Termogravimetrijska analiza PEO/fenil hib-POSS nanokompozita

Čelan, Mihaela

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:167:771405

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

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA PEO/fenil hib-POSS NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

MIHAELA ČELAN

Matični broj: 157

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA PEO/fenil hib-POSS NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

MIHAELA ČELAN

Matični broj: 157

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION: MATERIALS

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS PEO/phenyl hib-POSS NANOCOMPOSITE

DIPLOMA THESIS

MIHAELA ČELAN

Parent number: 157

Split, October 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 29. studenog 2017.

Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

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

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA PEO/fenil hib-POSS NANOKOMPOZITA

Mihaela Čelan, 197

Sažetak: U ovom radu ispitivana je priprema poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita metodom u otopini (voda/etanol, etanol) i u taljevini, s masenim postotcima fenil hib-POSS- a od 1, 3 i 5%. Također je istraživan utjecaj fenil hib-POSS-a na toplinsku stabilnost PEO-a termogravimetrijskom analizom. Iz oblika TG i DTG krivulja zaključuje se da se toplinska razgradnja za sva četiri uzorka odvija u jednom razgradnom stupnju pri svim brzinama zagrijavanja. Na temelju eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja određeni su kinetički parametri izokonverzijskim metodama, Friedmanovom i Kissinger-Akahira-Sunose metodom. Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate Friedmanovom metodom uočava se da dodatak POSS-a snižava aktivacijsku energiju razgradnje PEO-a. Aktivacijske energije izračunate KAS metodom niže su samo za uzorak s 5% POSS-a.

Ključne riječi: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), termogravimetrijska analiza, fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan, nanokompozit.

Rad sadrži: 74 stranice, 36 slika, 16 tablica i 27 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić	predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić	član
3. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić	član-mentor

Datum obrane: 30. listopada 2018.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Tehnology Split

Graduate Study of Chemical Technology, orientation: Materials

Scientific area: Techical Science

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 3, 29th October 2017.

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

Technical assistance: Miće Jakić, Ph.D., assistant professor

TERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS PEO/phenyl hib-POSS NANOCOMPOSITE

Mihaela Čelan, 197

Abstract: In this thesis the preparation of poly(ethylene-oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEO/fenil hib-POSS) nanocomposites by the method in solution (water / ethanol, ethanol) and in melts, with phenyl hib-POSS mass percentage of 1, 3 and 5% was examined. The influence of phenyl hib-POSS on thermal stability of PEO was also tested by thermogravimetric analysis. From the shape of TG and DTG curves, the conclusion is that the thermal degradation of all four samples takes place in one degradation stage in all four heating rates. Based on the experimental TG curves recorded at different heating rates, kinetic parameters were determined by the isoconversional methods, Friedman and Kissinger-Akahira-Sunose method. From the dependency of the activation energy calculated using Friedman method it is noticed that the POSS addition reduces the activation energy of degradation of PEO. Activation energy calculated by the KAS method is lower only for the 5% POSS sample.

Keywords: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis, phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, nanocomoposite.

Thesiss contains: 74 pages, 36 figures, 16 tables and 27 refernces

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Branka Andričić, Ph.D., full professor	chair person
2. Pero Dabić, Ph.D., full professor	member
3. Nataša Stipanelov Vrandečić, Ph. D., full professor	supervisor

Defence date: 30. October 2018.

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

Diplomski rad izrađen je u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov-Vrandečić, u razdoblju od svibnja do listopada 2018. godine.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na predloženoj temi, savjetima i stručnoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala svim članovima Zavoda za organsku tehnologiju, doc. dr. sc. Mići Jakiću, laboranticama ing. Katici Jurić i Aniti Jenjić, na ukazanoj pomoći tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Također se zahvaljujem se svojoj obitelji, dečku Kristianu i prijateljima na podršci i razumijevanju tijekom studiranja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

1. Usporediti različite metode pripreme poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita.
2. Provesti termogravimetrijsku analizu uzoraka u temperaturnom području od 50 do 500°C pri četiri različite brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}) u inertnoj atmosferi.
3. Odrediti značajke termogravimetrijskih krivulja te na temelju njih odrediti utjecaj nanopunila na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida).
4. Odrediti aktivacijsku energiju procesa toplinske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pomoću izokonverzijskih metoda, integralne Kissinger-Akahire-Sunose i diferencijalne Friedmanove metode.
5. Zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava poli(etilen-oksida) fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanom.

SAŽETAK:

U ovom radu ispitivana je priprema poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita metodom u otopini (voda/etanol, etanol) i u taljevini, s masenim postotcima fenil hib-POSS- a od 1, 3 i 5%. Također je istraživan utjecaj fenil hib-POSS-a na toplinsku stabilnost PEO-a termogravimetrijskom analizom. Iz oblika TG i DTG krivulja zaključuje se da se toplinska razgradnja za sva četiri uzorka odvija u jednom razgradnom stupnju pri svim brzinama zagrijavanja. Na temelju eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja određeni su kinetički parametri izokonverzijskim metodama, Friedmanovom i Kissinger-Akahira-Sunose metodom. Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate Friedmanovom metodom uočava se da dodatak POSS-a snižava aktivacijsku energiju razgradnje PEO-a Aktivacijske energije izračunate KAS metodoma niže su samo za uzorak s 5% POSS-a.

KLJUČNE RIJEČI: kinetička analiza, poli(etilen-oksid), fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan, nanokompozit, termogravimetrijska analiza

SUMMARY

In this thesis the preparation of poly(ethylene-oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEO/fenil hib-POSS) nanocomposites by the method in solution (water / ethanol, ethanol) and in melts, with phenyl hib-POSS mass percentage of 1, 3 and 5% was examined. The influence of phenyl hib-POSS on thermal stability of PEO was also tested by thermogravimetric analysis. From the shape of TG and DTG curves, the conclusion is that the thermal degradation of all four samples takes place in one degradation stage in all four heating rates. Based on the experimental TG curves recorded at different heating rates, kinetic parameters were determined by the isoconversional methods, Friedman and Kissinger-Akahira-Sunose method. From the dependency of the activation energy calculated using Friedman method it is noticed that the POSS addition reduces the activation energy of degradation of PEO. Activation energy calculated by the KAS method is lower only for the 5% POSS sample.

KEYWORDS: kinetic analysis, poly(ethylene oxide), thermogravimetric analysis, phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, nanocomoposite.

SADRŽAJ

UVOD ... 1

1. OPĆI DIO ... 3

1.1. Polimeri ... 4

1.1.1. Podjela polimera ... 5

1.2. Poli(etilen-oksid) ... 9

1.2.1. Proizvodnja poli(etilen-oksida) ... 10

1.2.2. Primjena poli(etilen-oksida) ... 11

1.3. Poli(etilen-glikol) ... 12

1.4. Toplinska razgradnja polimera ... 12

1.4.2. Toplinska razgradnja PEO-a ... 13

1.5. Polimerni nanokompoziti ... 13

1.5.1. Priprava i struktura polimernih nanokompozita ... 16

1.6. POSS ili poliedarski oligomerni silseskvioksan ... 17

1.6.1. Svojstva POSS-a ... 19

1.6.2. Priprema POSS nanokompozita ... 19

1.6.3. Funkcionalna svojstva polimernih kompozita koji sadrže POSS ... 20

1.6.3.1. Mehanička svojstva ... 20

1.6.3.2. Toplinska stabilnost ... 20

1.6.3.3. Staklište ... 20

1.6.3.4. Dielektrična svojstva ... 21

1.6.4. Primjene POSS nanokompozita ... 21

1.6.4.1. Primjena u biomedicini ... 21

1.6.4.2. Primjena POSS-a u litij-ionskim baterijama ... 22

1.6.4.3. Kompozitni polimerni elektroliti na osnovu POSS-a ... 23

1.7. Termogravimetrijska analiza (TGA) 23
1.8. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija 25
1.8.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera 26
1.8.1.1. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije 28
1.8.1.2. Izokonverzijske metode kinetičke analize 30
2. EKSPERIMENTANI DIO 32
2.1. Materijali 33
2.2. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita 33
2.2.1. Priprema 4%-tne otopine PEO 33
2.2.2. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita metodom iz otopine 34
2.2.3. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita metodom iz taline 35
2.3. Metoda rada i aparatura 37
2.3.1. Termogravimetrija 37
3. REZULTATI 40
3.1. Dinamička termogravimetrijska analiza 41
3.2. Kinetička analiza 46
3.2.1. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita Friedmanovom metodom 46
3.2.2. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metodom 55
4. RASPRAVA 64
4.1.Priprema uzorka 65
4.2. Termogravimetrijska analiza 65
4.3. Kinetička analiza 66
5. ZAKLJUČCI 69
6. LITERATURA 71

UVOD

Polimeri su tvari građene od makromolekula, golemih molekula sastavljenih od velikog broja ponavljanih jedinica (mera). Najjednostavniji polimer iz skupine polietera poli(etilen-oksid) PEO. Kristaličan je, biokompatibilan, biorazgradljiv i u vodi topljiv polimer od velikog industrijskog značaja koji pronalazi primjene u različitim granama industrije. Komercijalno se primjenjuje u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, u proizvodnji papira i premaza, a ima i kliničku primjenu zbog netoksičnosti i biokompatibilnosti. Koristi se i kao polimerni elektrolit u proizvodnji čvrstih Li-ionskih baterija sendvič strukture. Vodljivost PEO-a pri sobnoj temperaturi povećava se smanjenjem njegove kristalnosti, a to se postiže dodatkom određenih metalnih soli, ali i uvođenjem anorganskih nanočestica u njegovu matricu, tj. pripravom PEO nanokompozita.

U posljednjem desetljeću sve više raste zanimanje za kemijsku modifikaciju polimera s ciljem poboljšanja njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava te njihove uporabe za posebne namjene. Polimerni kompoziti pokazali su sposobnost poboljšanja osnovnih svojstava polimera. U novije vrijeme ta se poboljšanja odvijaju na nanoskali pa nastaju nanokompoziti. To su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta (punilo/ojačavalo) nanometarskih dimenzija. Polihedralni oligomerni silseskvioksani (POSS) privukli su posebnu pozornost za upotrebu kao punila u proizvodnji polimernih nanokompozita.

POSS nanočestice mogu se koristiti za poboljšavanje svojstava kompozita koji sadrže velik udio drugog punila. Naime, one imaju sposobnost stvaranja snažnih interakcija na površini s punilom te na taj način smanjuju privlačne sile između čestica punila. To rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima materijala i boljim izgledom površine.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Eksperimentalni podaci prikupljeni ovom metodom omogućavaju provedbu kinetičke analize toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija, kao što je razgradnja polimera. Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda.

Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara, ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je za pouzdano određivanje kinetičkih parametara potrebno precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji. Cilj ovog rada je usporediti različite metode pripreme poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita, provesti termogravimetrijsku analizu pripravljenih uzoraka nanokompozita, pomoću izokonverzijskih metoda odrediti aktivacijsku energiju procesa toplinske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita te zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava poli(etilen-oksida) fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanom.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Naziv polimer grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi: poli (grč. πολγ - mnogo) i meros (grč. μεροζ - dio). Pojam polimer uveo je 1883. švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius za kemijske spojeve jednakog sastava, a različite molekulske mase. Danas se polimerima nazivaju sve sintetski dobivene i modificirane prirodne makromolekule.[1]

Pojam makromolekula uveo je 1924. njemački kemičar Hermann Staudinger.[2] Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Njihove dimenzije su također vrlo velike. Većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica međusobno povezanih kovalentnim vezama pa se tada nazivaju polimerima.[3]

Ponavljane atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice. Broj tipova ponavljanih jedinica u jednoj makromolekuli je malen, najčešće samo jedan ili dva.[2] Polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju, dok ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju.[3]

Polimerne molekule sintetiziraju se procesom polimerizacije iz odgovarajućih monomera kao ishodnog materijala. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama tvore makromolekule,[2] što se može prikazati:

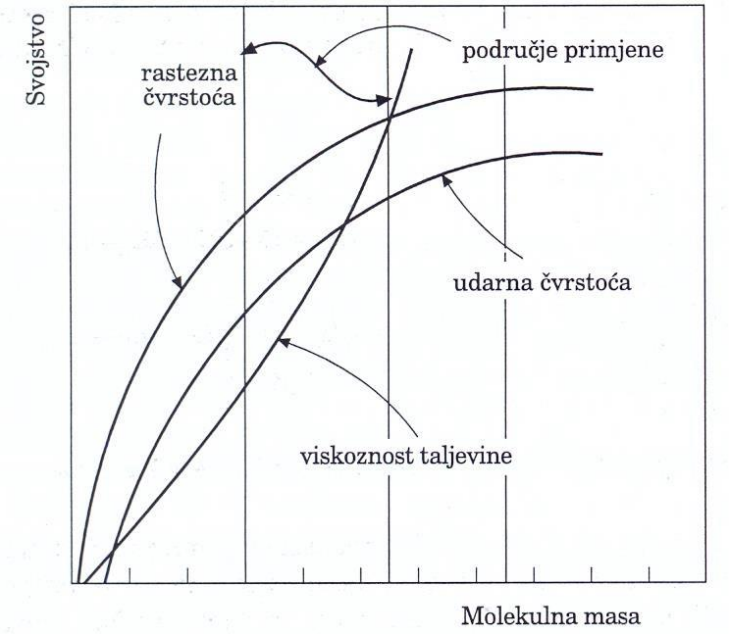
$$\text{n momomer} \xrightarrow{\textbf{polimerizacija}} \text{-(ponavljana jedinica)}_n\text{-}$$

Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, $\overline{DP}$ (eng. degree of polymerization).[1] Umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice, $\overline{M}_0$, jednak je molekulskoj masi polimerne molekule $\overline{M}_n$, kao što je prikazano jednadžbom (1):

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot \overline{M}_0 \qquad (1)$$

Za većinu polimera minimalan broj ponavljanih jedinica je oko sto. Za maksimalan broj ponavljanih jedinica u makromolekuli nema principijelnih ograničenja, ali za prirodne i sintetske polimere taj broj je u rasponu od tisuću do sto tisuća pa i više.[3]

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna. Neka temeljna svojstva im se mijenjaju kako je prikazano na slici 1.[1]



Slika 1. Utjecaj molekulske mase na neka svojstva plastomera[1]

1.1.1. Podjela polimera

Polimeri su uglavnom organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl., a rjeđe sadrže anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl. Obzirom na njihov udio polimeri mogu biti anorgansko-organski ili potpuno anorganski polimeri.

Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome, već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine.

Anorgansko-organski polimeri sadrže anorganske elemente u temeljnom lancu ili u bočnim skupinama.[3]

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko načina i skupina:

1. **Prema podrijetlu:**

   Polimeri prema podrijetlu mogu biti *prirodni* i *sintetski*.

   a) Prirodni polimeri

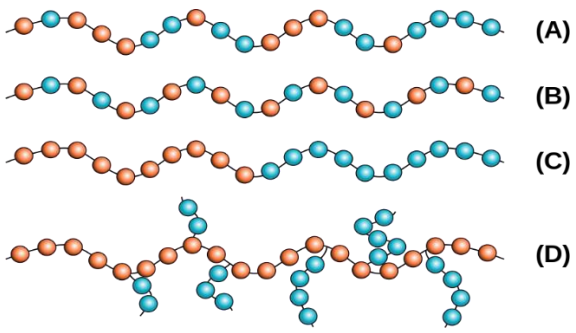
   Mnogobrojni predstavnici polimera su dijelovi biljaka i životinja (biopolimeri), kao što su celuloza, škrob, kaučuk, fibroin, keratin, kazein i dr.[1]

   b) Modificirani prirodni polimeri (acetatna celuloza, nitroceluloza, viskoza).

   c) Sintetski polimeri (PET, PE, PP, PVC, PS, PMMA, ABS, itd.)

   Sintetski polimeri su uvijek polidisperzni sustavi, sustavi makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica, a time i različitih molekulskih masa.[3]

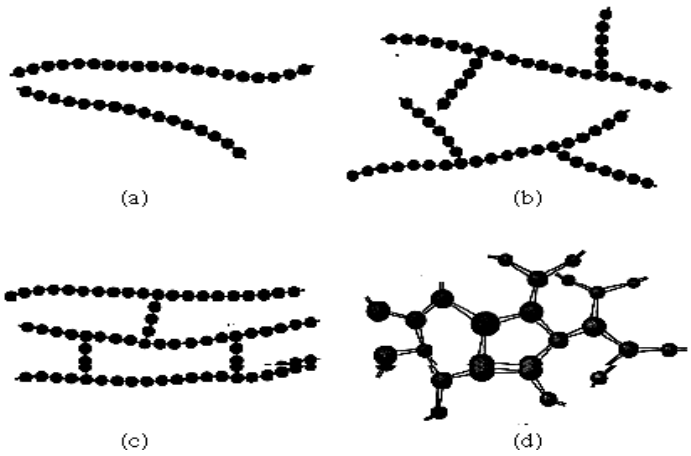
2. **Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:**
   - stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
   - lančani (adicijski).
3. **Prema vrsti ponavljanih jedinica:**
   - homopolimeri sadrže molekule izgrađene od kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica,
   - kopolimeri u svojoj strukturi sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica; prema njihovom rasporedu i načinu vezanja razlikuju se statistički kopolimeri, alternirajući kopolimeri, blok kopolimeri i cijepljeni kopolimeri, kao što je prikazano na slici 2.[1]



Slika 2. Statistički (A), alternirajući (B), blok (C) i cijepljeni kopolimeri (D)[4]

Na slici 2 vidi se da su statistički kopolimeri sastavljeni od nasumično raspoređenih ponavljanih jedinica (A), alternirajući kopolimeri sadrže pravilno raspoređene ponavljane jedinice (B). Blok kopolimeri sadrže dulji niz istih tipova ponavljanih jedinica (C), dok je kod cijepljenih kopolimera jedan tip ponavljanih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljanih jedinica (D).

