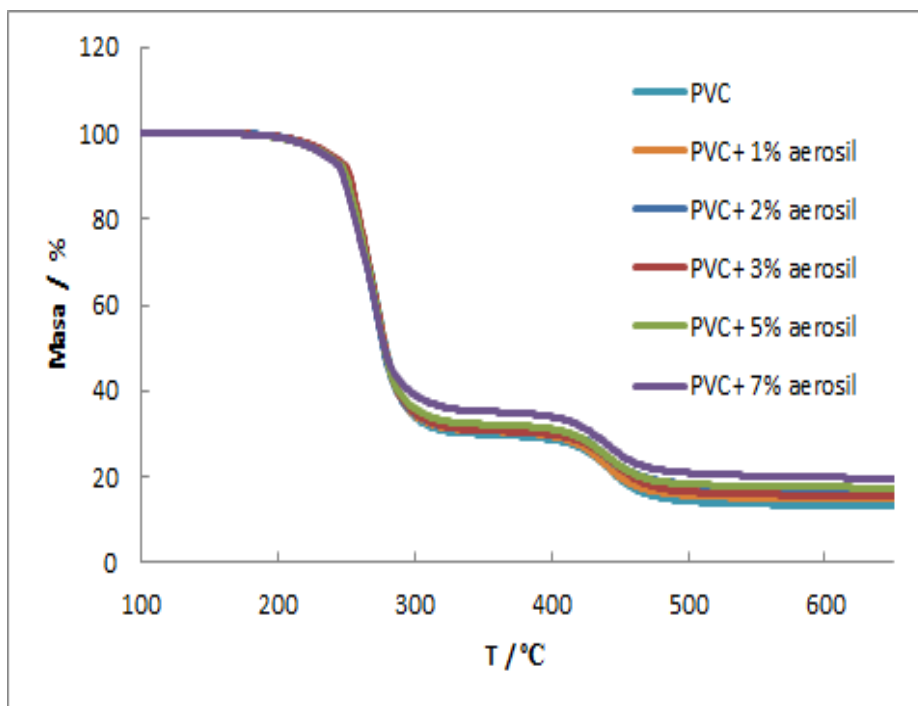
Toplinska stabilnost PVC-a s dodatkom različitih djela punila perlita i aerosila, ispitana je termogravimetrijskom analizom (TGA) kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. Na *Slikama 20 i 21* prikazane su TG i DTG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+perlit, a na *Slikama 22 i 23* TG i DTG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+aerosil.



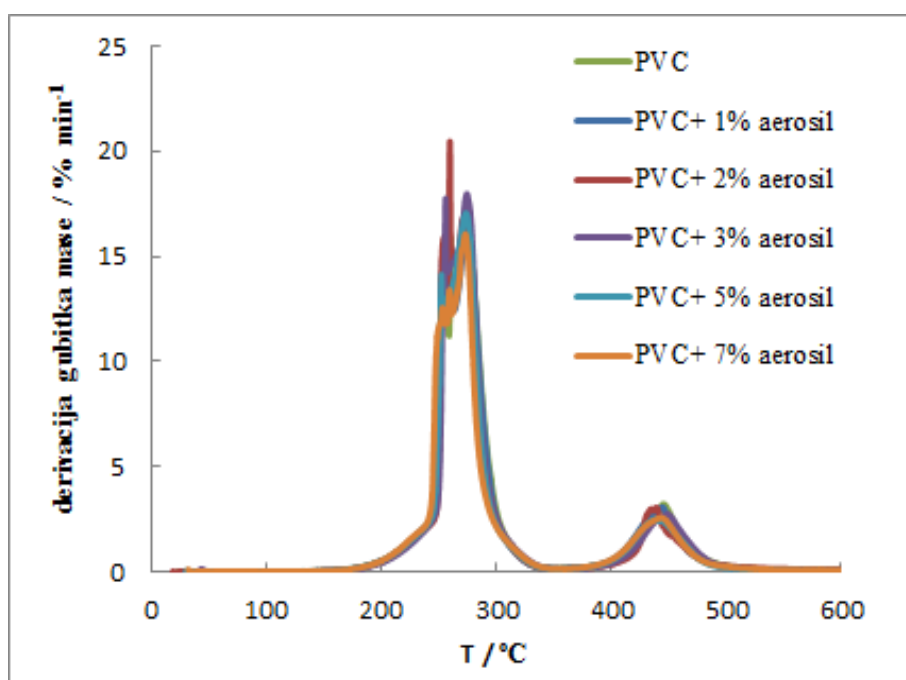
Slika 20. TG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+perlit



Slika 21. DTG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+perlit



Slika 22. TG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+aerosil



Slika 23. DTG krivulje toplinske razgradnje kompozitnih sustava PVC+aerosil

Iz TG i DTG krivulja (*Slike 20-23*) vidljivo je da se PVC matrica i kompozitni sustavi PVC+perlit i PVC+aerosil toplinski razgrađuju u dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje vidljiv je u temperaturnom području 212-323 °C, a drugi stupanj u temperaturnom području 403-480 °C. Prema literaturnim spoznajama⁷, kao što je navedeno u teorijskom dijelu rada, čista PVC matrica se također razgrađuje u dva stupnja; prvi stupanj razgradnje je u temperaturnom rasponu 200-360 °C, a drugi pri 380-500 °C. Temperaturni rasponi PVC-a iz literature i PVC-a korištenog u ovom radu se razlikuju jer PVC korišten u ovom istraživanju je komercijalni PVC koji već sadrži dodatke koji djeluju na toplinsku stabilnost. Iz krivulja je vidljivo da vrsta i količina punila imaju utjecaj na toplinsku stabilnost PVC-a, te su ovi utjecaji analizirani preko karakterističnih vrijednosti dobivenih iz TG i DTG krivulja.

Iz TG i DTG krivulja za sustave PVC, PVC+perliti PVC+aerosil određene su karakteristične vrijednosti $T_{95\%}$ i $T_{50\%}$ (temperatura na kojoj uzorak gubi 5 i 50 % mase), $T_{\max 1}$ i $T_{\max 2}$ (temperature maksimalne brzine razgradnje 1. i 2. stupnja), temperature početka 1. i 2. stupnja razgradnje, $T_{\text{ons}1,1}$, $T_{\text{ons}2,1}$, temperature završetka 1. i 2. stupnja razgradnje, $T_{\text{ons}1,2}$, $T_{\text{ons}2,2}$, i ostatak mase na 800°C. Dobivene vrijednosti prikazane su u *Tablicama 5 i 6* te grafički u ovisnosti o vrsti i udjelu punila na *Slikama 24-29*.

Tablica 5. Karakteristične vrijednosti za sustav PVC+perlit

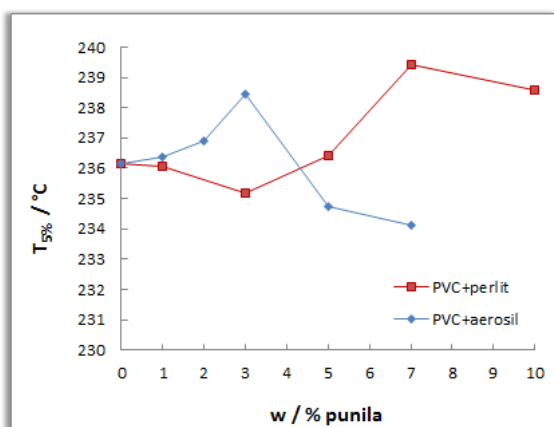
W / % mas. perlit	$T_{95\%}$ /°C	$T_{50\%}$ /°C	$T_{\text{ons}1,1}$ / °C	$T_{\text{ons}1,2}$ / °C	$T_{\text{ons}2,1}$ / °C	$T_{\text{ons}2,2}$ / °C	$T_{1\max}$ /°C	$T_{2\max}$ /°C	% mase u 1.st. raz.	% mase u 2.st. raz.	% mase pri 800°C
0	236,16	279,10	212,98	297,55	419,10	466,00	274,00	445,86	70,18	16,38	12,79
1	236,06	280,33	216,71	316,29	404,57	477,86	273,76	441,51	69,39	16,05	13,86
3	235,16	279,68	218,86	308,53	416,70	486,17	273,76	435,17	68,17	14,34	16,29
5	236,41	282,77	218,24	316,38	415,53	481,89	276,06	447,86	67,03	15,74	16,37
7	239,41	283,70	221,22	304,76	403,20	494,42	274,22	437,89	64,27	12,79	21,1
10	238,58	285,77	213,16	313,62	403,55	504,47	275,58	442,42	62,83	15,22	21,01

Tablica 6. Karakteristične vrijednosti za sustav PVC+aerosil

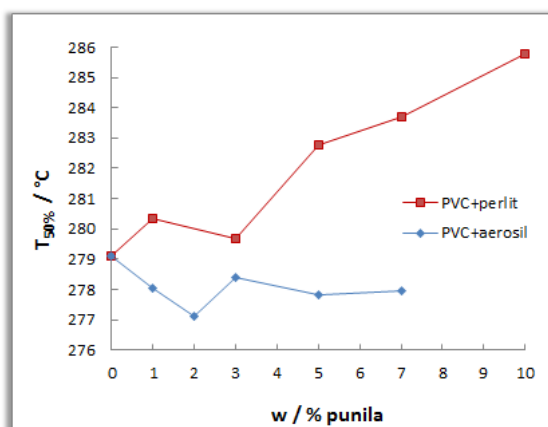
w / % mas. aerosil	T _{95%} /°C	T _{50%} /°C	T _{ons.1,1} /°C	T _{ons.1,2} /°C	T _{ons.2,1} /°C	T _{ons.2,2} /°C	T _{1max} /°C	T _{2max} /°C	% mase u 1.st. raz.	% mase u 2.st. raz.	% mase pri 800°C
0	236,16	279,10	212,98	297,55	419,10	466,00	274,00	445,86	70,18	16,38	12,79
1	236,39	278,06	220,29	316,27	415,58	469,45	273,22	445,86	69,86	15,75	13,83
2	236,90	277,10	218,69	313,38	422,83	476,24	270,91	437,33	69,16	13,18	15,29
3	238,47	278,40	219,91	323,25	410,47	472,39	274,13	448,66	69,26	14,79	15,01
5	234,72	277,83	214,57	309,64	404,37	479,43	272,32	439,66	67,83	14,18	16,89
7	234,14	277,94	213,31	320,20	407,37	474,30	273,22	441,84	64,86	14,61	19,28

Iz rezultata na *Slici 24 a* vidljivo je da dodatak manjih količina perlita neznatno mijenja ili smanjuje temperaturu pri kojoj uzorak gubi 5% mase, T_{95%}, dok dodatak većih udjela punila, 7 i 10 % povećava T_{95%}. Maksimalno povećanje uočeno je za sustav s 7 % perlita i iznosi 3,5 °C. Dodatak aerosila u manjim koncentracijama uzrokuje povećanje T_{95%} za 3 °C (do 3 % punila), a pri većim koncentracijama punila aerosila smanjenje T_{95%}.

Iz grafičkog prikaza T_{50%} o udjelu punila aerosila i perlita u PVC-u (*Slika 24 b*) vidljivo je povećanje T_{50%} u cijelom rasponu koncentracija od 0-10 % za kompozite s perlitom. Za kompozitni sustav s 10 % perlita T_{50%} je viša za 7 °C u odnosu na PVC matricu. Dodatak aerosila neznatno smanjuje T_{50%}, odnosno ova vrijednost u cijelom rasponu koncentracija punila (0-7 %) niže su od vrijednosti T_{50%} za čisti PVC.



a)

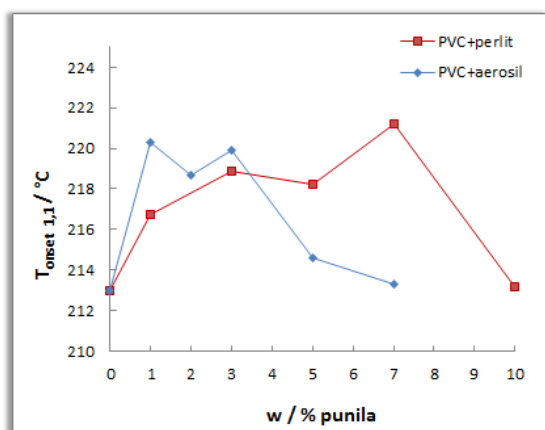


b)

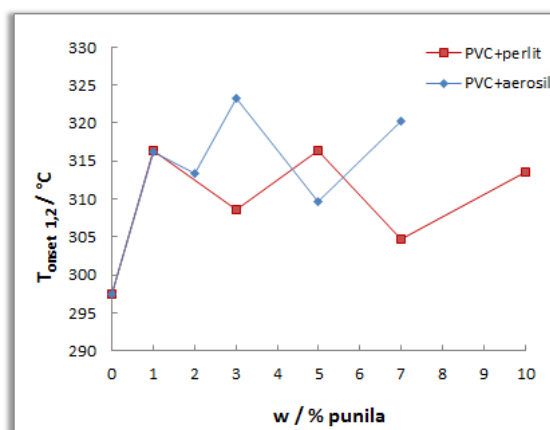
Slika 24. Ovisnost a) T_{95%} i b) T_{50%} o vrsti i udjelu punila

Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da je perlitu učinkovitije poboljšava toplinsku stabilnost PVC-a. S obzirom da se PVC razgrađuje u dva stupnja, daljnja analiza utjecaja perlita i aerosila na toplinsku stabilnost PVC-a provedena je preko karakterističnih vrijednosti za prvi odnosno drugi stupanj razgradnje.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti temperatura početka prvog stupnja razgradnje kompozita vidljivo je da dodatak perlita do 7 % povećava $T_{\text{onset } 1,1}$ (Slika 25 a). Značajnije povećanje $T_{\text{onset } 1,1}$, vidljivo je kod sustava s manjim udjelom aerosila (1, 2 i 3 %), dok dodatak većih koncentracija punila (5 i 7 %) snižava vrijednost $T_{\text{onset } 1,1}$, i približava se onoj za čistu PVC matricu. Iz rezultata na Slici 25 b vidljivo je da sustavi s prelitom i aerosilom povećavaju temperaturu završetka prvog stupnja razgradnje, $T_{\text{onset } 1,2}$ u cijelom rasponu koncentracija, a maksimalno povećanje je 25 °C za sustav s 3 % aerosila.