4. **Prema oblicima makromolekula,** (slika 3)**:**
   - linearni,
   - granati,
   - umreženi,
   - trodimenzionalni.



Slika 3. a) Linearni polimer b) Granati polimer
c) Umreženi polimer d) Trodimenzionalni polimer[5]

Linearne makromolekule imaju visok stupanj simetrije, a zbog velikog broja ponavljanih jedinica krajnje skupine nemaju veliki utjecaj na konačna svojstva polimera.

Granate makromolekule sastoje se od temeljnog linearnog lanca poredanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca. Raspored i veličina bočnih lanaca ovisi o vrsti polimera.

Umrežene makromolekule nastaju poprečnim povezivanjem lanaca.

Ako u polimernoj jedinici postoji veći broj funkcionalnih skupina, nastaju polimeri *trodimenzionalne strukture.* [1]

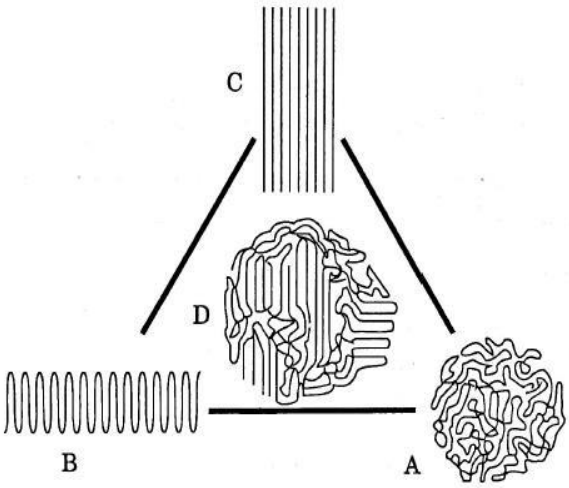
5. **Prema ponašanju pri povišenoj temperaturi:**
    - poliplasti (plastične mase): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase),
    - elastomeri (gume),
    - elastoplastomeri (termoplastične gume).
6. **Prema primjenskim svojstvima:**
    - vlakna,
    - premazi, ljepila, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski, izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, elektrovodljivi, senzori, monitori itd.[1]
7. **Prema nadmolekulskoj strukturi razlikuju se :**
    - amorfni polimeri,
    - kristalni polimeri i
    - kristalasti polimeri.

Amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću pravilnog poretka molekula. Za amorfne polimere karakteristično je postojanje makromolekulskih lanaca isprepletenih u obliku klupka, odnosno imaju potpuno nesređenu strukturu, slika 4.

Kod *kristalnih polimera* dolazi do ponavljanja određenog trodimenzijskog strukturnog motiva te postoji pravilan raspored makromolekulskih segmenata.[1]

Polimeri s djelomično uređenom strukturom nazivaju se *kristalasti polimeri*. Kristalasti polimeri nikad nemaju u potpunosti uređenu kristalnu strukturu, već se sastoje od kristalnih i amorfnih područja.[3]

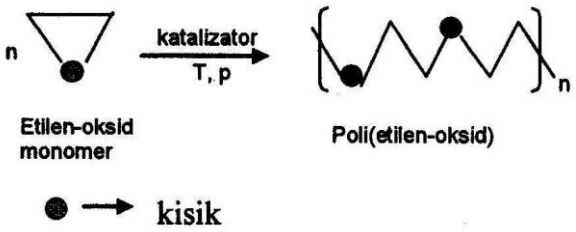
Veći udio kristalne faze u materijalu tako uzrokuje veću čvrstoću, tvrdoću i gustoću materijala, dok veći udio amorfne strukture doprinosi većoj elastičnosti i rastezljivosti materijala.[3]



Slika 4. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari: A – amorfno, B – savijeno kristalno, C – izduženo kristalno, D – amorfno kristalno[6]

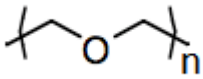
1.2. Poli(etilen-oksid)

Najjednostavniji polimer među polieterima je poli(etilen-oksid) (PEO). Nastaje lančanom polimerizacijom monomera etilen–oksida, slika 5.[7]



Slika 5. Shematski prikaz polimerizacije etilen-oksid monomera [8]

Jednostavna struktura makromolekula PEO izgrađena je od ponavljanih jedinica $–CH_2–CH_2–O–$, slika 6.



Slika 6: Ponavljana jedinica PEO [8]

PEO je kristaličan, biokompatibilan, biorazgradljiv i u vodi topljiv polimer od velikog industrijskog značaja koji pronalazi primjene u različitim granama industrije. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Osim u vodi, PEO je topljiv i u nekoliko organskih otapala kao što su kloroform, toluen, benzen i dikloretan. Stupanj kristalnosti je iznad 70%, staklište je oko -55 ºC, a talište 57-76 °C, ovisno o molekulskoj masi. Komercijalno je dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000-8 000 000).[9]

1.2.1. Proizvodnja poli(etilen-oksida)

PEO se proizvodi polimerizacijom etilen-oksida na dva načina. Prvi način je oksialkilacija. Reakcija se temelji na afinitetu etilen oksida da oksialkilira aktivna vodikova mjesta. U prvom stupnju rast molekule događa se hidroetilacijom bilo koje aktivne vodikove skupine (alkohol, amin, karboksilna kiselina, voda) s etilen-oksidom. Pritom nastaje alkoholni spoj koji sadrži aktivni vodik sposoban za vezivanje dodatnih molekula etilen oksida i za pravljenje hidroksidno terminiranih polimera rastuće molekulske mase.[8]

Katalizatori koji se koriste za oksialkilaciju s etilen oksidom su alkalijski i zemnoalkalijski oksidi, hidroksidi i alkoksidi, tercijarni alifatski amini, sumporna kiselina itd. Uobičajena temperatura reakcije je 120-200 ºC, a ako se kao katalizatori upotrebljavaju Lewisove kiseline temperatura je 50-70 ºC. Da bi se skratilo reakcijsko vrijeme, reakcija se provodi pri povišenom tlaku.[8]

Drugi način polimerizacije je brza polimerizacija etilen oksida na površini katalizatora u heterogenom reakcijskom sustavu. Katalizator uglavnom sadrži velik broj metalnih iona.[8]

1.2.2. Primjena poli(etilen-oksida)

PEO svoju široku i raznoliku upotrebu zahvaljuje topljivosti u vodi i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom.

Kisikov atom u strukturi ga čini toplinski nestabilnim, ali upravo mu to omogućava miješanje s drugim polimerima povezivanjem preko vodikovih veza. PEO podliježe utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Duljina lanca određuje fizikalna svojstva i područje primjene PEO-a.[9]

Komercijalno se primjenjuje u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji, u proizvodnji papira i premaza, a ima i kliničku primjenu zbog netoksičnosti i biokompatibilnosti. Intenzivno se vrše istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.[10] PEO nalazi primjenu i kao komponenta ambalažnih materijala i poljoprivrednih filmova, kao modifikator reoloških svojstava i površinski aktivna tvar. Relativno je jeftin te komercijalno dostupan polimer. Pokazuje izvrsnu preradljivost i dobra mehanička svojstva.[11]

Budući da pokazuje svojstva električne vodljivosti (polielektrolit) koristi se i kao polimerni elektrolit u proizvodnji čvrstih Li-ionskih baterija sendvič strukture, u kojima predstavlja polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode. Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih Li-ion baterija.[11]

Najveći problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da se radi o kristalastom polimeru relativno niskog tališta kojem vodljivost na sobnoj temperaturi iznosi manje od 10^{-6} Scm^{-1}. Znatniju vodljivost pokazuje pri temperaturama iznad tališta, stoga se ulaže mnogo truda u povećanje amorfne faze materijala u kojoj se primarno i odvija migracija iona.[7]

Osim povećanjem temperature, vodljivost se može povećati i dodatkom poli(etilen-glikola), PEG, koji kao omekšavalo smanjuje udio kristalne faze i povećava slobodni volumen. Vodljivost PEO-a pri sobnoj temperaturi povećava se smanjenjem njegove kristalnosti, a to se postiže dodatkom određenih metalnih soli, ali i uvođenjem anorganskih nanočestica u njegovu matricu, tj. pripravom PEO nanokompozita.[7]

1.3. Poli(etilen-glikol)

Vrlo sličan PEO-u je poli(etilen-glikol) (PEG). U literaturi se pojavljuje i pod nazivom poli(etilen-oksid) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE). Tri naziva predstavljaju kemijske sinonime, ali općenito je prihvaćeno da se naziv PEG odnosi na oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 $gmol^{-1}$, a naziv PEO za polimere molekulske mase veće od 20 000 $gmol^{-1}$. Osim različite duljine lanca PEG i PEO se razlikuju još i po krajnjim skupinama pa tako PEG ima –OH, a PEO $–CH_3$ krajnju skupinu.[12] Ovisno o njegovoj molekulskoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar.[7] Iako PEG i PEO različitih molekulskih masa pronalaze primjenu u različitim područjima i posjeduju različita fizikalna svojstva zbog efekta duljine lanca, njihova kemijska svojstva su gotovo identična. PEG ima nisku toksičnost pa se upotrebljava u medicini. Upotrebljava se i kao pomoćna tvar u farmaceutskim proizvodima.[9]

1.4. Toplinska razgradnja polimera

Polimeri, kao i svi ostali materijali, podložni su procesima razgradnje što za posljedicu ima pogoršanje mnogih svojstava od mehaničkih, kemijskih, toplinskih ili električnih do promjene boje. Razgradnja je, dakle, bilo koji proces koji dovodi do pogoršanja jednog ili više svojstava polimera, a dugotrajna razgradnja još se naziva i starenje materijala.[1] Veličina smanjenja ili vidljivo pogoršanje određenih svojstava ovisi o stupnju razgradnje kao i o prirodi kemijskih reakcija u tim procesima. Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom. Sposobnost materijala da zadrži određena svojstva kroz određeni vremenski period izloženosti navedenim utjecajima naziva se stabilnost. Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za razumijevanje prerade, skladištenja, uporabe i oporabe polimera.

Toplinska razgradnja polimera odnosi se na slučajeve kada polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisutnosti druge tvari.[7] Toplinska razgradnja polimera odvija se tipičnom lančanom reakcijom u tri stupnja, a sastav nastalih proizvoda izravno ovisi o njegovom kemijskom sastavu.

U prvom stupnju te reakcije, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, a reakcijom propagacije dolazi do pucanja primarnih veza uz smanjenje molekulske mase. Reakcijom terminacije dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula.[1]

Najčešće se toplinska razgradnja polimernih materijala istražuje dinamičkom termogravimetrijom.[7]

1.4.2. Toplinska razgradnja PEO-a

PEO pripada skupini polietera jer u strukturi sadrži kisikov atom (zbog kojeg je toplinski nestabilan) koji mu omogućava miješanje s drugim polimerima, povezivanjem preko vodikove veze. Također, PEO je podložan utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.

Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području 300-400 °C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulni razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO_2.[13]

1.5. Polimerni nanokompoziti

Posljednjih desetljeća sve više raste zanimanje za kemijsku modifikaciju tradicionalnih polimera s ciljem poboljšanja njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava te njihove uporabe za posebne namjene. Polimerni kompoziti pokazali su sposobnost poboljšanja tradicionalnih svojstava polimera.[14]

Polimerni kompoziti dobivaju se povezivanjem dvaju ili više različitih materijala s ciljem dobivanja novog materijala određenih, poboljšanih svojstava (koja ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe) ili poboljšanja postojećih svojstava. To su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta (punilo/ojačavalo).[15]

Svojstva kompozita ovise o svojstvima matrice i punila, veličini i rasporedu punila, volumnom udjelu komponenata, obliku komponenata, prirodi te jakosti veze među konstituentima. Polimerne matrice, s obzirom na ponašanje pri visokim temperaturama, mogu biti plastomerne ili duromerne. Matrica ima ulogu povezivanja punila, raspodjele i prijenosa opterećenja na punilo, zaštite punila od vanjskih utjecaja i uklanjanja smičnog naprezanja kompozita, dok punilo poboljšava mehanička svojstva kompozitnih materijala te smanjuje cijenu sirovine ili proizvoda.[16]

Temeljna podjela kompozita, prema vrsti materijala matrice:

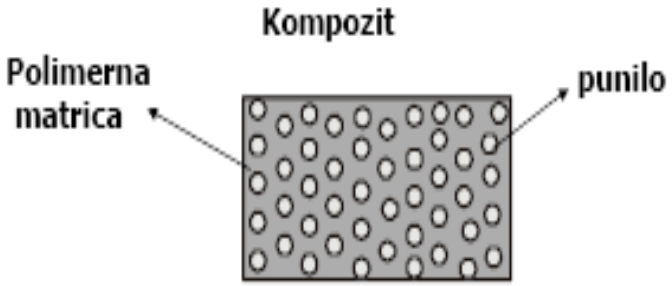
- polimerni (PMC, polymer matrix composite),
- metalni (MMC, metal matrix composite),
- keramički (CMC, ceramic matrix composite).[16]

U počecima primjene polimernih materijala koristila su se klasična mikropunila u obliku čestica, vlakana ili pločastih nanopunila. Nedostatak mikropunila je što njihov dodatak obično rezultira narušavanjem nekih svojstava (porast mase, porast krtosti, narušavanje prozirnosti i sl.). Danas, uz mikropunila, sve je šira upotreba nanopunila u svrhu dobivanja polimernih nanokompozita.[15]

Područje polimernih nanokompozita intenzivno se počelo istraživati i razvijati početkom 90-ih godina 20. stoljeća, a potaknuto je sljedećim razlozima:

- u nekim nanokompozitima uočene su neuobičajene kombinacije dva ili više svojstava koje nije bilo moguće postići u konvencionalnim kompozitima s mikropunilima,
- otkriće i razvoj ugljikovih nanocjevčica kao nanopunila, čija se svojstva (električna i čvrstoća) značajno razlikuju od svojstava grafita, čime je omogućeno postizanje specifičnosti kompozita s ovim punilima,
- značajan razvoj u kemijskim procesima priprave nanočestica i procesa ‘’*in situ*’’ priprave nanokompozita, što je omogućilo kontrolu morfologije nanokompozita i kontrolu na međupovršini polimerna matrica/anorganska komponenta.[15]

Polimerni nanokompoziti nova su vrsta hibridnih materijala kod kojih su u polimernoj matrici dispergirane anorganske čestice, punila, nanometarskih dimenzija (1-100 nm). Time se dobivaju nova svojstva koja ne posjeduje konvencionalni kompozit ili čista komponenta.[17] Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima barem jedna komponenta ima jednu ili više dimenzija manjih od 100 nm.[15]



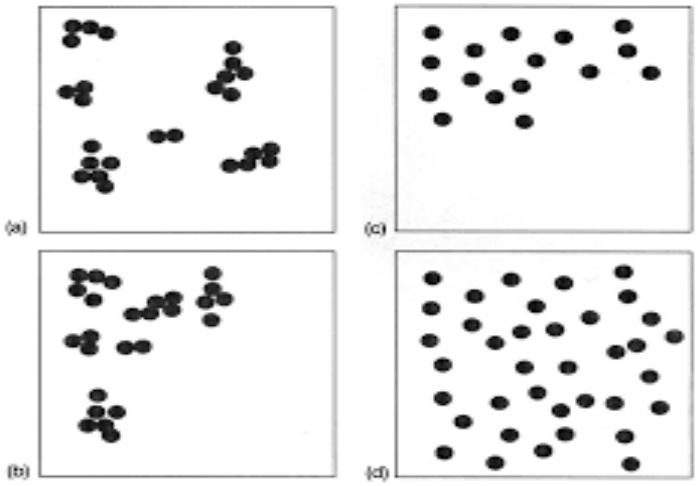
Slika 7. Polimerni kompoziti[15]

U nanopunila se ubrajaju slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom), vlaknasta ojačavala (ugljikove nanocjevčice) i nanočestice (SiO_2 čestice i sl.).[15] Nanopunila postoje u različitim oblicima, kao što su sferna (metalne čestice i poluvodljive čestice), slojevita (slojeviti silikat) i vlaknasta (nanovlakna i ugljikove nanocjevčice).[18]

Polimerni nanokompoziti alternativa su klasičnim kompozitima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini, polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s istim polimerom ili konvencionalnim kompozitom kao što su povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost i druga. Značajne razlike u svojstvima nanokompozita nad konvencionalnim kompozitima proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.[15]

1.5.1. Priprava i struktura polimernih nanokompozita

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je postizanje pravilne, jednolike raspodjele čestica punila (homogenost) i dispergiranosti punila (aglomeriranost).[16]



Slika 8. 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

d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila[15]

Da bi nanokompoziti imali dobra svojstva, nanopunila moraju biti dobro raspršena da ne dođe do aglomeracije, što znači da svaka nanočestica punila mora biti okružena matricom. Dobru disperziju nanočestica jako je teško postići zato što su nanočestice jako male i imaju veliku specifičnu površinu. Najčešći način priprave nanokompozita je umiješavanjem, iako takav način pripreme ima određene nedostatke. Najkritičniji parametar procesa proizvodnje kompozita s nanocjevčicama je postizanje dobre dispergiranosti i raspodijeljenosti: teško je postići da faza bude nanometarskih dimenzija jer nastaju aglomerati koje je teško razbiti, stoga je najčešći rezultat priprave nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica.