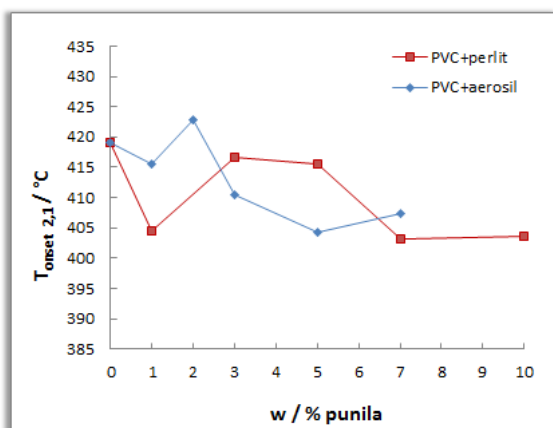
a)



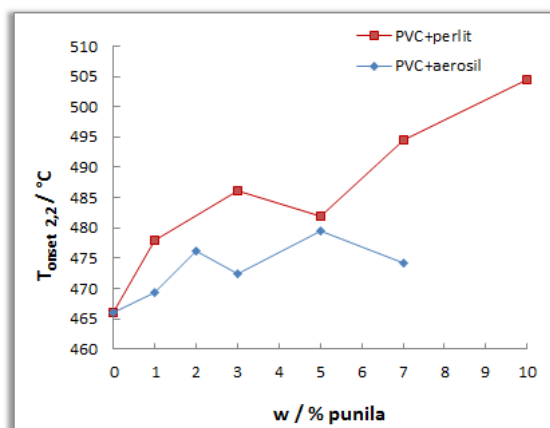
b)

Slika 25. Ovisnost temperature a) početka i b) kraja 1. stupnja razgradnje

Dodatak aerosila i perlita uzrokuju pomicanje temperatura početka drugog stupnja razgradnje na niže u odnosu na čisti PVC u cijelom rasponu koncentracija osim za sustav s 2 % aerosila (Slika 26 a). Značajne razlike u temperaturama završetka drugog stupnja razgradnje vidljive su za sve kompozitne sustave, a posebice za sustave s prelitom u odnosu na čistu PVC matricu (Slika 26 b). Dodatak perlita u cijelom rasponu koncentracija povećava $T_{\text{onset } 2,2}$, gotovo linearno, a značajno povećanje vidljivo je za sustav s 10 % perlita i iznosi 38 °C. Dodatak aerosila također povećava $T_{\text{onset } 2,2}$, u rasponu od 10 °C.



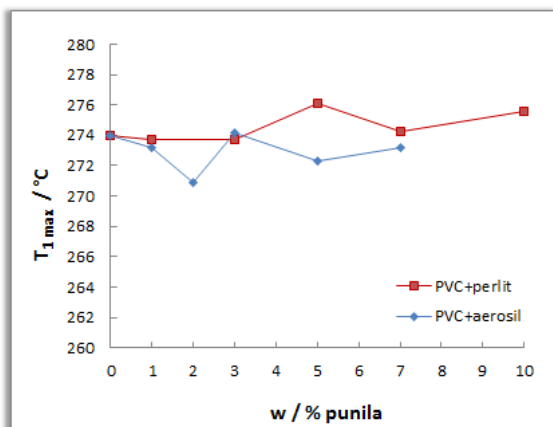
a)



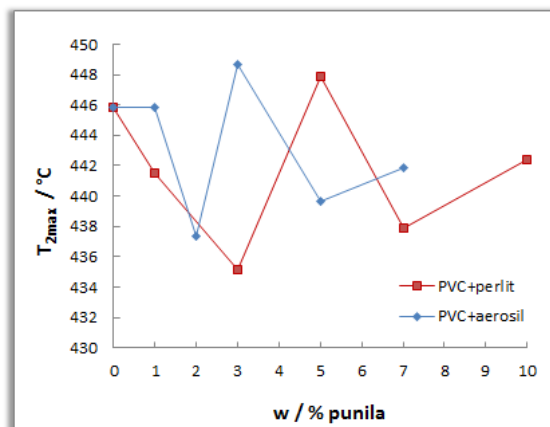
b)

Slika 26. Ovisnost temperature a) početka i b) kraja 2. stupnja razgradnje

Dodatak oba punila nije značajno utjecao na vrijednost T_{1max} (temperatura maksimalne brzine prvog stupnja razgradnje PVC-a) (Slika 27 a). Grafički prikaz ovisnosti T_{2max} (temperatura maksimalne brzine drugog stupnja razgradnje) o udjelu dodanog punila (Slika 27 b) pokazuje da dodatak 5 % perlita povećava T_{2max} , dok ostali dodaci perlita (1, 2, 3, i 7 %) smanjuju vrijednosti T_{2max} . Dodatak aerosila od 3 % povećava T_{2max} , dok ostale koncentracije smanjuju T_{2max} .

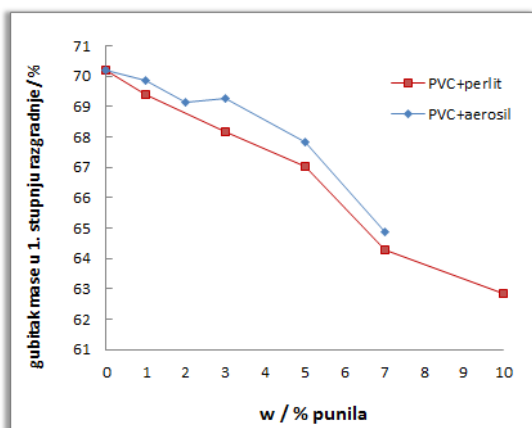


a)

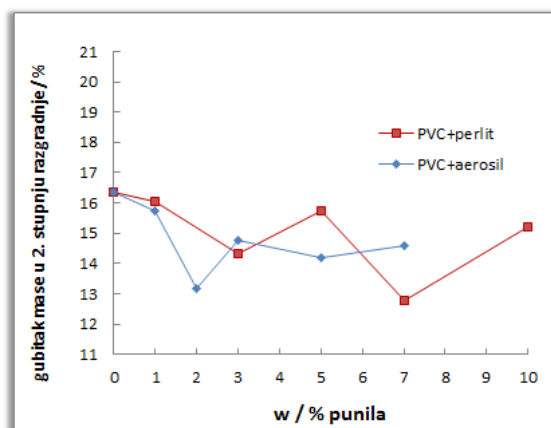


b)

Slika 27. Ovisnost a) T_{1max} i b) T_{2max} o vrsti i udjelu punila



a)