Nakupine punila ne poboljšavaju svojstva kompozita, već predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje. Nečistoće također predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje i smanjuje učinkovitost kojom nanocjevčice prenose naprezanje kroz sustav. Da bi se spriječila aglomeracija, površina nanočestica modificira se agensima za spajanje (organsko-anorganske molekule) koji mogu pospješiti adheziju na međupovršini nanočestice i matrice. 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. Razlog upotrebe nanopunila je što se za isti volumni udio punila postiže puno veći kontakt punila i matrice. Time raste udio međufaze u kompozitnom materijalu, što dovodi do boljih uporabnih svojstava. Prednosti nanokompozita u odnosu na konvencionalne kompozite su: povišena čvrstoća i krutost te poboljšana nepropusnost. Nepropusnost pridonosi smanjenju gorivosti zbog otežane difuzije produkata gorenja pa se na taj način usporava gorenje.[15]

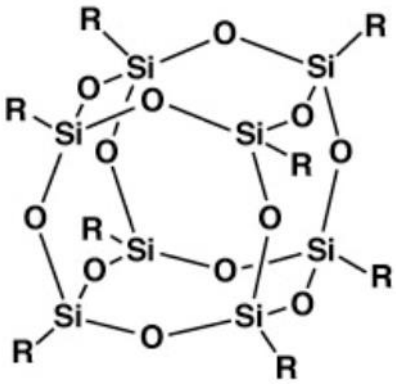
1.6. POSS ili poliedarski oligomerni silseskvioksan

U pripremi organsko-anorganskih hibridnih sustava koriste se ugljične nanocjevčice, slojeviti silikati i drugi. U posljednjem desetljeću poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS) privukli su posebnu pozornost kao punila u proizvodnji polimernih nanokompozita.

Iako su poznati još od 1946. godine, važnost su stekli osamdesetih zahvaljujući svojim izvrsnim toplinskim, mehaničkim, optičkim i električnim svojstvima. Ove nanočestice karakterizirane su prisutnošću rešetke od atoma silicija i kisika, okružene s organskim skupinama (R), povezane kovalentnim vezama, koje poboljšavaju njegovu kompatibilnost s organskim polimerima.[18]

Tipična nanočestica POSS-a izgrađena je od anorganske Si_8O_{12} nanokstrukturne kubične rešetke, okružene s osam organskih skupina kao što su alkil, aril ili bilo koji njihovi derivati, povezani s rešetkom silicijevih atoma kovalentnim vezama, slika 9.[14] Poliedarski oligomerni silseskvioksani (POSS) su nanostrukture s empirijskom formulom $(R\text{-}SiO_{1.5})_n$, pri čemu je najčešće n=8, Si/O omjer je 2/3, dok R može biti vodikov atom ili organska funkcionalna skupina, npr. alkil, alkilen, akril, hidroksilne ili epoksidne skupine.[14,17]

Si-O klaster oblikuje poliedar (rešetku) kao Si-O-Si i O-Si-O veze koje čine kutove različite od 90°. Prefiks -oligo označava postojanje malog broja jedinica prisutnih u molekuli, -meric na grčkom jeziku znači dio, -sil je za silicij, jer je svaki silicijev atom prosječno povezan s jednim i pol kisikom, -an jer je silicijev atom vezan za jednu ugljikovodičnu skupinu.[18]



Slika 9: Struktura POSS molekule[17]

POSS se može podijeliti na molekulni silicijev dioksid, monofunkcionalni POSS i multifunkcionalni POSS. Kada su sve organske skupine neaktivne govori se o molekulnom silicijevom dioksidu. Ako je jedna od organskih grupa reaktivna, taj će se POSS nazivati monofunkcionalni POSS ili MonoPOSS. Ako je više organskih skupina reaktivno poznat je kao multifunkcionalni POSS. Strukture silseskvioksana mogu biti nasumične, ljestvaste, potpuna ili djelomična rešetka.[17]

Ta vrsta visoko simetričnih molekula obično ima nanometarsku veličinu, približno 1,5 nm u promjeru kada su uključene krajnje skupine (R).[19] Čestice POSS-a su klasificirane kao nulte dimenzionalnosti, međutim moguće je stvaranje veće dimenzionalnosti (1, 2 ili 3-D) kroz agregaciju ili kristalizaciju POSS čestica unutar polimerne matrice.[17]

1.6.1. Svojstva POSS-a

Za razliku od većine punila, POSS molekule sadrže organske komponente u svojoj strukturi, što ih čini kompatibilnim s mnogim polimerima. Nađeno je da dispergiranje POSS nanočestica u polimeru povećava čvrstoću, krutost i smanjuje zapaljivost, otpuštanje topline pri gorenju te viskoznost polimera, a da materijal pritom zadržava malu masu i duktilna svojstava. Ova poboljšana svojstva omogućavaju široki raspon primjene tih nanokompozita, npr. pri izradi lijekova, polimernih elektrolita, termoplastičnih i termoizolacijskih polimera. POSS nanočestice mogu se koristiti i za poboljšavanje svojstava kompozita koji sadrže veliki udio drugog punila. Naime, one imaju sposobnost stvaranja snažnih interakcija na površini s punilom te na taj način smanjuju privlačne sile između čestica punila. To rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima materijala i boljim izgledom površine. Prednosti POSS-a su također njihova nehlapljivost, bez mirisa su te su ekološki prihvatljivi. Budući da je sinteza POSS-a relativno jednostavna to ga čini komercijalno zanimljivim. S obzirom na te mogućnosti komercijalne primjene POSS nanokompozita i njihova poboljšana svojstava u odnosu na ishodne polimere, polimeri koji sadržavaju POSS nanočestice intenzivno se istražuju.[17]

1.6.2. Priprema POSS nanokompozita

Svojstva polimernih kompozita koji sadrže POSS ovise o uspješnoj uklopljenosti POSS čestica u polimernu matricu. Dva su osnovna načina pripreme POSS nanokompozita: kemijsko vezanje na polimernu matricu umrežavanje i fizičko miješanje s polimerom. Kod prvog načina POSS nanočestice su vezane kovalentnom vezom na polimerni lanac. U drugom slučaju, POSS nanočestice fizički su pomiješane s polimerom miješanjem iz taline ili postupcima lijevanja iz otopine.[17]

Ugradnja POSS-a kemijskim vezivanjem za polimernu makromolekulu (*in situ* polimerizacija) može utjecati na strukturu te poboljšati mehanička svojstva materijala.[19] Međutim, ovaj način dobivanja POSS nanokompozita uključuje složene postupke kemijske sinteze što za posljedicu ima povećanje cijene proizvoda, odnosno ograničava komercijalnu primjenu materijala.[19] Funkcionalne skupine na površini POSS-a određuju svojstava materijala modificiranih POSS nanočesticama.[17]

Ugradnja POSS nanočestica u polimer fizičkim miješanjem ovisi o kompatibilnosti POSS-a i polimera. Funkcionalne skupine na površini POSS čestice stupanjem u interakciju s polimerom omogućavaju jednoliko dispergiranje POSS čestica u polimernoj matrici. Jednolična disperzija POSS-a u polimernoj matrici rezultira poboljšanjem fizikalnih svojstava nanokompozita. S druge strane, POSS s površinskim funkcionalnim skupinama koje nisu kompatibilne s polimernom matricom ne može biti jednoliko dispergiran. To dovodi do stvaranja faznih sustava s domenom bogatom POSS-om i domenom bogatom polimerom. Takvi odvojeni mikrofazni sustavi ne mogu osigurati pravilno ojačanje te mogu voditi do pogoršavanja željenih svojstava materijala.[17] Ugradnja POSS-a fizičkim miješanjem (kao što je miješanje u taljevini) ima nekoliko prednosti: jednostavno je, brzo i komercijalno isplatljivo.[19]

1.6.3. Funkcionalna svojstva polimernih kompozita koji sadrže POSS

1.6.3.1. Mehanička svojstva

Ugradnja POSS-a u polimerne matrice može poboljšati mehanička svojstva polimera. Mehanička svojstva polimernih nanokompozita ovise o stupnju dispergiranosti POSS čestica u polimernoj matrici, količini POSS-a, kristalnosti, morfologiji, itd.[17]

1.6.3.2. Toplinska stabilnost

Primjena polimernih materijala ograničena je zbog slabe toplinske stabilnosti polimera. Ugradnja POSS-a u polimerne matrice može poboljšati toplinsku stabilnost polimera zbog krutih struktura POSS rešetke. Toplinska stabilnost POSS kompozita ovisi o površinskoj interakciji POSS-a i polimera, količini POSS-a. [17]

1.6.3.3. Staklište

Ugradnja POSS-a u polimerne matrice može promijeniti mobilnost polimera u blizini čestice. Stoga, ugradnja POSS čestica može promijeniti staklište kompozitnog materijala koji sadrži POSS, a to ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su karakteristike površine čestica i polimera, količina POSS-a i kristalnost polimera.[17]

1.6.3.4. Dielektrična svojstva

Ugrađivanje nanopunila poput POSS-a u polimerne matrice može poboljšati dielektrična svojstva materijala. Poboljšanje dielektričnih svojstava polimernih nanokompozita može se pripisati različitim čimbenicima, kao što su velika međupovršina između čestica i polimera, nanometarska struktura, promjena u unutarnjem električnom polju (polarnost) zbog prisutnosti nanočestica.[17]

1.6.4. Primjene POSS nanokompozita

Polimerni nanokompoziti koji sadrže POSS koriste se u različitim područjima, kao što su proizvodnja termoplastičnih i termoreaktivnih polimernih materijala, ambalažnih materijala, biomedicinskih materijala, površinskih modifikatora, usporivača gorenja, nosača katalizatora, premaza, zatim membranskih materijala, keramičkih prekursora, adsorbenata i disperzanata. Iako polimerni nanokompoziti koji sadrže POSS posjeduju odlična fizička svojstva i imaju potencijal za široku komercijalnu primjenu, još uvijek je problem visoka cijena proizvodnje.[17]

1.6.4.1. Primjena u biomedicini

Zahvaljujući njihovoj biokompatibilnosti, citokompatibilnosti, netoksičnosti i sposobnosti da se lako ugrađuju u različite polimere, čestice POSS-a mogu se u biomedicinskoj primjeni koristiti i kao nanočestice i kao nanokompoziti.[18] POSS čestice posjeduju jedinstvenu strukturu i vrhunska svojstva koja im dopuštaju da se koriste kao punila s polimerima razvijenim za biomedicinske primjene, kao što je primjena u izradi lijekova, primjena u dentalnoj medicini, uređajima u biomedicini i u inženjerstvu.[18,19]

Rešetka POSS-a, koji čine Si-O i Si-C veze, slična je silikonu koji je najčešće korišten u biomaterijalima i prvi put je upotrijebljen pri operaciji dojke u 1960-ima zbog njegove inertne prirode i niskog upalnog odgovora. Za razliku od ugljikovih nanocjevčica, POSS čestice su netoksične i citokompatibilne. Stoga se nastoji proširiti primjenu polimernih nanokompozita temeljenih na POSS-u u inženjerstvu tkiva i za biomedicinsku primjenu.[19]

Što se tiče područja dijagnostike tumora, karakteristike nanočestica POSS-a omogućuju kvalitativno/kvantitativno *in vitro* otkrivanje tumorskih stanica.

Nanočestice mogu djelovati bilo izravnim ili neizravnim mehanizmima. Iskorištavanje hiperpermeabilnosti tumorskih krvnih žila može dati tim nanomaterijalima fleksibilnost potrebnu za izravno ciljanje tumorskih tkiva. Međutim, neizravno, te čestice mogu također ciljati tkivo ili stanice blizu tumora i djelovati kao spremište lijeka za borbu protiv susjednih neoplastičnih stanica.[18]

1.6.4.2. Primjena POSS-a u litij-ionskim baterijama

Posljednjih nekoliko godina uloženi su značajni napori u istraživanje litij-ionskih baterija (LIB). Elektrolit je ključna komponenta svih baterija pa tako i LIB, međutim dosadašnji elektroliti zbog svojih elektrokemijskih svojstava te opasnosti od curenja i eksplozije ne zadovoljavaju potrebe današnjeg tržišta. Iz tog razloga ulažu se veliki napori u istraživanje novih elektrolita koji bi imali bolja elektrokemijska svojstva, bili sigurniji za upotrebu te imali veću toplinsku i dimenzijsku stabilnost. Kao najpogodniji elektroliti pokazali su se čvrsti polimerni elektroliti. PEO se koristi kao polimerna matrica jer se u amorfnoj fazi fleksibilni etilen-oksid (EO) segmenti mogu kretati te omogućuju prolaz litijevih iona. Dosadašnji PEO elektroliti nisu imali praktičnu primjenu u LIB zbog niske vodljivosti koja je posljedica kristalizacije pri temperaturama nižim od 65 °C. Istraživanjem je otkriveno da se vodljivost povećava ukoliko se PEO koristi kao matrica u kopolimernom elektrolitu, a dodatak POSS-a poboljšava njegova mehanička svojstva. POSS je privukao veliku pažnju kao učinkovito nanopunilo. Iako POSS ima krutu strukturu, steričke smetnje koje se javljaju između skupina POSS-a omogućavaju kretanje EO segmenata te zahvaljujući tome POSS poboljšava i mehaničku stabilnost i ionsku vodljivost. Nedavna istraživanja su pokazala da zvjezdasti kopolimeri koji sadrže grupe POSS-a pokazuju bolja mehanička svojstva te veću ionsku vodljivost zbog većeg volumena slobodnog prostora koji omogućuje pokretljivost EO segmenata u odnosu na linearni kopolimer PEO i POSS.[20]

1.6.4.3. Kompozitni polimerni elektroliti na osnovu POSS-a

Nova vrsta kapljevite membrane napravljena je kombiniranjem ionske kapljevine (IL, *ionic liquid*) s ojačanim Nafionskim membranama s višenamjenskim poliedarskim oligomernim silseskvioksanima. Multifunkcionalna priroda i male čestice POSS-a omogućuje snažnu interakciju s Nafionskom matricom. Stoga je POSS sposoban djelovati kao sredstvo za ojačavanje, poboljšanje toplinske stabilnosti i mehaničkih svojstava membrane.

POSS je proizveden izravnom sulfonacijom, a uključen je i sulfonirani POSS (S-POSS) u Nafion 117 membrani metodom infiltracije. Rezultirajuća hibridna membrana pokazuje jaku ionsku interakciju između Nafionske matrice i multifunkcionalnog POSS, što rezultira povećanim staklištem i toplinskom stabilnošću pri vrlo malom udjelu S-POSS (1%). Prisutnost S-POSS-a također je poboljšala protonsku vodljivost, naročito kod niske vlažnosti, gdje pokazuje značajno povećanje zbog ograničenja u ionskim područjima i potiče unošenje vode kapilarnom kondenzacijom. Iako ugrađivanje IL-a omekšava Nafionsku membranu, S-POSS kompozitna membrana s IL pokazuje veći modul kod visokih temperatura, usporedbom s Nafion 117 i Nafion-IL membranama pokazuje veću protonsku vodljivost. Pojačanjem ionske interakcije unutar materijala, multifukcionalni POSS i IL, zajedno djeluju na povećanje protonske vodljivosti i mehaničkih svojstva takvih membrana.[21]

1.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)

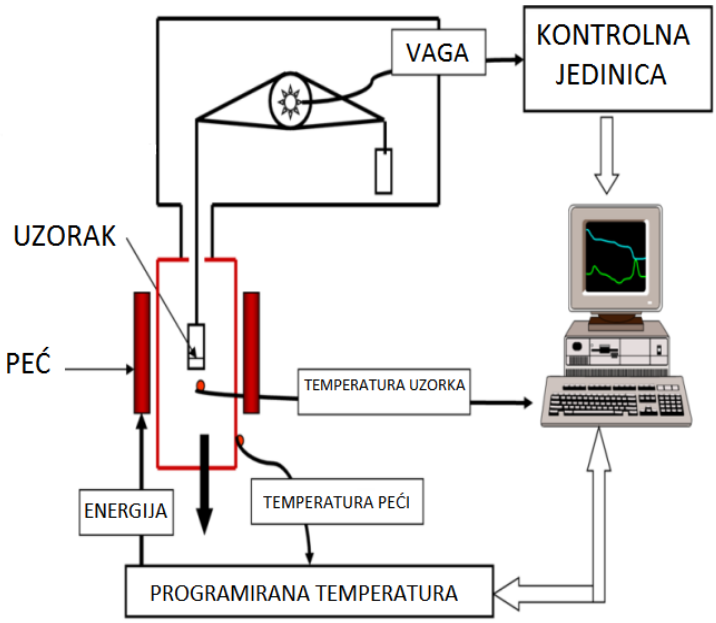
Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, dok je temperatura uzorka programirana.

Ukoliko se prati promjena (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o *izotermnoj termogravimetriji*. Ako se mjeri njena ovisnost o temperaturi radi se o *neizotermnoj ili dinamičkoj termogravimetriji*. Razgradna atmosfera može biti inertna (dušik, argon) ili oksidacijska (kisik, zrak). Ako se poveže s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom služi i za identifikaciju razgradnih produkata.[22]

Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka (T°) pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja (β). Kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5% - tnog ili 10% - tnog gubitka mase. Drugi način definiranja toplinske postojanosti uključuje izračunavanje kinetičkih parametara: energije aktivacije, kinetičkog modela, predeksponencijalnog faktora i konstante brzine reakcije procesa razgradnje.[22]

Metode proračuna ovih veličina dijele se u dvije grupe: diferencijalne i integralne. Termogravimetrija se, osim za proučavanje razgradnje, može primijeniti i na pojave adsorpcije-desorpcije, gubitka slobodne ili kristalne vode, gubitka monomera ili drugih primjesa. Kako rezultati ovise o uvjetima eksperimenta (brzini zagrijavanja, metodi pripreme, debljini i masi uzorka, protoku i vrsti plina) metoda je najpogodnija za usporedna ispitivanja.[22]

Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja prikazana je na slici 10.