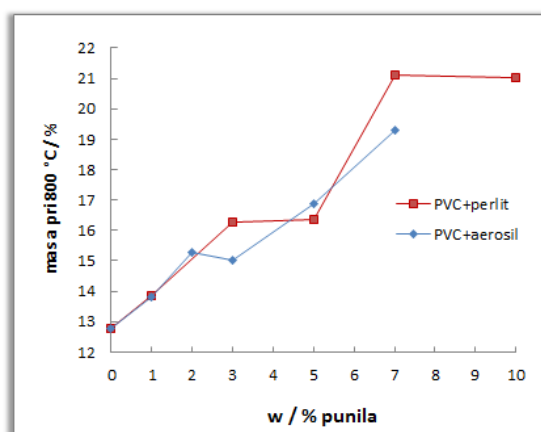


b)

Slika 28. Ovisnost gubitka mase u a) 1. i b) 2. stupnju razgradnje o vrsti i udjelu punila

Kod kompozitnih sustava PVC+perlite i PVC+aerosil dolazi do lineranog smanjenja gubitka mase u prvom stupnju razgradnje povećanjem udjela oba punila (*Slika 28 a*). Dobiveni rezultat je u skladu s očekivanjem, obzirom da se u prvom stupnju razgradnje razlaže polimerna matrica, a nije je manje što je više punila te je stoga i gubitak mase povećanjem udjela punila očekivano manji. Utjecaj punila na gubitak mase u drugom stupnju razgradnje nije značajan, nema linearne promjene i u cijelom rasponu koncentracije punila promjena gubitka mase u drugom stupnju razgradnje je najviše do ~3% (*Slika 28 b*).

Iz *Slike 29* vidljivo je da dodatkom oba punila dolazi do povećanja mase pri 800 °C u cijelom rasponu koncentracije punila što je posljedica veće količine punila koji ostaje na kraju razgradnje. Također se uočava da PVC matrica ima ostatak nakon razgradnje nešto niže od 13%, što upućuje da sadrži neku anorgansku komponentu koja se ne razgrađuje do 800 °C. Može se pretpostaviti da je ovaj ostatak nakon razgradnje kalcij-karbonatno punilo koji se uobičajeno dodaje u PVC za izolaciju fleksibilnih kablova.



Slika 29. Ovisnost gubitka mase pri 800 °C o vrsti i udjelu punila

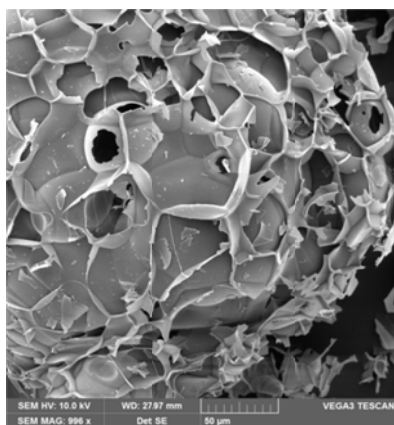
Iz dobivenih rezultata (ovisnosti $T_{95\%}$, $T_{50\%}$, $T_{onset1,1}$, $T_{onset1,2}$ i $T_{onset2,2}$ o udjelu punila) može se zaključiti da dodatak punila poboljšava toplinska svojstva PVC-a te da sustavi s perlitom pokazuju nešto bolja toplinska svojstva u odnosu na sustave s aerosilom. Iako je perlit mikro, a aerosil nanopunilo, uzorci s perlitom su pokazali bolja toplinska svojstva zahvaljujući ćelijastoj strukturi čestica te šupljinama koje su ispunjene zrakom. Zrak je dobar toplinski izolator te stoga perlit omogućava poboljšanje toplinskih svojstava PVC-a.

4.3. Morfologija punila i dispergiranoost punila u PVC matrici

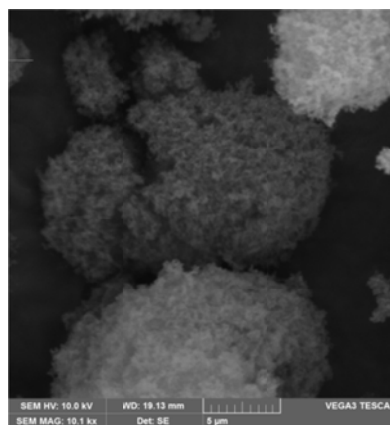
Tehnika pretražne elektronske mikroskopije (SEM) omogućava analizu morfoloških karakteristika čestica punila veličine i oblika čestica kao i analizu aglomeriranosti, te stoga predstavlja vrlo korisnu tehniku karakterizacije punila. Mikrografije punila perlita i aerosila prikazana su na *Slici 30*.

Perlit je prirodno punilo i posjeduje neuobičajeno svojstvo velike ekspanzije kada se dovoljno zagrijava. Pri zagrijavanju na temperature 850–900 °C, perlit omekšava, a voda zarobljena u strukturi isparava. Ovaj proces uzrokuje ekspanziju materijala na 7–16 puta veći volumen od početnog. Ekspandirani materijal je bijele boje zbog refleksije zarobljenih mjehurića. Ne-ekspandirani perlit ima nasipnu gustoću 1100 kg/m³, dok ekspandirani ima 30–150 kg/m³. Na *Slici 30 a* vidljiva je saćasta struktura punila perlita nastala termičkom ekspanzijom prirodnog perlita.

Mikrografijasilika punila, koje prema specifikaciji proizvođača ima prosječnu veličinu primarnih čestica 12 nm prikazana je na *Slici 30 b*. Na slici su vidljivi veliki agregati primarnih čestica. Između malih čestica silika punila uspostavljaju se velike kohezijske međumolekulske sile, a kao posljedica nastaju veće nakupine čestica, odnosno agregati. Prema rezultatima SEM-a, kako je prikazano na *Slici 30 b*, silikatno nanopunilo je izrazito agregirano.



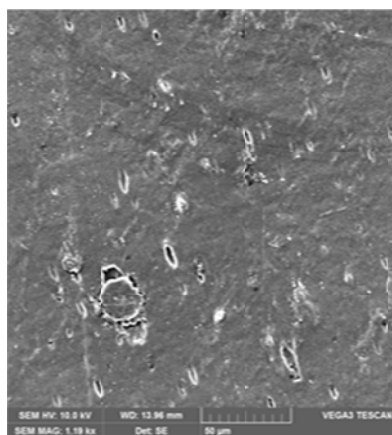
a)



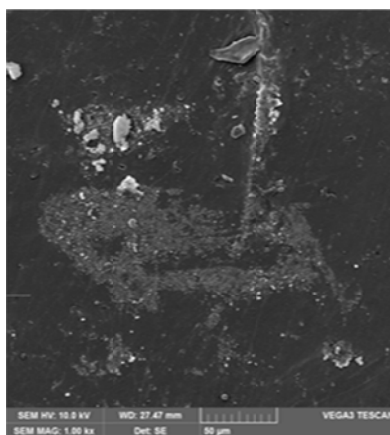
b)

Slika 30. SEM mikrografija površine a) perlit b) aerosil
pri povećanju 1000 x

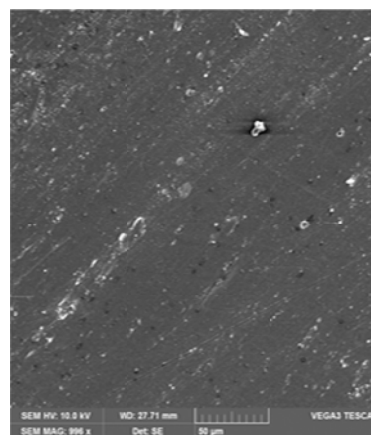
U ovom radu SEM tehnikom ispitana je dispergiranoost i raspodijeljenost punila aerosila i perlita unutar PVC matrice. Mikrografije površina PVC matrice i kompozitnih sustava s 7% perlita odnosno aerosila pri povećanju od 1000x prikazane su na *Slici 31*.



a)



b)



c)

Slika 31. SEM mikrografija površine a) PVC b) PVC +7% perlit i c) PVC +7% aerosil
pri povećanju 1000x

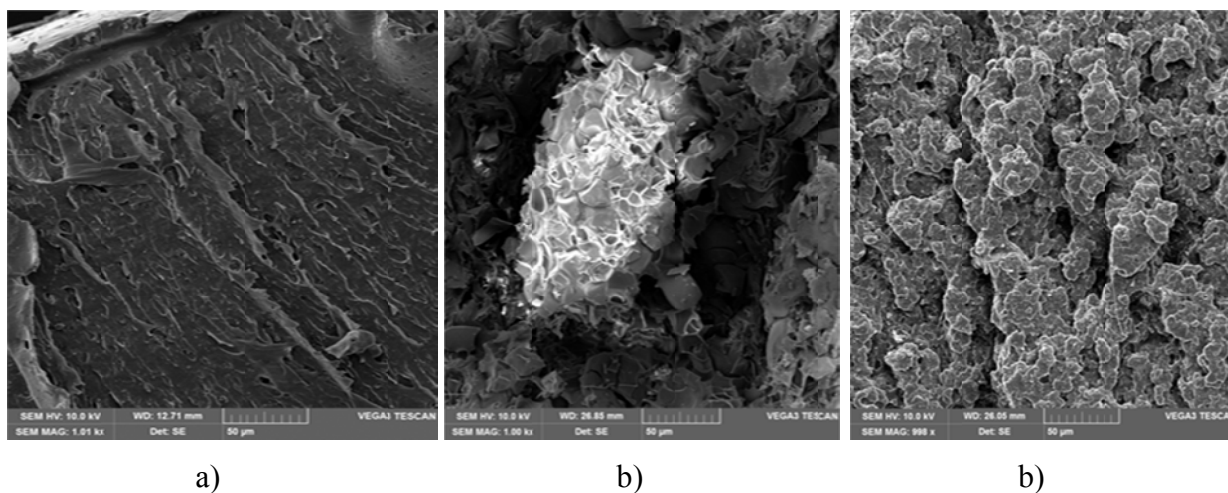
Na SEM mikrografiji površine PVC matrice (*Slika 31 a*) vidljiva je nehomogenost uzorka. Kako je već utvrđeno TGA analizom PVC matrica ima oko 13 % anorganske komponente za koju je pretpostavljeno da je kalcij karbonatno punilo. Sferični oblici vidljivi na površini PVC-a (*Slika 31 a*) mogu se dakle pripisati česticama punila CaCO_3 .

Na površini kompozita PVC+ 7% perlit (*Slika 31 b*) vidljiva su svjetlija područja koja se mogu pripisati velikim nakupinama čestica perlitata se može reći da je ovo punilo loše raspodijeljeno kroz PVC matricu.

Silikatno nanopunilo ima manju veličinu čestica od perlita, znatno veću specifičnu površinu, ali stoga i veliku sklonost prema stvaranju agregata kako je vidljivo na *Slici 30 b*. Međutim, na mikrografijama kompozita PVC + 7% aerosil (*Slika 31 c*) nisu vidljivi agregati punila što upućuje na vrlo dobru raspodjelu i dispergiranost aerosila u PVC matrici. Očito je tijekom pripreve kompozita zamješavanjem u talini došlo do znatnog razbijanja agregata.

4.4. Mehanizam popuštanja i mehanička svojstva PVC kompozita

SEM tehnikom karakterizirana je površina loma uzoraka dobivenih kidanjem pri djelovanju mehaničke sile. Analiza površine kidanja korisna je za analizu mehanizma popuštanja i slabih mjesta u strukturi koji su inicirali popuštanje materijala tijekom djelovanja vanjske sile. Mikrografije kidanja PVC, kompozita PVC + 7% perlit i PVC + 7% aerosil prikazane su na *Slici 32*.



Slika 32. SEM mikrografija površina kidanja a) PVC b) PVC +7% perlit i
c) PVC +7% aerosil pri povećanju 1000x

Slika 32 a prikazuje mikrografiju površine kidanja PVC matrice korištene u ovom radu. Temperatura staklastog prijelaza čistog PVC-a kao što je već navedeno u teorijskom dijelu se nalazi na oko 80 °C, što znači da se tijekom mehaničkih ispitivanja na sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju što utječe na mehanizam popuštanja. Čisti PVC popušta

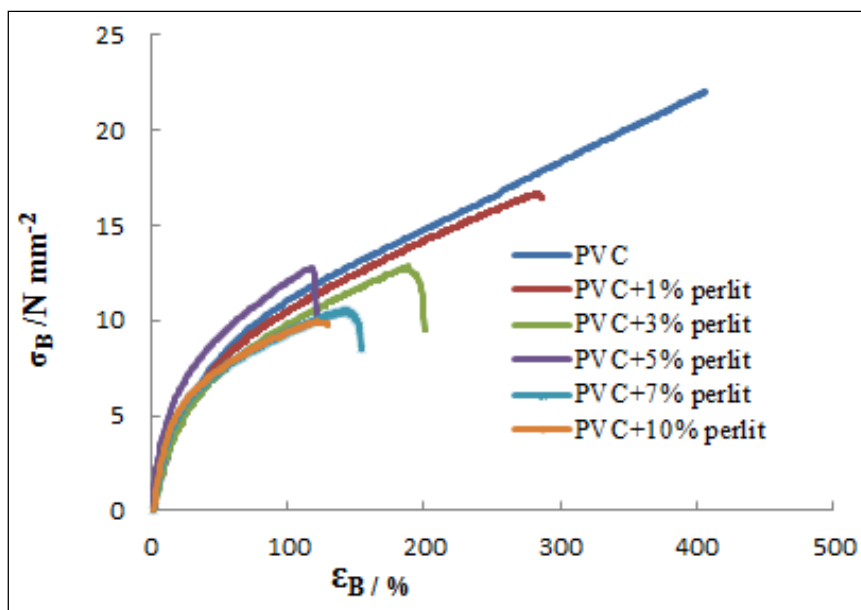
mehanizmom krtog loma tijekom djelovanja vanjske sile. Kako je određeno DSC analizom PVC korišten u ovom radu kao dodatak sadrži plastifikator zbog čega njegovo staklište iznosi 43,20 °C. Na slici površine kidanja PVC-a vidljivi su izdanci koji upućuju na mehanizam smičnog popuštanja, što je karakteristično za matrice koje se istežu tijekom djelovanja vanjske sile. Izdanci su nastali uslijed istezanja makromolekula u smjeru djelovanja sile.