Slika 10. Shema TG instrumenta[24]

Termogravimetar je sastavljen od nosača uzorka spojenog s termovagom i peći koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak).[22]

1.8. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Vrlo važna svojstva polimera i polimernih materijala su njihova toplinska stabilnost i toplinska razgradnja jer određuju temperaturno područje njihove obrade i primjene. Zbog velikog broja polimera, polimernih materijala i njihove primjene, mogućnost pouzdanog predviđanja njihova ponašanja u različitim toplinskim uvjetima iz relativno malog broja eksperimenata je od velikog interesa. U tom smislu, kinetička analiza može biti vrlo koristan alat.[24]

Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte te mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga izračunavanja brzine kemijske reakcije, odnosno provođenja kinetičke analize.

Prvi razlog je određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija, što omogućava predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena.

Drugi razlog je istraživanje mehanizma kemijske reakcije. Pod mehanizmom kemijske reakcije u homogenoj fazi općenito se misli na slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih produkata, dok u heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija. Stoga je za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju.[7]

Eksperimentalne tehnike iz kojih se dobivaju podatci za provođenje kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu, a dobro je poznato kako najsporija elementarna reakcija određuje ukupnu brzinu reakcije. Iz navedenog slijedi da se na osnovu ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji ju opisuje rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa, pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema definira se kao slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.

Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima prerade i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda.

Pod pojmom "kinetički model" misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To je najčešće polinom, eksponencijski ili potencijski izraz i određuje se na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja.[7]

1.8.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina u većini slučajeva predstavlja složen, odnosno heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Cilj kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza (DTA) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.

Budući da nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva one ne daju nikakve informacije o mehanizmu kemijske reakcije. Stoga se često koriste u kombinaciji s FT-IR-om, plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FT-IR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.[7]

Cilj kinetičke analize je određivanje kinetičkih parametara, tj. aktivacijske energije *(E)*, predeksponencijalnog faktora *(A)* i kinetičkog modela razgradnje *f(*a*)*. Kinetička analiza na temelju eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkim jednadžbama za reakciju u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija od kojih jedna ovisi o temperaturi (*T*), a druga o konverziji (α):

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \tag{2}$$

gdje je:

r - brzina reakcije / min^{-1},

α - konverzija,

t - vrijeme,

$k(T)$ - konstanta brzine reakcije / min^{-1},

T - temperatura,

$f(\alpha)$ - kinetički model.

Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \tag{3}$$

gdje je:

m_0 - početna masa uzorka,

m - trenutna masa uzorka,

m_f - konačna masa uzorka.

Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4}$$

gdje je A predeksponencijalni faktor (min^{-1}), E aktivacijska energija ($Jmol^{-1}$) i R opća plinska konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$).

Uvrštavanjem jednadžbe kojom se provodi kinetička analiza eksperimentalnih podataka u jednadžbu Arrheniusove ovisnosti dobije se opća kinetička jednadžba (5) koja opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.[7]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{5}$$

1.8.1.1. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije

Budući da se termogravimetrijski ne može odrediti brzina elementarnih stupnjeva reakcije, već ukupna brzina procesa, stoga su i Arrheniusovi parametri ukupni (prividni) parametri procesa. Dinamička TG analiza provodi se konstantnom brzinom zagrijavanja $\beta = dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} \cong \beta \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \tag{6}$$

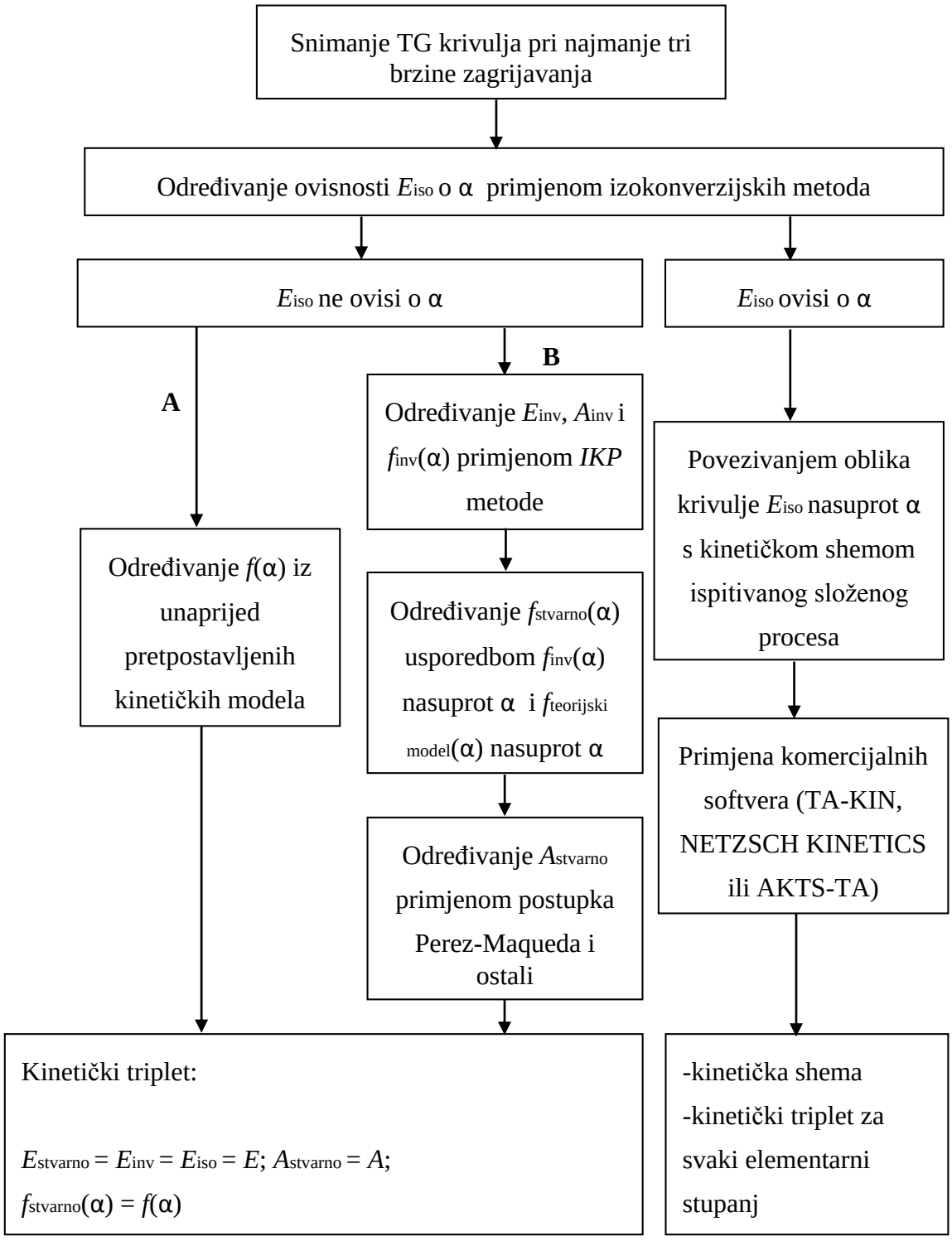
gdje je:

β – brzina zagrijavanja.

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \tag{7}$$

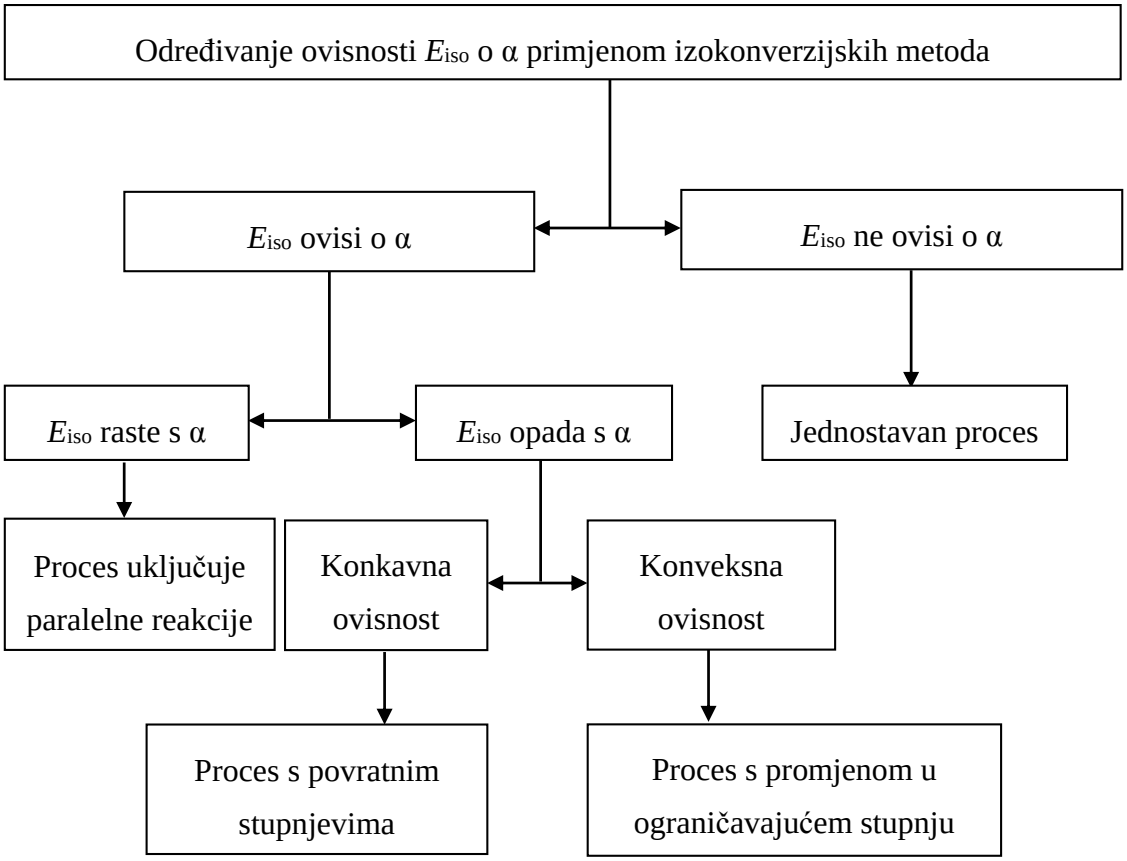
Za rješavanje ovih jednadžbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara postoji velik broj metoda koje se dijele na diferencijalne i integralne. Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*). Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne α-T krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni *f(α)* može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti *E* i *A*, koje zapravo kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima *E* i *A* i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom *T* i *α*. Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni *f(α)*. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike. Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugeac je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 11.[7]



Slika 11. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka[7]

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je *E*. U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje *f(α)*, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free* metoda).

Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti E o α, te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa. Prema Vyazovkinu i Lesnikovichu oblik ovisnosti E nasuprot α izračunat izokonverzijskim metodama može se povezati s kinetičkom shemom ispitivanog procesa, te su predložili algoritam za njenu identifikaciju (slika 12).[7]



Slika 12. Opći algoritam za identifikaciju kinetičke sheme ispitivanog procesa[7]

1.8.1.2. Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u integralnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Obje metode dokazano dovode do sličnih rezultata.[7]

Najpoznatije linearne integralne izokonverzijske metode su Flynn-Wall-Ozawa (FWO) i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)) metoda, a linearna diferencijalna izokonverzijska metoda je Friedmanova (FR). Upotrebljavaju se također i Kissingerova metoda, Li-Tang metoda (LT) i Vyazovkinova nelinearna metoda.[7,24]

Linearna integralna izokonverzijska metoda Flynn-Wall-Ozawa (FWO) temelji se na jednadžbi (8):

$$\log\beta = \log\frac{AE_{iso}}{Rg(\alpha)} - 2.315 - 0.4567\frac{E_{iso}}{RT} \tag{8}$$

Kissinger-Akahira-Sunose je također linearna integralna metoda koja se temelji na jednadžbi (9):

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E_{iso}}{RT} \tag{9}$$

Crtanjem ovisnosti *logβ*, odnosno $ln(\beta/T^2)$ nasuprot *1/T* za svaki *α=konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

Friedmanova metoda je linearna diferencijalna metoda, temelji se na jednadžbi (10):

$$\ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_{iso}}{RT} \tag{10}$$

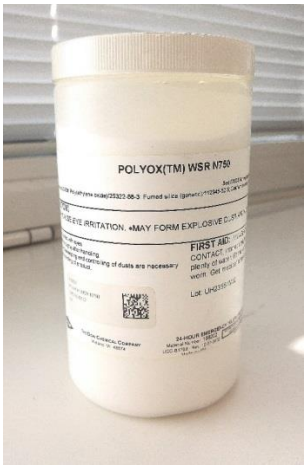
pa se crtanjem ovisnosti $ln[\beta\, d\alpha/dT]$ nasuprot *1/T* za svaki α=*konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.[25]

2. EKSPERIMENTANI DIO

2.1. Materijali

Za pripravu nanokompozita poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) korišteni su:

- prah poli(etilen-oksida) M = 300 000 $gmol^{-1}$ (PEO3), proizvođača Dow Chemical, USA,
- fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (fenil hib-POSS) sintetiziran u Zavodu za industrijsko inženjerstvo Sveučilišta u Kataniji, Italija,
- destilirana voda,
- 96%-tni etanol.



Slika 13. Uzorak poli(etilen-oksida)



Slika 14. Uzorak POSS-a

2.2. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita

Priprema uzoraka nanokompozita vršena je na dva načina, metodom iz otopine te metodom iz taline.

2.2.1. Priprema 4%-tne otopine PEO

Početna otopina PEO pripremljena je otapanjem 20 g PEO u 500 ml destilirane vode pri čemu je dobivena 4%-tna otopina. Otapanje je provedeno u odmjernoj tikvici od 500 mL. Otapanje je provedeno postupno na način da je u praznu odmjernu tikvicu uliveno malo destilirane vode, dodan izvagani PEO, promućkan je sadržaj tikvice te ostavljen da bubri (1-2 dana ovisno o tome koliko uzorak nabubri).

Nakon bubrenja u tikvicu je dodana mala količina vode, zagrijano je na ultrazvučnoj kupelji pri temperaturi ~70 °C dok se PEO ne otopi. Odmjerna tikvica nadopunjena je do oznake, promiješana te zagrijana na vodenoj kupelji na ~40 °C da bi se ubrzalo otapanje PEO. Nakon grijanja, tikvica s uzorkom ohlađena je na sobnu temperaturu i izvagana. Iz poznatih masa prazne i pune tikvice izračunava se masa pripremljene otopine PEO. Za pripremu PEO/fenil hib-POSS nanokompozita odmjerena je 1/5 mase pripremljene otopine PEO (1/5 mase 4%-tne otopine PEO sadržava 4 g PEO).

2.2.2. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita metodom iz otopine

U okrugle tikvice od 250 mL izvagano je 0,04 g, 0,12 g i 0,20 g uzorka fenil hib-POSS-a te dodano 50 mL destilirane vode. Tikvica s prvom masom fenil hib-POSS-a stavljena je na magnetsku miješalicu, miješanje se provodilo 10 minuta pri brzini od 400 o/min. U pripremljenu otopinu fenil hib-POSS-a dodana je 1/5 mase polimerne otopine, sve zajedno je miješano pod refluksom 2 sata pri 80 °C. Međutim, nakon 70 minuta miješanja primijećeno je da se uzorak fenil hib-POSS-a aglomerira i skuplja na površini. Zbog toga je refluksiranje prekinuto, a uzorak je stavljen na ultrazvučnu kupelj pri 70 °C, 10 minuta. Pomoću ultrazvučne kupelji postignuto je raspršenje aglomerata fenil hib-POSS-a te je tikvica vraćena na refluksiranje. No, POSS je s vremenom ponovno počeo izlaziti na površinu te se aglomerirati zbog čega je nakon 30 minuta prekinuto refluksiranje.

Obzirom da uzorak fenil hib-POSS-a nije uspješno dispergiran u 4%-tnoj otopini PEO, jednoliko dipergiranje pokušalo se postići prethodnim usitnjavanjem fenil hib-POSS-a u ahatnom tarioniku, ali uzorak se ponovno aglomerirao na površini.

Ispitana je topljivost uzorka fenil hib-POSS-a u etanolu te je postupak pripreme ponovljen uz dodatak 50 mL etanola uz miješanje pri 1200 o/min. Bez obzira na topljivost fenil hib-POSS-a u etanolu, on se ponovno skupljao na površini uzorka i aglomerirao. Zatim je dodano još 20 mL etanola i nastavljeno je s miješanjem.

Obje tikvice stavljene su u ultrazvučnu kupelj te su uzorci nakon toga preneseni u Petrijeve zdjelice. Fenil hib-POSS se nije skupljao na površini. Petrijeve zdjelice s uzorcima stavljene su na sušenje u sušionik pri temperaturi 40 °C.

Sutradan je temperatura u sušioniku podignuta na 50 °C. Nakon 2 dana uz temperaturu 50 °C u sušioniku je uključen i vakuum.

Nakon sušenja u vakuumu, u Petrijevoj zdjelici s prvim uzorkom vidljivi su aglomerati fenil hib-POSS-a, ali uzorak se nije osušio te film nije dobiven.

U Petrijevoj zdjelici s drugim uzorkom na pojedinim mjestima su vidljivi manji aglomerati fenil hib-POSS-a, što je prikazano na slici 15.



Slika 15. Folija PEO/fenil hib-POSS dobivena metodom iz otopine

Zbog aglomeriranja fenil hib-POSS-a odustalo se od metode pripreme iz otopine te je prijeđeno je na metodu pripreme iz taline.

2.2.3. Priprema PEO/fenil hib-POSS nanokompozita metodom iz taline

PEO/fenil hib-POSS nanokompoziti s različitim udjelom polimera (99/1, 97/3, 95/5) pripremljeni su metodom iz taline.