Na mikrografiji površine kidanja kompozitnog sustava PVC+7% perlit (*Slika 32 b*) vidljiva je ogoljena čestica perlita na površini, što upućuje da su velike čestice perlita uzrokovale kidanje kompozitnog materijala. Problem predstavlja upravo veličina ovih čestica oko kojih se pri djelovanju vanjske sile koncentrira naprezanje te nastaju mikropukotine koje vode do loma. Može se zaključiti da velike čestice perlita predstavljaju slaba mjesta u strukturi kompozitnog sustava. Dobiveni rezultati u skladu s dosadašnjom generalnom spoznajom prema kojoj povećanje veličine čestica uzrokuje smanjuje naprezanje kod kojeg se inicira mehanizam popuštanja.

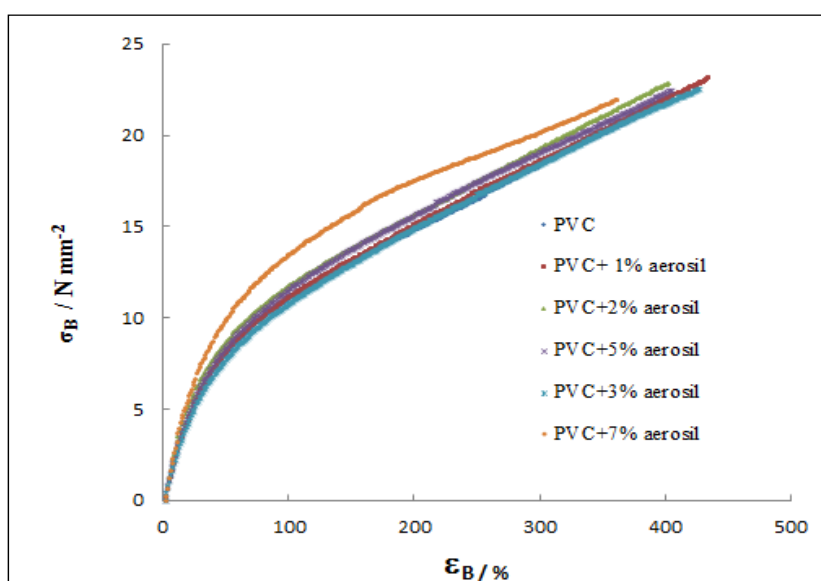
Na mikrografiji površine kidanja kompozita PVC+7% aerosil (*Slika 32 c*) nisu vidljivi agregati punila aerosila, što potvrđuje da je ovo punilo dobro raspodijeljeno i dispergirano u PVC matrici, kako je već utvrđeno analizom površine (*Slika 31 c*). Aerosil nije inicirao popuštanje upravo iz razloga što su čestice punila puno manje veličine u odnosu na perlit. Do kidanja je došlo u matrici, ne u punilu ni na međupovršini matrica/punilo. Iz tog razloga kompozit PVC+aerosil bi trebao pokazivati bolja mehanička svojstva. Može se zaključiti da dodatak aerosila ne utječe znatno na mehanizam popuštanja PVC kompozita, što je u skladu s ranijim istraživanjima.

U okviru ovog rada testom jednoosnog istezanja istražen je i utjecaj koncentracije perlita i aerosila na mehanička svojstva. Dobivene krivulje ovisnosti naprezanja o istezanju prikazani su na *Slikama 33 i 34*.

Iz ovisnosti naprezanje-istezanje za sustave PVC+perlit vidljivo je da dodatkom perlita dolazi do značajnog smanjenja vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na čistu PVC matricu. Dodatak aerosila u rasponu koncentracija 0-5 % ne utječe znatno na prekidne karakteristike PVC matrice. Nešto drugačiji oblik krivulje i niže vrijednosti prekidnog istezanja vidljive su samo za sustav s 7 % aerosila kod kojeg je u cijelom području deformacija naprezanje je više nego za ostale sustave.



Slika 33. Ovisnost naprežanje - istezanje za sustav PVC+perlit

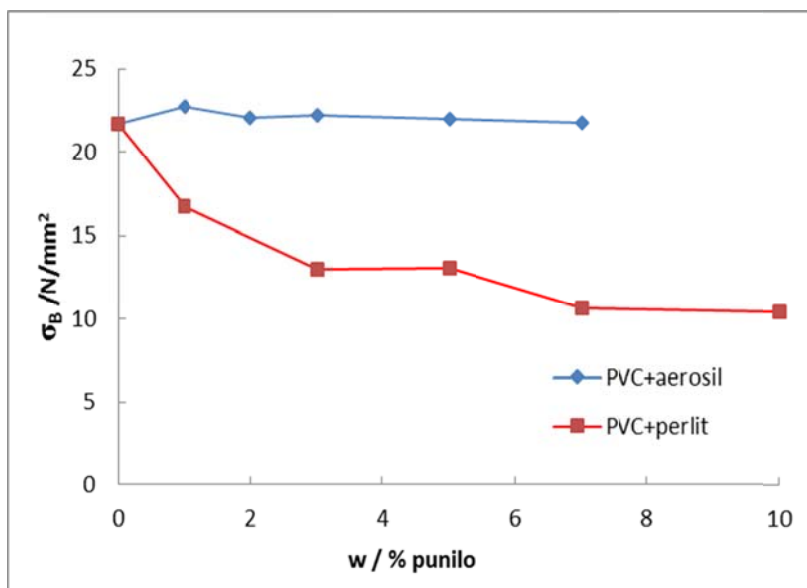


Slika 34. Ovisnost naprežanje - istezanje za sustav PVC+aerosil

Iz dobivenih krivulja naprežanje-istezanje za sustave PVC+perlit i PVC+aerosil određene su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada kidanja te su na *Slikama 35-37* prikazane u funkciji udjela punila.

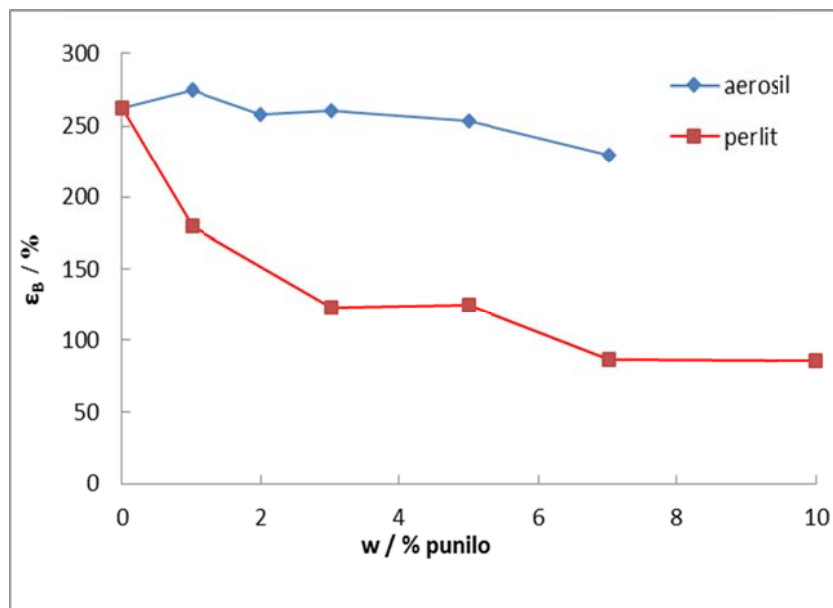
Iz *Slike 35* koja prikazuje ovisnost prekidne čvrstoće, σ_B , o udjelu punila vidljivo je da se dodatkom perlita vrijednost prekidne čvrstoće znatno smanjuje. Vrijednost prekidne

čvrstoće, σ_B za čisti PVC je $21,6 \text{ N mm}^{-2}$ dok je dodatkom 10% perlita njena vrijednost snižena na $10,46 \text{ N mm}^{-2}$. Aerosil nema značajan utjecaj na prekidnu čvrstoću (*Slika 35*).