Uzorci su pripremljeni tako da su PEO i fenil hib-POSS izvagani u odgovarajućem omjeru te homogenizirani u ahatnom tarioniku u trajanju od 5 minuta.

Mase izvaganih uzoraka prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Mase uzoraka

Uzorak broj	PEO/fenil hib-POSS	PEO/mg	fenil hib-POSS/mg
1	100/0	200	0
2	99/1	200	2
3	97/3	200	6
4	95/5	200	10

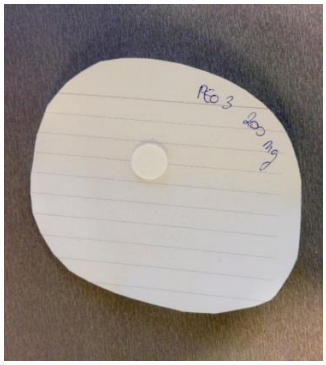
Dobiveni homogenizirani prah prešan je na laboratorijskoj preši, prikazanoj na slici 16, pod opterećenjem od 5 tona u trajanju od jedne minute.



Slika 16. Preša za izradu pastila (Specac)

Dobiveni uzorci pastila zagrijani su u vakuum sušioniku pri temperaturi 90 °C u trajanju od 8 sati te su prikazani na slikama 17-20.

Toplinska razgradnja uzoraka ispitivana je termogravimetrijski.



Slika 17. Uzorak PEO/fenil hib-POSS 100/0



Slika 18. Uzorak PEO/fenil hib-POSS 99/1



Slika 19. Uzorak PEO/fenil hib-POSS 97/3



Slika 20. Uzorak PEO/fenil hib-POSS 95/5

2.3. Metoda rada i aparatura

2.3.1. Termogravimetrija

Toplinska razgradnja polimernog nanokompozita provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) koja je prikazana na slici 21. Radni uvjeti snimanja TG krivulja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

Početna temperatura, T/°C	50
Konačna temperatrura, T/°C	500
Brzina zagrijavanja, β/°Cmin^{-1}	2,5; 5; 10; 20
Masa uzorka, m/mg	10 ± 0,5



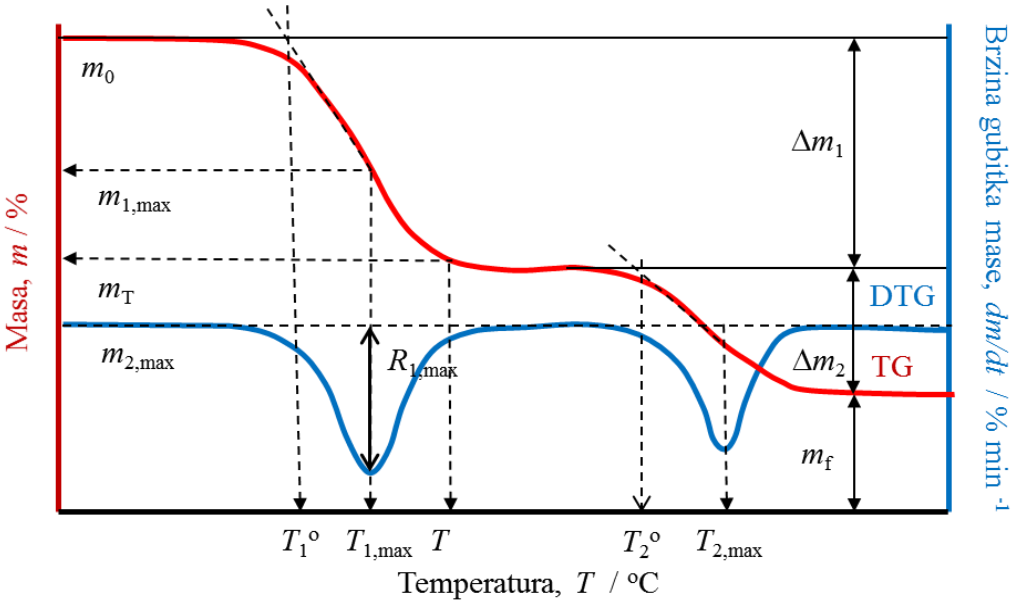
Slika 21. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer)

Postupak mjerenja:

1. Uključiti računalo, otvoriti plin, uključiti Pyris 1 TGA, pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.
2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize i brzinu zagrijavanja.
3. U *Method Editor*-u upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (*Sample Info, Initial State, Program, View Program*).
4. Izvagati praznu platinsku posudicu (*Zero Weight*) te posudicu s uzorkom mase 5-10 mg (*Sample Weight*).
5. Postaviti peć u radni položaj (*Raise Furance*).
6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje uzorka.
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (*Data Analysis*).
8. Analizirati krivulju.[22]

Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG krivulja (slika 22, crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Pokazuje niz manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase.

Deriviranjem TG krivulje dobije se DTG krivulja (slika 22, plava krivulja) koja predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.



Slika 22. Određivanje značajki TG/DTG krivulja

Karakteristike TG i DTG krivulja su:

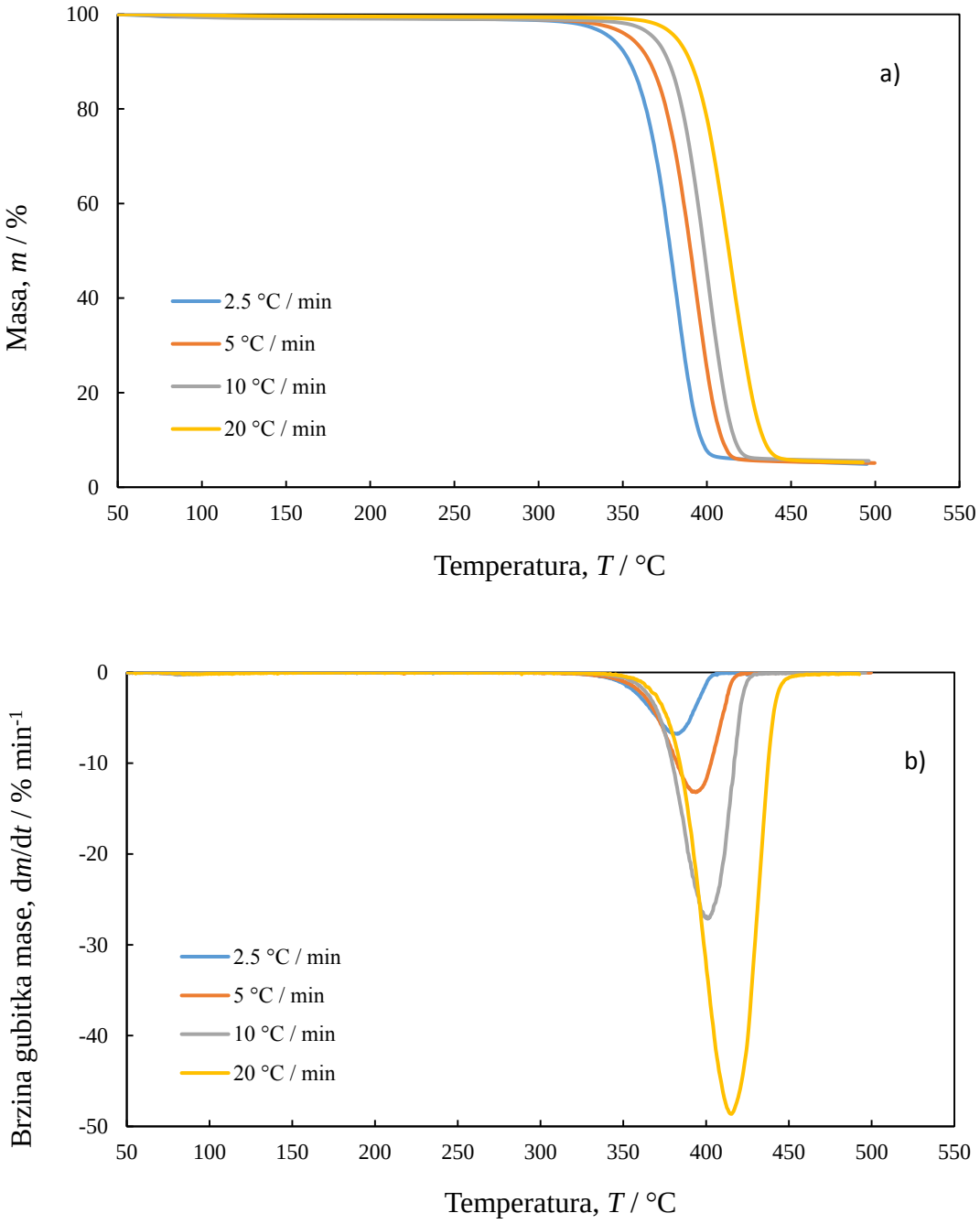
- $T_1°$, $T_2°$- temperature početka pojedinog stupnja razgradnje / °C
- $T_{1,max}$, $T_{2,max}$ - temperature pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C
- $m_{1,max}$, $m_{2,max}$ - ostatne mase pri maksimalnim brzinama razgradnje / °C
- Δm_1, Δm_2 - gubitci mase u pojedinom razgradnom stupnju / %
- m_T - masa uzorka pri odabranoj temperaturi T / %
- m_f - ostatna masa uzorka na kraju procesa razgradnje / %
- R_{max} - maximalna brzina razgradnje ($°C min^{-1}$).[22]

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva, što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.

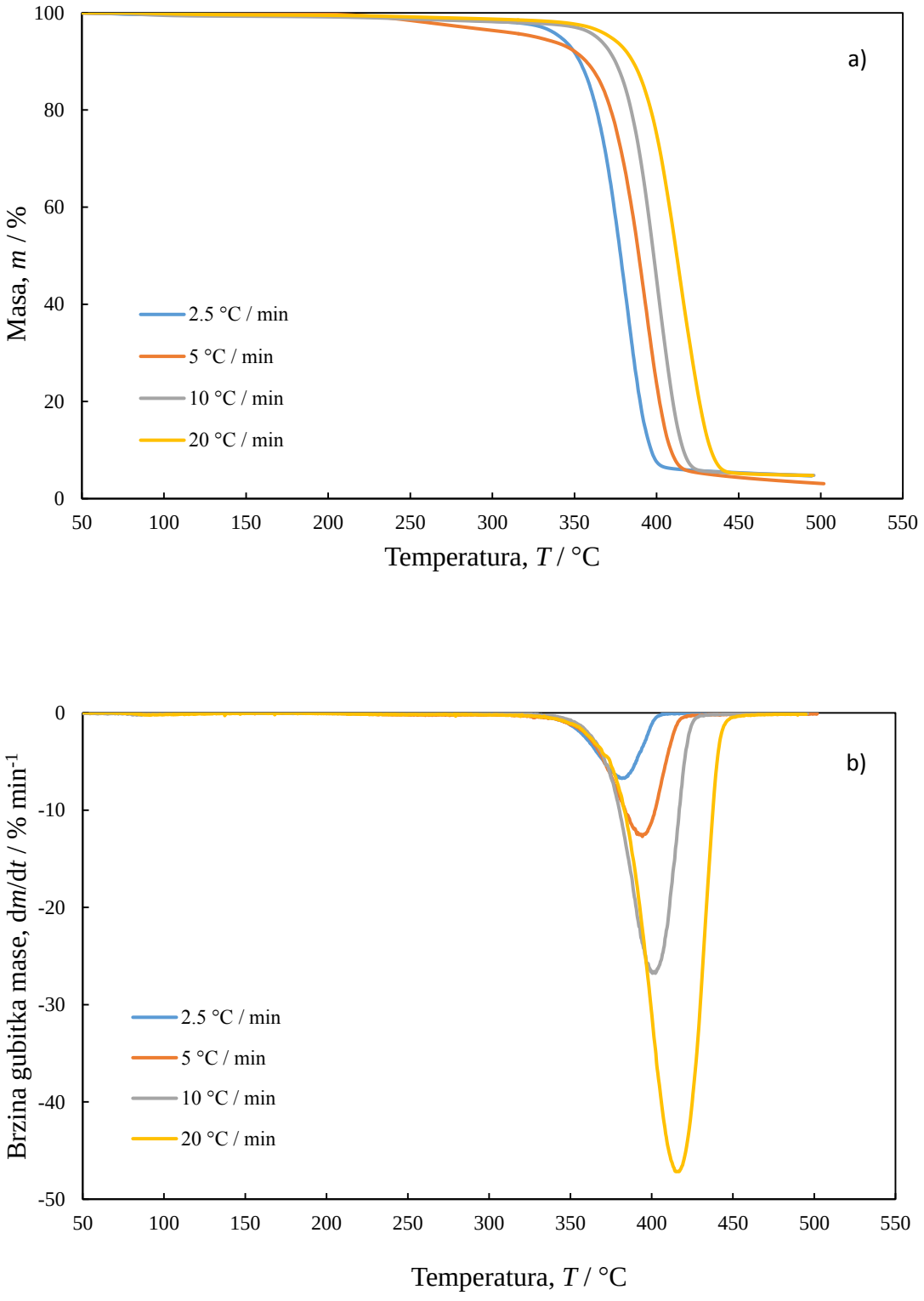
3. REZULTATI

3.1. Dinamička termogravimetrijska analiza

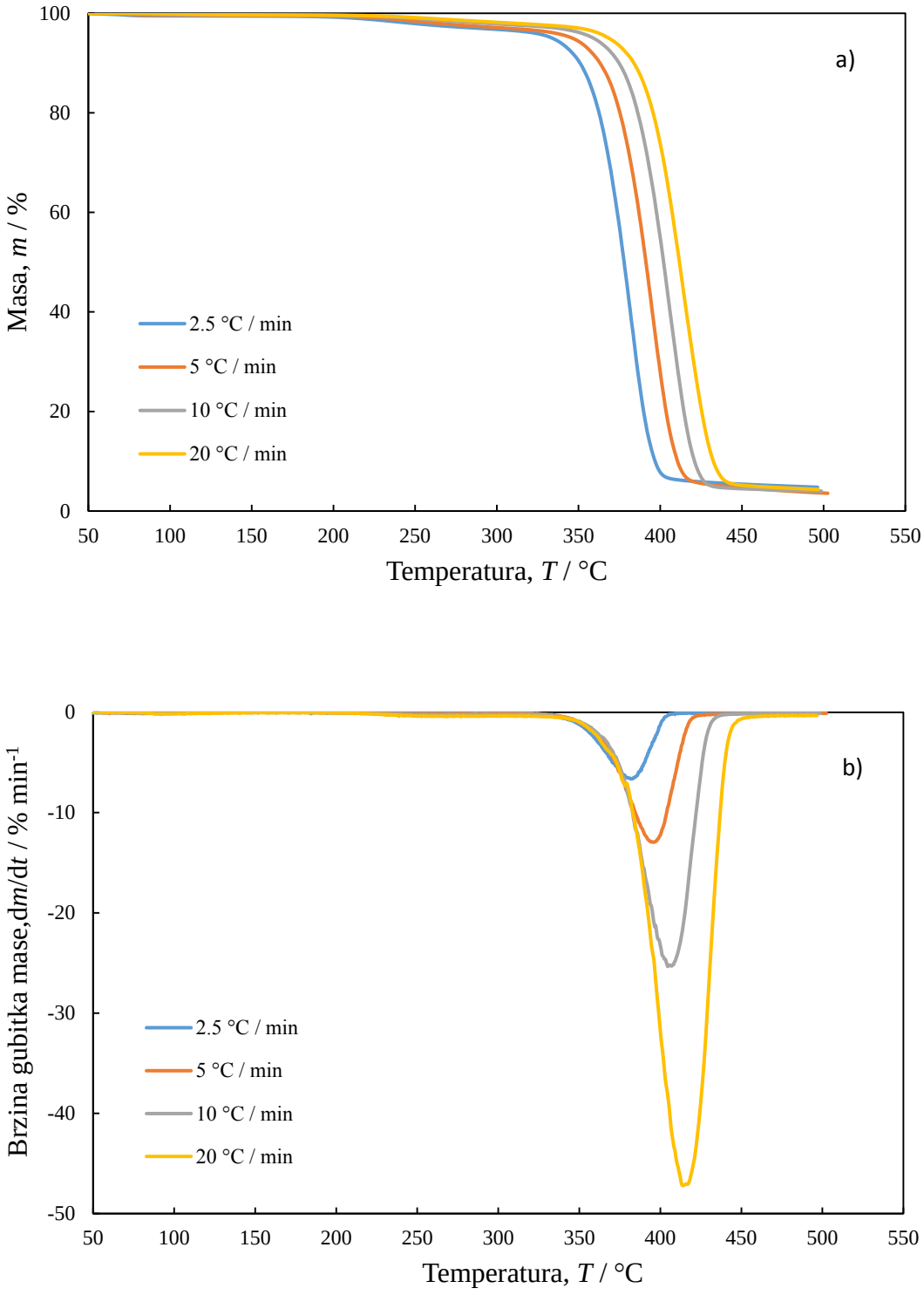
TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °C/min) prikazane su na slikama 23-26. Karakteristike krivulja prikazane su u tablicama 3 i 4.