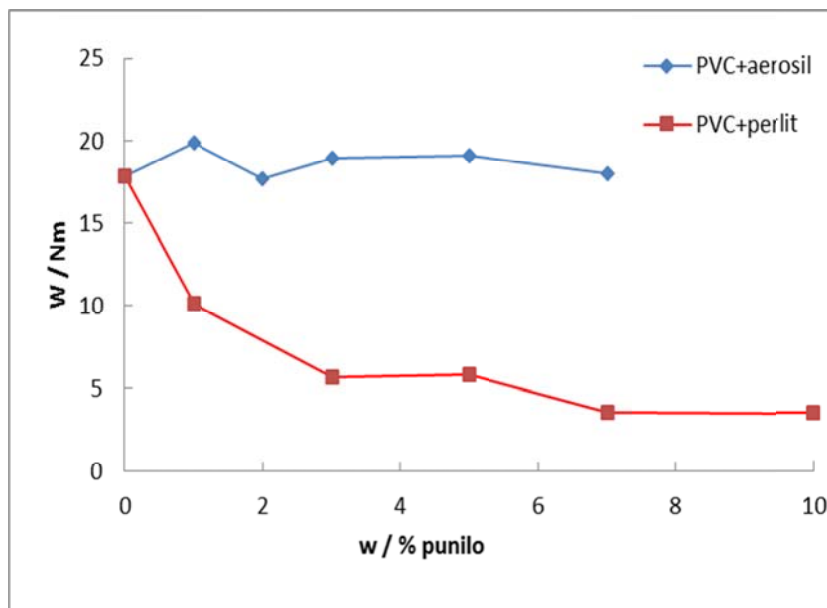
Slika 35. Ovisnost prekidne čvrstoće, σ_B , o udjelu punila

Prekidno istezanje, ε_B čistog PVC je 262,4 %, što potvrđuje da je u PVC dodan plastifikator te da je na SEM mikrografiji (*Slika 32 a*) ispravno utvrđen mehanizam smičnog popuštanja. Dodatak perlita znatno je utjecao na vrijednost prekidnog istezanja, ε_B (*Slika 36*). Kako rezultati pokazuju, dodatak perlita znatno smanjuje prekidno istezanje te kompozit s 10 % ovog punilima znatno niže prekidno istezanje (85,74 %) od PVC matrice. Generalno, dodatak aerosila uzrokuje neznatno smanjenje vrijednost prekidnog istezanja u cijelom području koncentracija osim za 1%.



Slika 36. Ovisnost prekidnog istezanja, ϵ_B , o udjelu punila

Rad kidanja W odgovara površini ispod krivulje naprezanje – istezanje, odnosno direktno ovisi o obliku krivulje te o prekidnim karakterističnim vrijednostima materijala i proporcionalan je žilavosti materijala. Vrijednosti rada kidanja za istraživane sustave prikazane su na *Slici 37*. Kako je vidljivo čisti PVC ima vrijednost rada 17,9 Nm. Iz *Slike 37* vidljivo je da se povećanjem količine perlita rad kidanja kontinuirano smanjuje. Za sustav s 10% perlita iznosi 3,45 Nm što je gotovo peterostruko smanjenje u odnosu na PVC matricu. Dodatak aerosila nije značajno utjecao na vrijednost rada.

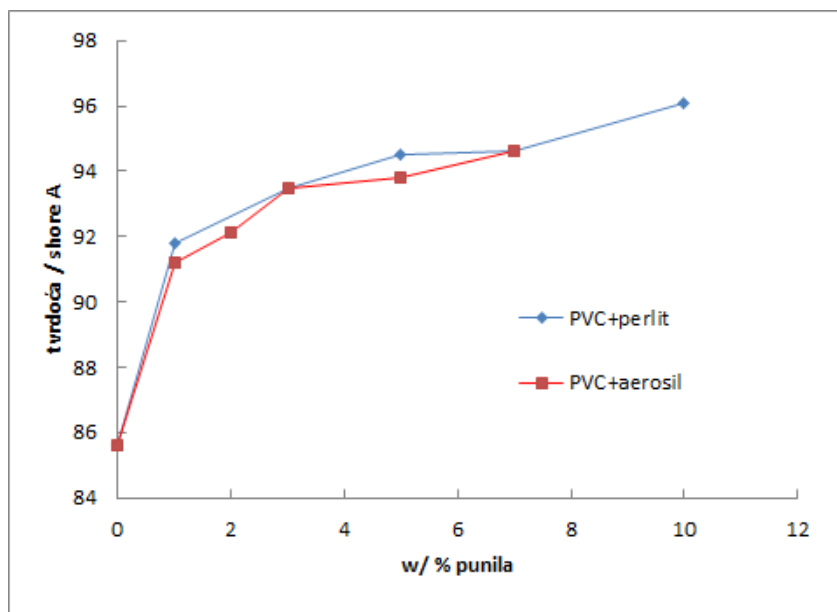


Slika 37. Ovisnost rada kidanja, W , o udjelu punila

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak perlita znatno narušava mehanička svojstva; prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje i rad PVC matrice. Dobiveni rezultati u skladu su s zaključcima izvedenim iz SEM mikrografija kidanja. Perlit je uzrokovao kidanje materijala zbog svojih velikih čestica i stoga narušio mehanička svojstva PVC matrice. Dodatak aerosila nije utjecao na mehanička svojstva PVC matrice što se također može povezati sa rezultatom analize površine kidanja. Aerosil nije inicirao mehanizam popuštanja na površini kidanja i stoga nije utjecao na mehanička svojstva PVC matrice. Dobiveni rezultati u skladu su sa teorijskim činjenicama koje govore da dodatak punila u polimerni kompozit može mijenjati mehanizam popuštanja što se u konačnici odražava i na mehanička svojstva kompozita.

4.5. Određivanje tvrdoće PVC kompozita

U ovom radu tvrdoća je ispitivana shoremetrom A kako je i opisano u eksperimentalnom djelu, budući se radi o mekom materijalu. Rezultati utjecaja punila na tvrdoću PVC kompozita prikazani su na *Slici 38*.