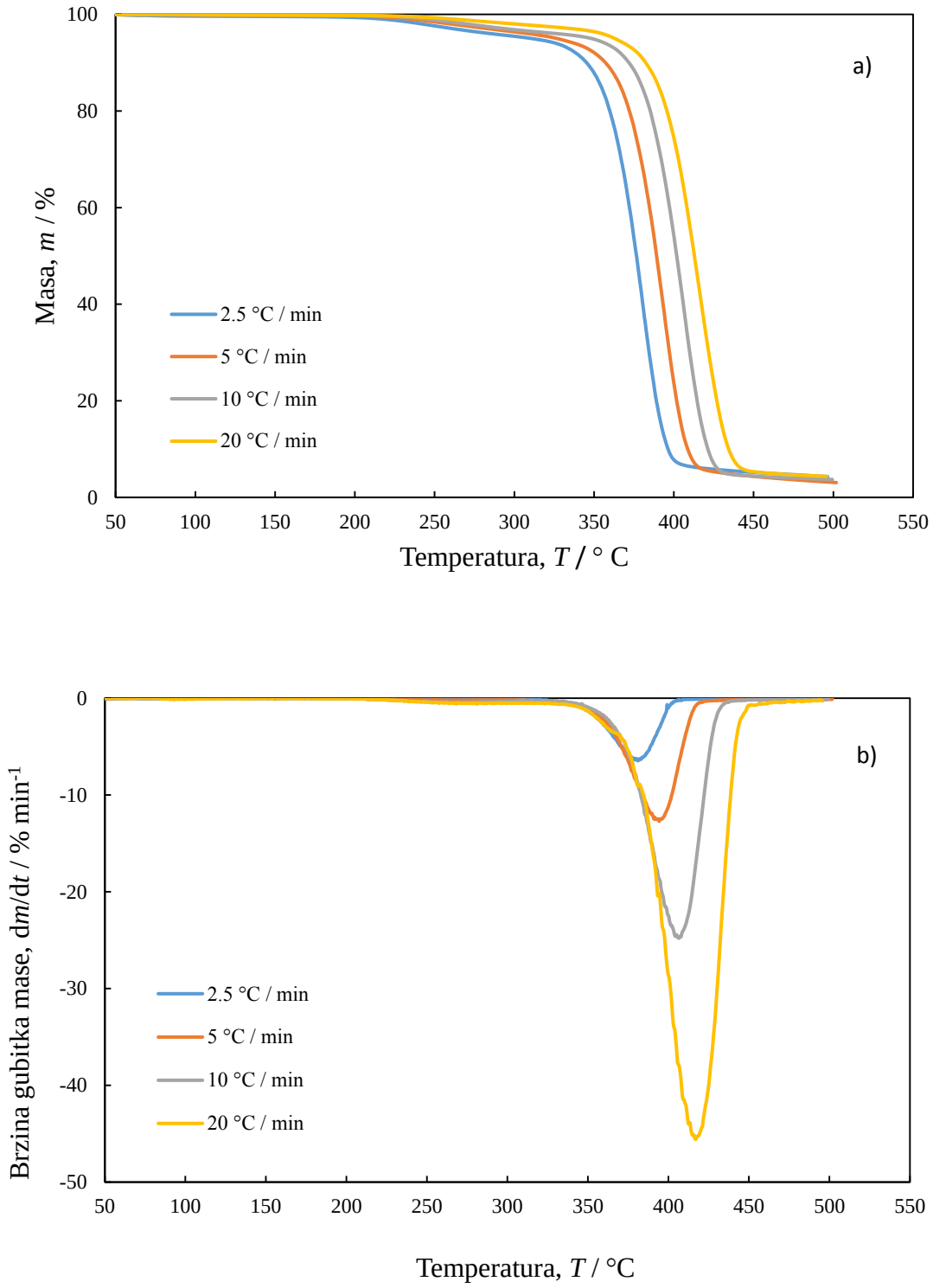
Slika 23. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita 100/0



Slika 24. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita 99/1



Slika 25. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita 97/3



Slika 26. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita 95/5

Tablica 3. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita za sve brzine zagrijavanja

PEO/fenil hib-POSS	β / °Cmin^{-1}	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	T_{max} / °C
100/0	2,5	343	359	382
	5	355	372	394
	10	355	380	401
	20	382	392	415
99/1	2,5	341	358	382
	5	354	371	394
	10	364	379	401
	20	372	390	416
97/3	2,5	334	360	382
	5	346	372	396
	10	359	382	405
	20	369	389	414
95/5	2,5	311	358	381
	5	327	371	394
	10	348	382	406
	20	363	391	417

Tablica 4. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita za sve brzine zagrijavanja

PEO/fenil hib-POSS	β / °Cmin^{-1}	R_{max} / % min^{-1}	Δm / %	m_f / %
100/0	2,5	6,77	94,15	4,92
	5	13,17	94,33	5,13
	10	27,21	93,41	5,58
	20	48,63	94,21	5,27
99/1	2,5	6,73	93,86	4,66
	5	13,42	93,48	4,92
	10	26,76	93,40	4,79
	20	47,16	94,16	4,75
97/3	2,5	6,64	92,01	4,77
	5	12,98	93,56	3,56
	10	25,37	93,87	3,99
	20	47,22	93,87	4,33
95/5	2,5	6,46	91,16	4,30
	5	12,70	93,31	3,07
	10	24,84	92,37	3,70
	20	45,56	93,25	4,37

3.2. Kinetička analiza

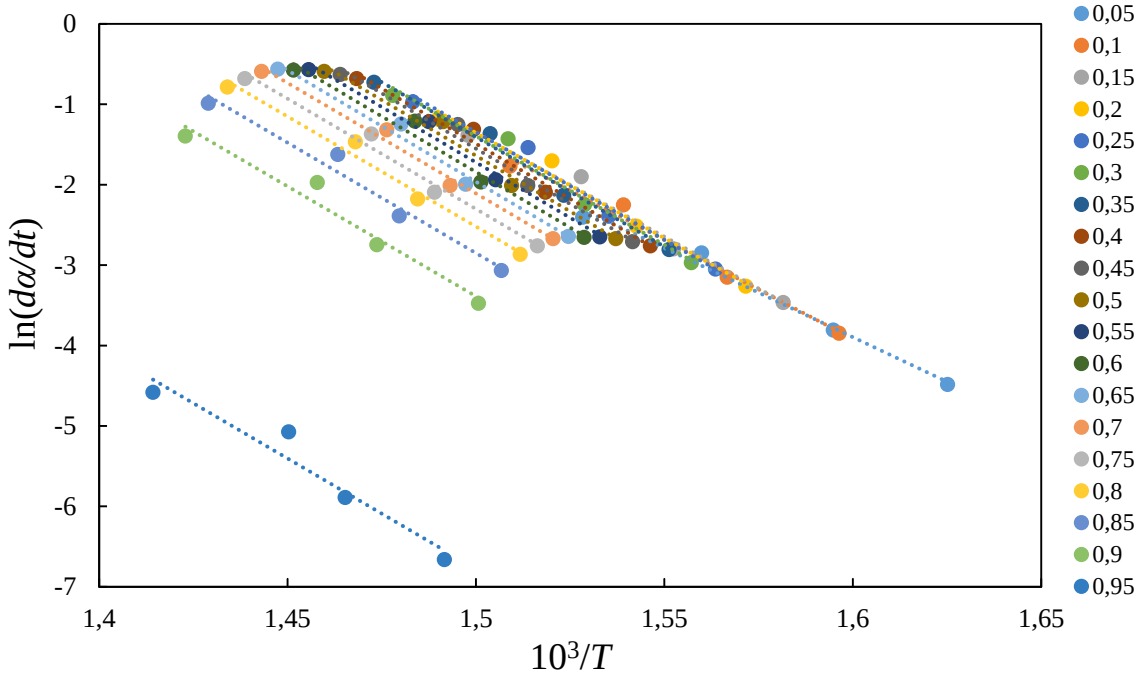
Kinetička analiza procesa TG razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita temelji se na eksperimentalnim podacima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja te iz njih izračunatih temperatura pri kojima su postignute odabrane konverzije.

3.2.1. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita Friedmanovom metodom

Iz eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}) određene su $\alpha - T$ vrijednosti.

Crtanjem ovisnosti ln $(d\alpha/dt)$ nasuprot $10^3/T$ za svaki α=*konst*. dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za svaku odabranu konverziju. Izokonverzijski pravci za PEO/fenil hib-POSS nanokompozite prikazani su na slikama 27-30, a ovisnosti aktivacijske energije (E) o konverziji (α) na slici 31.

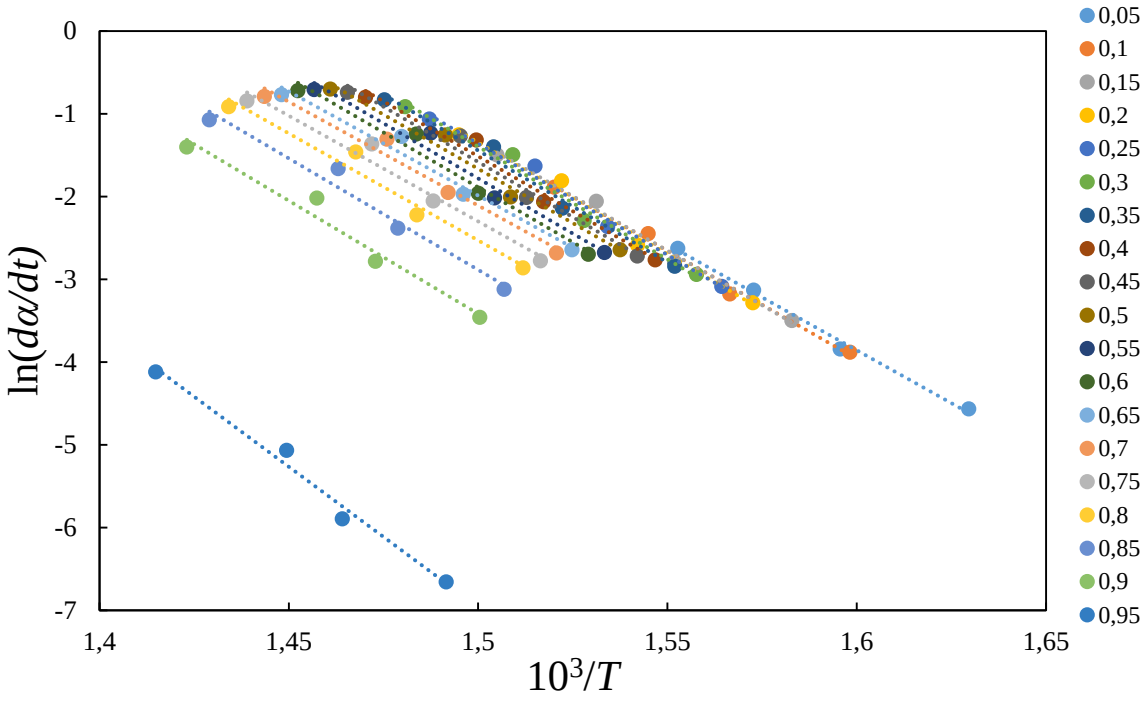
U tablicama 5-8 prikazani su kinetički parametri procesa, a u tablici 9 prikazane su vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama za ispitivane uzorke izračunate Friedmanovom metodom.



Slika 27. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 100/0 prema Friedmanovoj metodi

Tablica 5. Izračunavanje kinetičkih parametara Friedmanovom metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 100/0

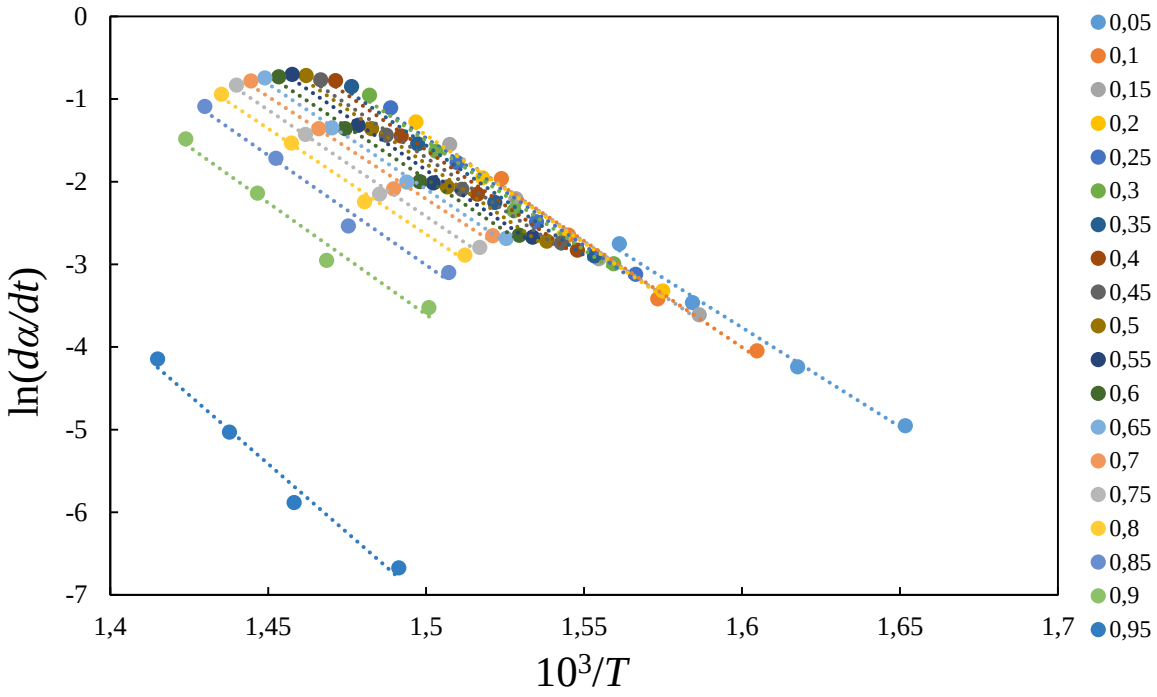
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,63	1,59	1,56	1,53	-22145	0,986	184
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,49	-3,81	-2,85	-2,41			
0,1	$10^3/T$	1,60	1,57	1,54	1,51	-24608	0,985	205
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,85	-3,15	-2,25	-1,77			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,50	-25786	0,982	214
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,47	-2,80	-1,90	-1,39			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-26158	0,982	217
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,26	-2,52	-1,70	-1,18			
0,25	$10^3/T$	1,56	1,54	1,51	1,48	-26799	0,981	223
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,05	-2,39	-1,54	-0,97			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,51	1,48	-27070	0,979	225
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,97	-2,25	-1,43	-0,89			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,47	-27267	0,987	227
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,81	-2,13	-1,37	-0,73			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,47	-27453	0,984	228
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,76	-2,09	-1,31	-0,68			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,50	1,46	-27511	0,984	229
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,71	-2,01	-1,25	-0,63			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46	-27712	0,980	230
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,67	-2,01	-1,22	-0,59			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,51	1,49	1,46	-27558	0,985	229
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,65	-1,94	-1,22	-0,57			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,45	-27683	0,981	230
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,66	-1,97	-1,21	-0,58			
0,65	$10^3/T$	1,52	1,50	1,48	1,45	-27698	0,983	230
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,64	-2,00	-1,25	-0,57			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,48	1,44	-27485	0,988	229
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,67	-2,01	-1,32	-0,59			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-27443	0,983	228
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,76	-2,09	-1,37	-0,68			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,47	1,43	-27350	0,982	227
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,87	-2,18	-1,47	-0,79			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-27456	0,973	228
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,07	-2,39	-1,63	-0,99			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,46	1,42	-27365	0,962	228
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,48	-2,75	-1,97	-1,40			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,47	1,45	1,41	-27454	0,937	228
	$\ln(d\alpha/dt)$	-6,66	-5,89	-5,07	-4,58			



Slika 28. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 99/1 prema Friedmanovoj metodi

Tablica 6. Izračunavanje kinetičkih parametara Friedmanovom metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 99/1

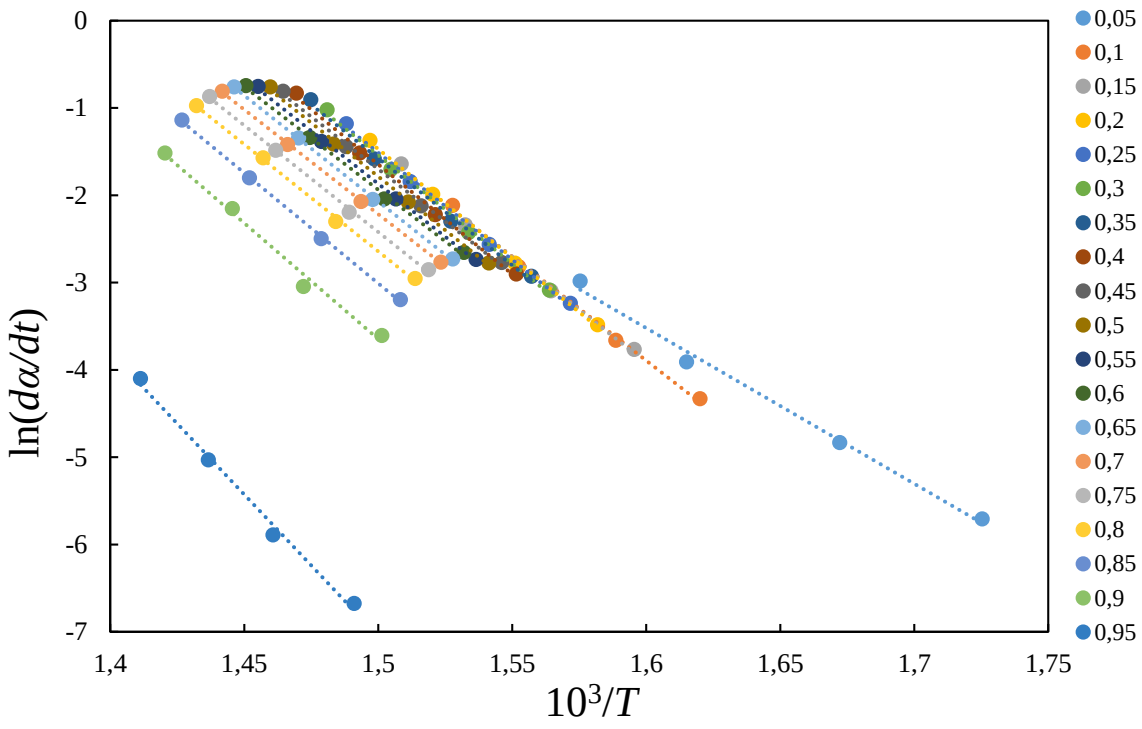
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,63	1,60	1,57	1,55	-30820	0,997	256
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,98	-3,84	-3,13	-2,63			
0,1	$10^3/T$	1,60	1,57	1,54	1,52	-28676	0,995	238
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,09	-3,18	-2,45	-1,89			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,51	-28955	0,992	241
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,71	-2,79	-2,06	-1,50			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-29589	0,988	246
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,50	-2,59	-1,81	-1,26			
0,25	$10^3/T$	1,56	1,53	1,52	1,49	-30475	0,984	253
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,38	-2,36	-1,63	-1,06			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,51	1,48	-32671	0,979	272
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,38	-2,29	-1,50	-0,92			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,48	-33388	0,971	278
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,36	-2,14	-1,40	-0,83			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,47	-35799	0,947	298
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,51	-2,06	-1,32	-0,80			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,50	1,47	-26665	0,978	222
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,72	-2,01	-1,27	-0,74			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46	-26221	0,977	218
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,64	-2,01	-1,26	-0,70			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,50	1,49	1,46	-26615	0,971	221
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,68	-2,02	-1,24	-0,71			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,45	-26500	0,973	220
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,70	-1,96	-1,25	-0,72			
0,65	$10^3/T$	1,52	1,50	1,48	1,45	-25168	0,971	209
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,64	-1,97	-1,28	-0,77			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,48	1,44	-25053	0,973	208
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,68	-1,95	-1,31	-0,79			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-25529	0,970	212
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,78	-2,05	-1,37	-0,85			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,47	1,43	-25856	0,966	215
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,86	-2,22	-1,46	-0,92			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-26920	0,971	224
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,12	-2,38	-1,66	-1,08			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,46	1,42	-27321	0,969	227
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,46	-2,79	-2,02	-1,40			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,45	1,41	-33886	0,984	282
	$\ln(d\alpha/dt)$	-6,66	-5,90	-5,07	-4,12			