Slika 38. Utjecaj punila aerosila i perlita na tvrdoću PVC kompozita

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak od samo 1 % oba punila, perlita ili aerosila povećava tvrdoću PVC-a s 85,6 shore na ~ 92 shore. Povećanjem udjela oba punila, tvrdoća PVC kompozita također raste. Prethodna istraživanja²⁰ pokazala su da dodatak agalmatolita u PVC ima isti utjecaj na tvrdoću PVC kao i dodatak aerosila i perlita. S obzirom da punilo ima veću tvrdoću od polimera povećana je i tvrdoća kompozita.

5. ZAKLJUČCI

- DSC tehnikom su određene temperature staklastog prijelaza polimerne matrice i kompozita kojom je utvrđeno da se dodatkom punila ne mijenja staklište PVC matrice.
- TGA analiza je pokazala da dodatak oba punila poboljšava toplinska svojstva PVC-a te da sustavi s perlitom pokazuju nešto bolja toplinska svojstva u odnosu na sustave s aerosilom. Čelijasta struktura perlita omogućava poboljšanje toplinskih svojstava PVC-a.
- Kod kompozita PVC+perlit vidljive su velike pojedinačne čestice, te se može zaključiti da je punilo loše raspodijeljeno u PVC matrici. Silikatno nanopunilo ima manju veličinu čestica od perlita zbog čega ima veću specifičnu površinu, ali stoga i jako veliku tendenciju ka stvaranju agregata. Međutim, aerosil se dobro raspodijelio i dispergirao unutar PVC matrice što znači da je prilikom pripreve kompozita došlo do znatnog razbijanja agregata.
- Kod kompozitnog sustava s aerosilom nisu prisutna mjesta na kojima je aerosil inicirano popuštanje, posljedica čega su bolja mehanička svojstva ovih kompozitnih sustava. Na SEM mikrografijama kidanja sustava PVC+perlit vidljivo je više izraženih mjesta na kojima je došlo do iniciranja popuštanja.
- Analizom mehaničkih svojstava preko karakterističnih vrijednosti dobivenih iz krivulje naprezanje-istezanje pokazalo se da dodatak perlita utječe na mehanička svojstva polimerne matrice. Perlit snižava prekidnu čvrstoću, prekidno istezanje i rad kidanja. Dodatak aerosila mehanička svojstava znatno se ne mijenjaju.
- Povećanjem koncentracije oba punila došlo je do povećanja tvrdoće PVC matrice.

6. LITERATURA

1. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013
2. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012
3. Kovačić, T., Andričić, B., Suspenzijski poli(vinil-klorid) i rizici njegove proizvodnje, Kemijsko-tehnološki fakultet, str. 128-132, Split, 2006
4. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Poli\(vinil-klorid\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Poli(vinil-klorid)), (pristup 08.07.2015.)
5. Jović, A., Mehaničke osobine termoplastičnih masa, Mašinski fakultet, Zenica, 2007.
6. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010
7. Petre, A.L., Budrugaec, P., Segal, E., Thermal degradation of poly(vinyl-chloride), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**, (1999), 1065-1070
8. Buhin, Z., Emulzijska *in situ* polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-*co*-(metilmetakrilat)] / silika nanosustava, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013
9. Žuljević, D., Završni rad, Utjecaj punila na svojstva PLA, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014
10. <http://www.termika.rs/o-perlitu/27-primena-ekspandiranog-perlita> (pristup 20.06. 2015)
11. Broza, G., Piszczek, K., Schulte, K., Sterzynski, T., Nanocomposites of poly(vinylchloride) with carbon nanotubes (CNT), *Composites Science and Technology* **67** (2007) 890–894
12. Mamunya, P., Levchenko, V.V., Rybak, A., Boiteux, G., Lebedev, E.V., Ulanski, J., Seytre, G., Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 635–641
13. Ahmad, A., Rahman, M.Y.A., Su'ait, M.S., Preparation and characterization of PVC–LiClO₄ based composite polymer electrolyte, *Physica B* **403** (2008) 4128–4131
14. Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensiting dye and UV radiation, *Journal of Hazardous Materials* **154** (2008) 230–236

15. Sil, D., Chakrabarti, S., Photocatalytic degradation of PVC–ZnO composite film under tropical sunlight and artificial UV radiation: A comparative study, *Solar Energy* **84** (2010) 476–485
16. Awad, W. H., Beyer, G., Benderly, D., Ijdo, W. L., Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M., Manias, E., Wilkie, C. A., Material properties of nanoclay PVC composites, *Polymer* **50** (2009) 1857–1867
17. Shuisheng, S., Chunzhong, L., Ling, Z., Du, L., Burnell-Gray, J. S., Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinylchloride) composites, *European Polymer Journal* **42** (2006) 1643–1652
18. Fangling, G., Meng, F., Chungui, Z., Shimin, Z., Mingshu, Y., Thermal properties of poly(vinylchloride)/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability* **84** (2004) 289-294
19. Baltazar, M.A., Monteiro, E., Dweck, J., PVC and Agalmatolit composite characterization, *Polymer Testing* **20** (2001) 269–273
20. Guojian, W., Qu, Z., Liu, L., Quan, S., Jianlong, G., Study of SMA graft modified MWNT/PVC composite materials, *Materials Science and Engineering A* **472** (2008) 136–139
21. Steinmann, W., S. Walter, S., Beckers, M., Seideand, T. G., Thermal Analysis of Phase Transitions and Crystallization in Polymeric Fibers u Elkordy, A. A. Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, *InTech*, 12 (2013) 277-306.
22. <http://cmk.vuka.hr/hr/ispitivanje-materijala/> (pristup 24.5.2015.)
23. <http://metav-shop.de/digitale-shore-durometer-shore-typ-d> (pristup 24.5.2015.)
24. Andričić, B., Kovačić, T., Modificiranje svojstava poli(vinil-klorida) aromatsko-alifatskim kopolijesterom, *Kemijsko-tehnološki fakultet*, str. 145-157, Split, 2004

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODACI

Ime i prezime	Pamela Židić
Adresa	Biskupa Barišića 31, Mostar, BiH
Telefon	00387 63 437 037
Elektronička pošta	zidicp@gmail.com
Državljanstvo	hrvatsko
Datum rođenja	03.08.1991.

RADNO ISKUSTVO

Datumi	6.-9.2014. Laborant tvrtke Zagrebinspekt, d.o.o
--------	---

ŠKOLOVANJE

Datum	2010. - 2013.
Mjesto	Split
Ustanova	Kemijsko-tehnološki fakultet
Zvanje	Prvostupnik, inženjer kemijske tehnologije

Datum	2013. – 2015.
Mjesto	Zagreb
Ustanova	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Datum	2006. - 2010.
Mjesto	Mostar, BiH
Ustanova	Gimnazija fra Grge Martića

OSOBNJE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Materinji jezik	Hrvatski
-----------------	----------

Strani jezici

Jezik	Engleski
Govori	Da
Piše	Da
Čita	Da

RAD NA RAČUNALU

Aktivno i svakodnevno korištenje MS Office paketa

VOZAČKA DOZVOLA

B kategorija