Slika 29. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 97/3 prema Friedmanovoj metodi

Tablica 7. Izračunavanje kinetičkih parametara Friedmanovom metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 97/3

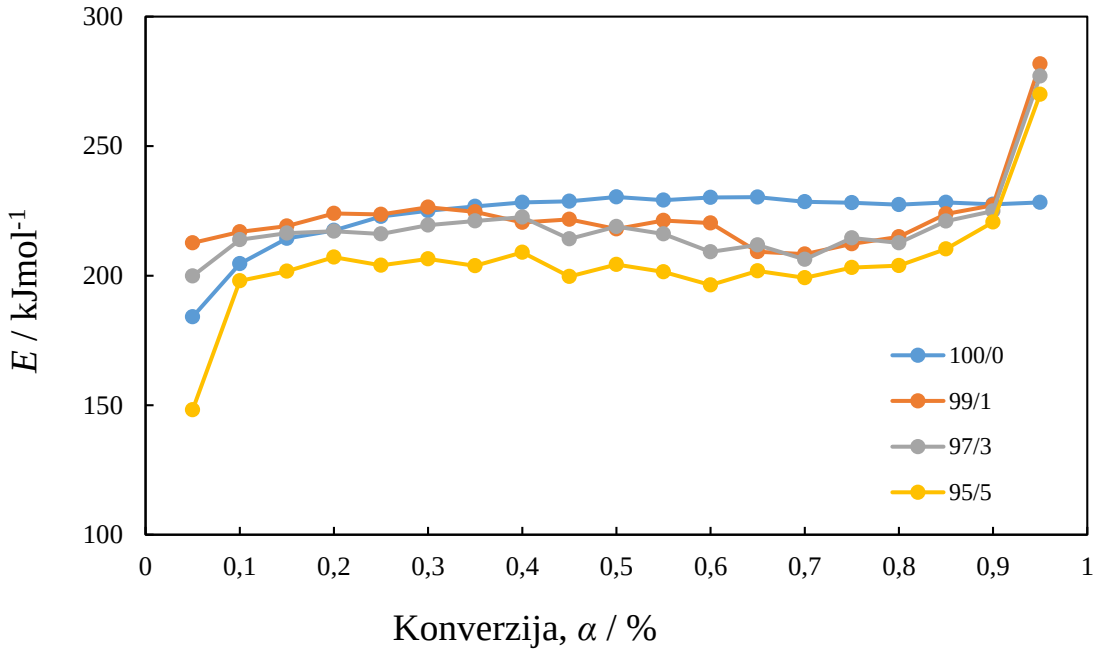
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,65	1,62	1,58	1,56	-24037	0,993	200
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,95	-4,24	-3,47	-2,75			
0,1	$10^3/T$	1,60	1,57	1,55	1,52	-25727	0,990	214
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,05	-3,42	-2,65	-1,96			
0,15	$10^3/T$	1,59	1,55	1,53	1,51	-26027	0,993	216
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,61	-2,93	-2,21	-1,55			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,50	-26116	0,991	217
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,32	-2,66	-1,95	-1,28			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,53	1,51	1,49	-25989	0,989	216
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,12	-2,49	-1,77	-1,11			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-26399	0,989	219
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,00	-2,35	-1,63	-0,96			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,48	-26594	0,988	221
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,90	-2,25	-1,54	-0,85			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-26774	0,991	223
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,83	-2,15	-1,45	-0,78			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,47	-25765	0,989	214
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,74	-2,09	-1,44	-0,77			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-26335	0,991	219
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,72	-2,06	-1,36	-0,72			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,46	-25994	0,992	216
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,67	-2,02	-1,32	-0,70			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-25163	0,992	209
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,65	-2,00	-1,36	-0,73			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,45	-25480	0,995	212
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,69	-2,01	-1,35	-0,75			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-24811	0,987	206
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,66	-2,09	-1,36	-0,78			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-25806	0,992	215
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,80	-2,15	-1,43	-0,83			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,44	-25573	0,992	213
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,89	-2,24	-1,53	-0,94			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-26589	0,980	221
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,10	-2,54	-1,72	-1,09			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,45	1,42	-27054	0,977	225
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,52	-2,95	-2,14	-1,48			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,44	1,42	-33315	0,982	277
	$\ln(d\alpha/dt)$	-6,68	-5,88	-5,03	-4,15			



Slika 30. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 95/5 prema Friedmanovoj metodi

Tablica 8. Izračunavanje kinetičkih parametara Friedmanovom metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 95/5

α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,73	1,67	1,62	1,58	-17825	0,993	148
	$\ln(d\alpha/dt)$	-5,71	-4,83	-3,91	-2,98			
0,1	$10^3/T$	1,62	1,59	1,55	1,53	-23813	0,997	198
	$\ln(d\alpha/dt)$	-4,33	-3,66	-2,82	-2,12			
0,15	$10^3/T$	1,60	1,56	1,53	1,51	-24259	0,996	202
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,77	-3,10	-2,34	-1,64			
0,2	$10^3/T$	1,58	1,55	1,52	1,50	-24918	0,999	207
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,49	-2,78	-1,99	-1,37			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,54	1,51	1,49	-24539	0,998	204
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,24	-2,56	-1,84	-1,18			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-24837	0,997	206
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,09	-2,43	-1,70	-1,02			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,47	-24512	0,995	204
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,93	-2,30	-1,59	-0,91			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-25138	0,997	209
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,90	-2,22	-1,52	-0,83			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46	-24019	0,998	200
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,77	-2,12	-1,44	-0,81			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24577	0,998	204
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,78	-2,08	-1,42	-0,76			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24233	0,999	201
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,74	-2,04	-1,39	-0,76			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-23621	0,998	196
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,66	-2,04	-1,34	-0,75			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-24279	1,000	202
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,73	-2,05	-1,35	-0,76			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-23956	1,000	199
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,77	-2,07	-1,42	-0,81			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-24431	0,999	203
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,85	-2,20	-1,49	-0,87			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-24520	0,999	204
	$\ln(d\alpha/dt)$	-2,95	-2,30	-1,57	-0,97			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-25292	0,999	210
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,20	-2,50	-1,80	-1,14			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,45	1,42	-26541	0,989	221
	$\ln(d\alpha/dt)$	-3,61	-3,05	-2,15	-1,52			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,44	1,41	-32472	0,993	270
	$\ln(d\alpha/dt)$	-6,68	-5,89	-5,03	-4,10			



Slika 31. Ovisnost aktivacijske energije PEO/fenil hib-POSS nanokompozita o konverziji prema Friedmanovoj metodi

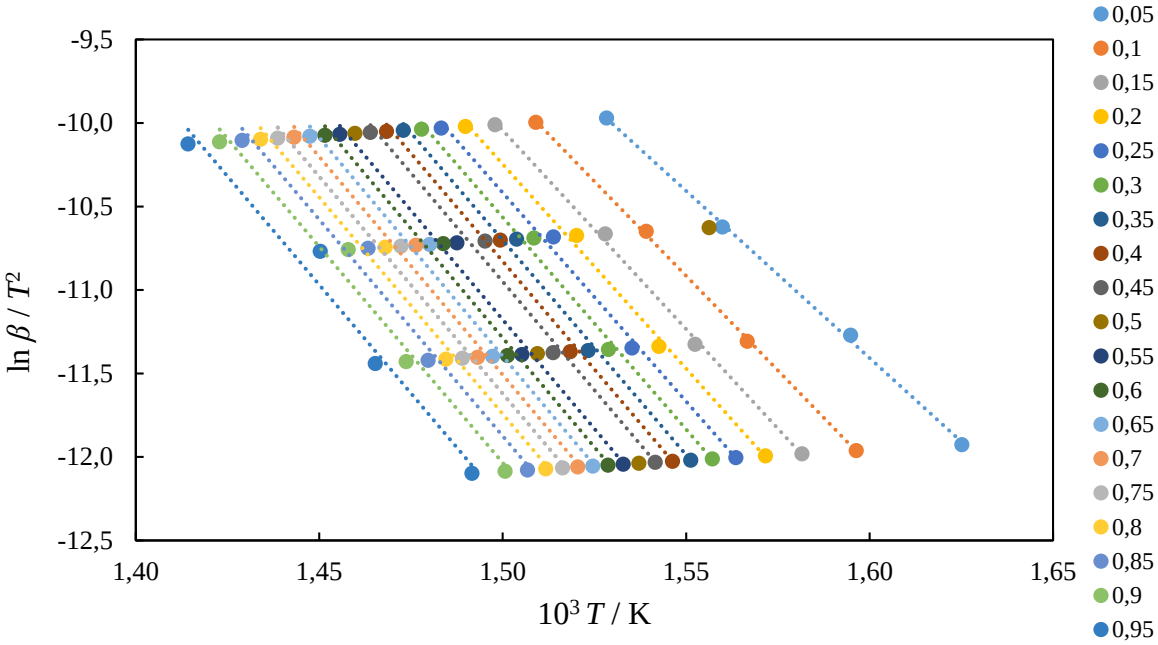
Tablica 9. Vrijednosti aktivacijske energije PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pri zadanim konverzijama za ispitivane uzorke izračunate Friedmanovom metodom

α	**Energija aktivacije, E / kJ mol^{-1}**			
	PEO/fenil hib-POSS			
	100/0	**99/1**	**97/3**	**95/5**
0,05	184	213	200	148
0,1	205	217	214	198
0,15	214	219	216	202
0,2	217	224	217	207
0,25	223	224	216	204
0,3	225	226	219	206
0,35	227	225	221	204
0,4	228	221	223	209
0,45	229	222	214	200
0,5	230	218	219	204
0,55	229	221	216	201
0,6	230	220	209	196
0,65	230	209	212	202
0,7	229	208	206	199
0,75	228	212	215	203
0,8	227	215	213	204
0,85	228	224	221	210
0,9	228	227	225	221
0,95	228	282	277	270

3.2.2. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metodom

Crtanjem ovisnosti ln (β/T^2) nasuprot $10^3/T$ za svaki $\alpha=konst.$ dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za svaku odabranu konverziju. Izokonverzijski pravci za PEO/POSS nanokompozite prikazani su na slikama 32-35, a ovisnosti aktivacijske energije (E) o konverziji (α) na slici 36.

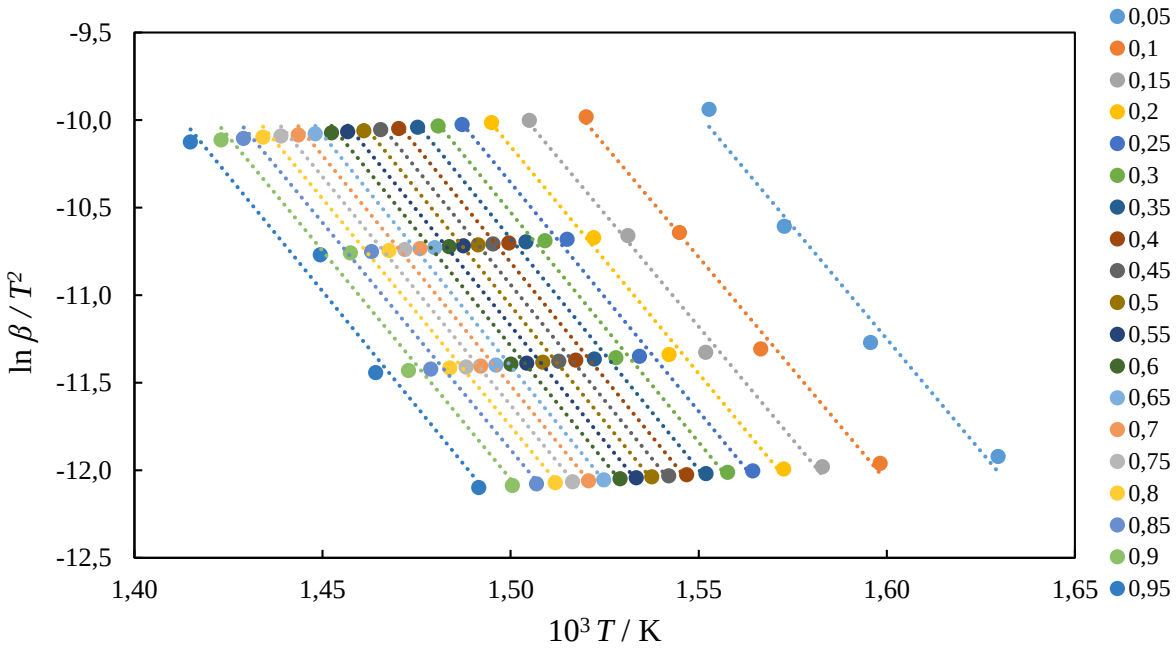
Kinetički parametri procesa prikazani su u tablicama 10-13, a u tablici 14 prikazane su vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama za ispitivane uzorke izračunate KAS metodom.



Slika 32. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 100/0 prema KAS metodi

Tablica 10. Izračunavanje kinetičkih parametara KAS metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 100/0

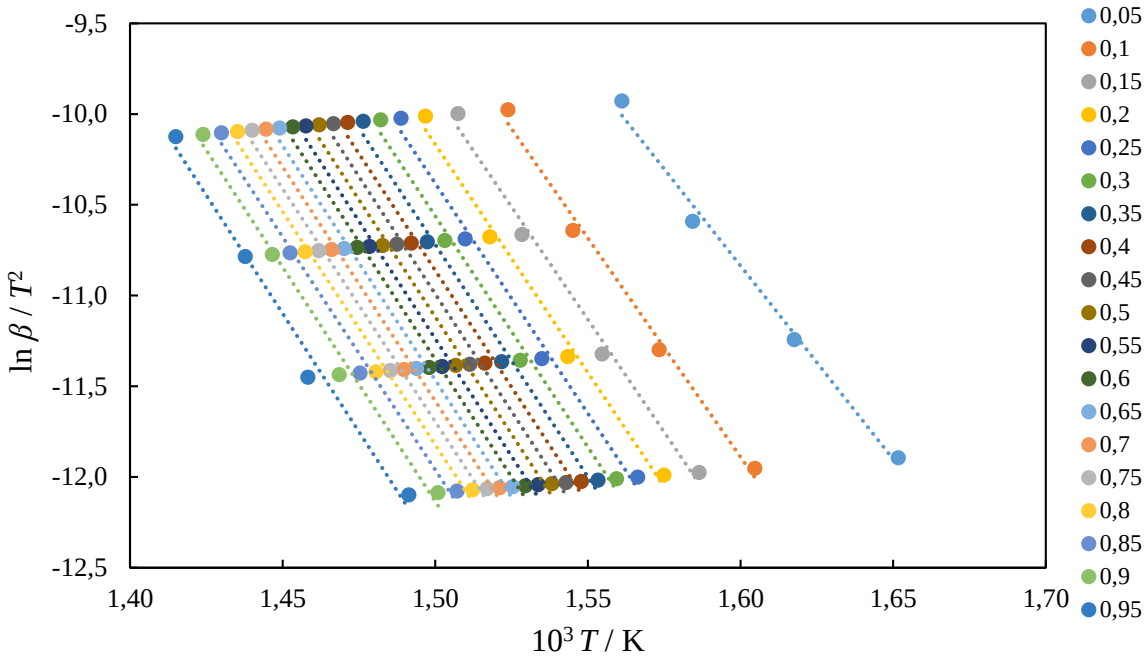
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	5	10	20			
0,05	$10^3/T$	1,63	1,59	1,56	1,53	-20014	0,999	166
	$\ln \beta/T^2$	-11,93	-11,27	-10,62	-9,97			
0,1	$10^3/T$	1,6	1,57	1,54	1,51	-22648	1	188
	$\ln \beta/T^2$	-11,96	-11,31	-10,65	-10			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,5	-23836	0,998	198
	$\ln \beta/T^2$	-11,98	-11,33	-10,67	-10,01			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-24498	0,997	204
	$\ln \beta/T^2$	-11,99	-11,34	-10,68	-10,02			
0,25	$10^3/T$	1,56	1,54	1,51	1,48	-24998	0,996	208
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,35	-10,68	-10,03			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,51	1,48	-25401	0,994	211
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,69	-10,04			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,5	1,47	-25731	0,994	214
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,36	-10,7	-10,05			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,5	1,47	-25876	0,992	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,7	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,5	1,46	-26007	0,992	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,71	-10,06			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46	-26135	0,983	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,38	-10,71	-10,06			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,51	1,49	1,46	-26158	0,989	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,72	-10,07			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,5	1,48	1,45	-26184	0,988	218
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,39	-10,72	-10,07			
0,65	$10^3/T$	1,52	1,5	1,48	1,45	-26184	0,987	218
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,4	-10,73	-10,08			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,48	1,44	-26104	0,986	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,4	-10,73	-10,09			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-26000	0,985	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,41	-10,74	-10,09			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,47	1,43	-25948	0,984	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,75	-10,1			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-25931	0,983	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,42	-10,75	-10,11			
0,9	$10^3/T$	1,5	1,47	1,46	1,42	-25893	0,98	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,43	-10,76	-10,11			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,47	1,45	1,41	-25996	0,976	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,1	-11,44	-10,77	-10,13			



Slika 33. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 99/1 prema KAS metodi

Tablica 11. Izračunavanje kinetičkih parametara KAS metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 99/1

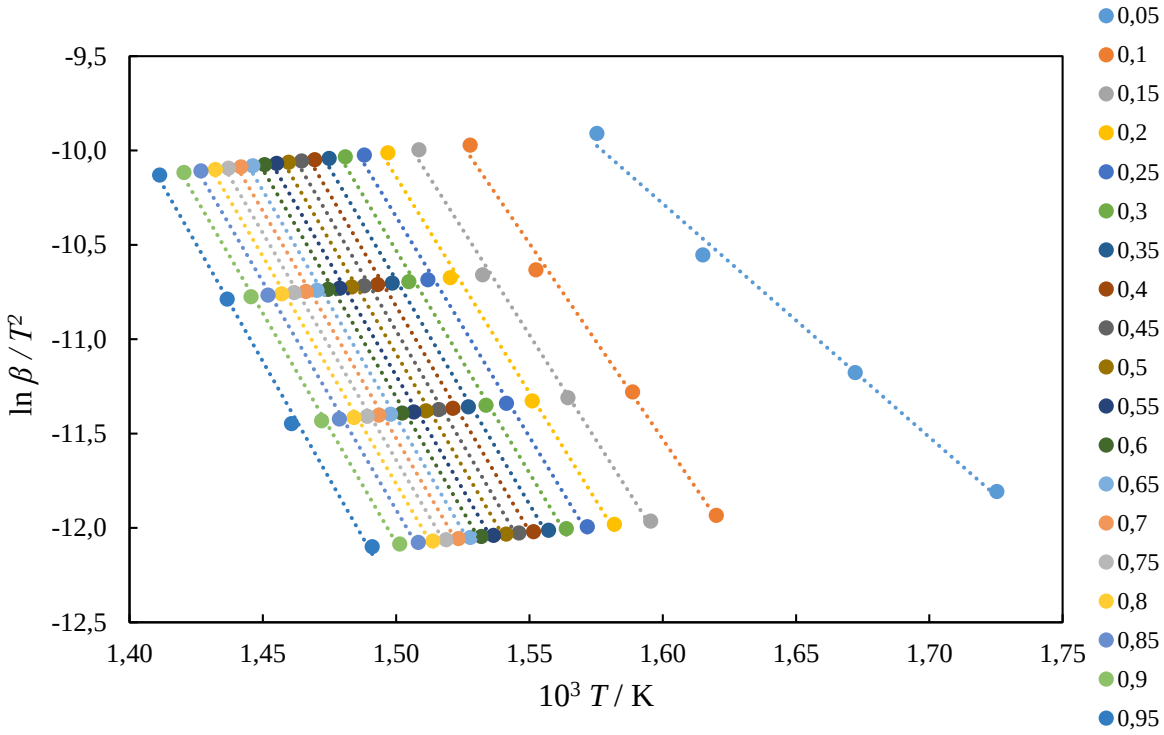
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,63	1,60	1,57	1,55	-25660	0,983	213
	$\ln \beta/T^2$	-11,92	-11,27	-10,61	-9,94			
0,1	$10^3/T$	1,60	1,57	1,54	1,52	-25622	0,993	213
	$\ln \beta/T^2$	-11,96	-11,31	-10,64	-9,98			
0,15	$10^3/T$	1,58	1,55	1,53	1,51	-25800	0,994	215
	$\ln \beta/T^2$	-11,98	-11,33	-10,66	-10,00			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,49	-25939	0,994	216
	$\ln \beta/T^2$	-11,99	-11,34	-10,67	-10,02			
0,25	$10^3/T$	1,56	1,53	1,52	1,49	-26134	0,993	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,00	-11,35	-10,68	-10,03			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,51	1,48	-26256	0,993	218
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,69	-10,03			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,48	-26382	0,992	219
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,70	-10,04			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,47	-26457	0,991	220
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,70	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,50	1,47	-26446	0,990	220
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,71	-10,06			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,46	-26455	0,989	220
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,38	-10,71	-10,06			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,50	1,49	1,46	-26409	0,989	220
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,72	-10,07			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,45	-26408	0,987	220
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,72	-10,07			
0,65	$10^3/T$	1,52	1,50	1,48	1,45	-26401	0,986	219
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,40	-10,73	-10,08			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,48	1,44	-26238	0,985	218
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,73	-10,09			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-26085	0,985	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,41	-10,74	-10,09			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,47	1,43	-25994	0,984	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,75	-10,10			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-25946	0,983	216
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,42	-10,75	-10,11			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,46	1,42	-26083	0,981	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,43	-10,76	-10,11			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,45	1,41	-26330	0,979	219
	$\ln \beta/T^2$	-12,10	-11,44	-10,77	-10,13			



Slika 34. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 97/3 prema KAS metodi

Tablica 12. Izračunavanje kinetičkih parametara KAS metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 97/3

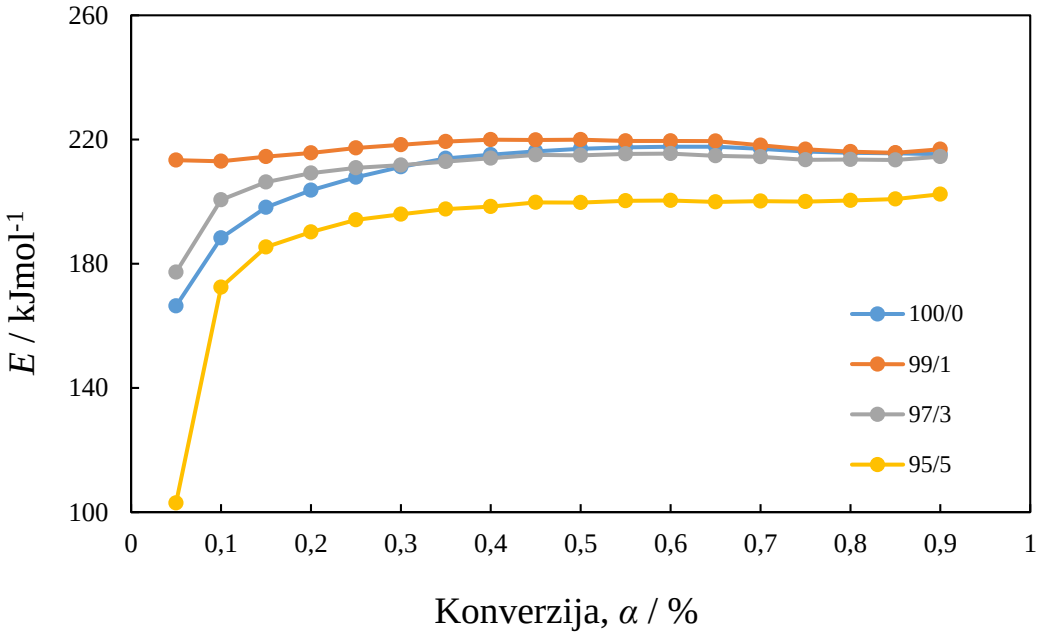
α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,65	1,62	1,58	1,56	-21321	0,992	177
	$\ln \beta/T^2$	-11,90	-11,24	-10,59	-9,93			
0,1	$10^3/T$	1,60	1,57	1,55	1,52	-24126	0,992	201
	$\ln \beta/T^2$	-11,95	-11,30	-10,64	-9,98			
0,15	$10^3/T$	1,59	1,55	1,53	1,51	-24814	0,991	206
	$\ln \beta/T^2$	-11,98	-11,32	-10,66	-10,00			
0,2	$10^3/T$	1,57	1,54	1,52	1,50	-25163	0,991	209
	$\ln \beta/T^2$	-11,99	-11,34	-10,68	-10,01			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,53	1,51	1,49	-25364	0,991	211
	$\ln \beta/T^2$	-12,00	-11,35	-10,69	-10,02			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-25468	0,991	212
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,70	-10,03			
0,35	$10^3/T$	1,55	1,52	1,50	1,48	-25605	0,990	213
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,71	-10,04			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-25735	0,990	214
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,71	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,54	1,51	1,49	1,47	-25870	0,990	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,05			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-25852	0,990	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,73	-10,06			
0,55	$10^3/T$	1,53	1,50	1,48	1,46	-25907	0,990	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,73	-10,07			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-25917	0,990	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,74	-10,07			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,49	1,47	1,45	-25830	0,991	215
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,74	-10,08			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-25794	0,991	214
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,08			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-25673	0,991	213
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,41	-10,75	-10,09			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,44	-25688	0,991	214
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,76	-10,10			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-25670	0,992	213
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,43	-10,77	-10,10			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,45	1,42	-25798	0,990	214
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,44	-10,77	-10,11			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,44	1,42	-26065	0,9874	217
	$\ln \beta/T^2$	-12,10	-11,45	-10,79	-10,13			



Slika 35. Izokonverzijski pravci za uzorak PEO/fenil hib-POSS 95/5 prema KAS metodi

Tablica 13. Izračunavanje kinetičkih parametara KAS metodom za uzorak PEO/fenil hib-POSS 95/5

α		β				Nagib	R^2	E /kJmol^{-1}
		2,5	**5**	**10**	**20**			
0,05	$10^3/T$	1,73	1,67	1,62	1,58	-12379	0,994	103
	$\ln \beta/T^2$	-11,81	-11,18	-10,55	-9,91			
0,1	$10^3/T$	1,62	1,59	1,55	1,53	-20742	0,994	172
	$\ln \beta/T^2$	-11,93	-11,28	-10,63	-9,97			
0,15	$10^3/T$	1,60	1,56	1,53	1,51	-22294	0,995	185
	$\ln \beta/T^2$	-11,96	-11,31	-10,66	-10,00			
0,2	$10^3/T$	1,58	1,55	1,52	1,50	-22882	0,996	190
	$\ln \beta/T^2$	-11,98	-11,33	-10,68	-10,01			
0,25	$10^3/T$	1,57	1,54	1,51	1,49	-23352	0,996	194
	$\ln \beta/T^2$	-11,99	-11,34	-10,69	-10,02			
0,3	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,48	-23568	0,997	196
	$\ln \beta/T^2$	-12,00	-11,35	-10,70	-10,03			
0,35	$10^3/T$	1,56	1,53	1,50	1,47	-23764	0,997	198
	$\ln \beta/T^2$	-12,01	-11,36	-10,70	-10,04			
0,4	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,47	-23862	0,997	198
	$\ln \beta/T^2$	-12,02	-11,37	-10,71	-10,05			
0,45	$10^3/T$	1,55	1,52	1,49	1,46	-24025	0,996	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,37	-10,72	-10,06			
0,5	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24022	0,997	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,03	-11,38	-10,72	-10,06			
0,55	$10^3/T$	1,54	1,51	1,48	1,46	-24086	0,997	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,04	-11,39	-10,73	-10,07			
0,6	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-24102	0,997	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,39	-10,74	-10,08			
0,65	$10^3/T$	1,53	1,50	1,47	1,45	-24047	0,997	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,05	-11,40	-10,74	-10,08			
0,7	$10^3/T$	1,52	1,49	1,47	1,44	-24073	0,998	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,40	-10,75	-10,09			
0,75	$10^3/T$	1,52	1,49	1,46	1,44	-24058	0,998	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,06	-11,41	-10,75	-10,09			
0,8	$10^3/T$	1,51	1,48	1,46	1,43	-24102	0,998	200
	$\ln \beta/T^2$	-12,07	-11,42	-10,76	-10,10			
0,85	$10^3/T$	1,51	1,48	1,45	1,43	-24156	0,998	201
	$\ln \beta/T^2$	-12,08	-11,42	-10,77	-10,11			
0,9	$10^3/T$	1,50	1,47	1,45	1,42	-24344	0,999	202
	$\ln \beta/T^2$	-12,09	-11,43	-10,78	-10,12			
0,95	$10^3/T$	1,49	1,46	1,44	1,41	-24876	0,997	207
	$\ln \beta/T^2$	-12,10	-11,45	-10,79	-10,13			



Slika 36. Ovisnost aktivacijske energije PEO/fenil hib-POSS nanokompozita o konverziji prema KAS metodi

Tablica 14. Vrijednosti aktivacijske energije PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pri zadanim konverzijama za ispitivane uzorke izračunate KAS metodom

α	Energija aktivacije, E / kJ mol^{-1}			
	PEO/fenil hib-POSS			
	100/0	**99/1**	**97/3**	**95/5**
0,05	166	213	177	103
0,1	188	213	201	172
0,15	198	215	206	185
0,2	204	216	209	190
0,25	208	217	211	194
0,3	211	218	212	196
0,35	214	219	213	198
0,4	215	220	214	198
0,45	216	220	215	200
0,5	217	220	215	200
0,55	217	220	215	200
0,6	218	220	215	200
0,65	218	220	215	200
0,7	217	218	214	200
0,75	216	217	213	200
0,8	216	216	214	200
0,85	216	216	213	201
0,9	215	217	214	202
0,95	216	219	217	207

4. RASPRAVA

4.1.Priprema uzorka

Cilj ovog rada bio je usporediti različite metode pripreme nanokompozita poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksani (PEO/fenil hib-POSS).

Uzorci su pripremljeni dvjema metodama, metodom iz vodene otopine, 96%-tnog etanola i metodom iz taline. Tijekom pripreme uzoraka uočeno je različito ponašanje polimerne matrice i nanopunila. Pripremom uzorka metodom iz otopine uočeno je stvaranje aglomerata POSS-a na površini. Obzirom da stvaranje aglomerata punila ne dovodi do poboljšanja svojstava nanokompozita, već predstavlja defekte na kojima se inicira popuštanje materijala, ovakav način pripreme nije rezultirao dobivanjem uzorka zadovoljavajuće kakvoće. Problem aglomeracije POSS-a pokušao se riješiti ispitivanjem njegove topljivosti u etanolu. Uočeno je da je POSS topljiv u etanolu, a dobivena suspenzija je bila zadovoljavajuće kakvoće. Međutim, niti iz otopine u etanolu nije bilo moguće dobiti kvalitetne filmove budući da je tijekom sušenja, hlapljenjem etanola, došlo do izdvajanja čestica fenil-hib POSS-a i njihovog nakupljanja na dnu Petrijeve zdjelice.

Drugi način pripreme obuhvaća metodu pripreme uzorka iz taline. Uzorci dobiveni metodom iz taline pripremljeni su miješanjem različitih udjela PEO-a i POSS-a te njihovim homogeniziranjem u ahatnom tarioniku. Dobiveni homogenizirani prah prešan je u pastile na laboratorijskoj preši pod opterećenjem od 5 tona u trajanju od jedne minute. Pastile su podvrgnute toplinskoj obradi u vakuum sušioniku pri temperaturi 90 ^{o}C u trajanju od 8 sati. Pripremljena su četiri uzorka s različitim udjelom fenil hib-POSS-a (0, 1, 3 i 5% POSS-a).

4.2. Termogravimetrijska analiza

U svrhu pouzdanog određivanja aktivacijske energije razgradnje istraživanih uzoraka, analiza je provedena pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °C min^{-1}) u temperaturnom području 50-500 °C u inertnoj atmosferi. Iz rezultata analize, TG i DTG krivulja dinamičke toplinske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita, prikazanih na slikama 23-26, zaključuje se da se toplinska razgradnja za četiri uzorka odvija u jednom razgradnom stupnju pri svim brzinama zagrijavanja.

Povećanjem brzine zagrijavanja TG i DTG krivulje pomiču se prema višim temperaturama, te se povećava brzina razgradnje.

Uobičajeno je da se toplinska stabilnost polimera procjenjuje iz značajki TG krivulja snimljenih najmanjom brzinom zagrijavanja. Značajke TG i DTG krivulja prikazani su u tablicama 3 i 4. Usporedbom vrijednosti značajki za PEO i PEO/fenil hib-POSS nanokompozite s različitim udjelom POSS-a može se uočiti da se temperatura početka razgradnje uzorka čistog PEO izražena kao T_{onset} značajno ne razlikuje od temperature početka razgradnje uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita s 1, 3 i 5% POSS-a. Naime, razgradnja čistog PEO-a započinje pri temperaturi 359 °C, a 5% ukupne mase izgubi se pri 343 °C. Najveća brzina razgradnje 6,77% min^{-1} postiže se pri temperaturi 382 °C. Dodatkom fenil hib-POSS-a sve značajke ostaju približno istih vrijednosti osim temperature pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase, $T_{5\%}$. Dodatak 1 % fenil hib-POSS-a snizi ovu temperturu za 2 °C, dodatak 3 % za 9 °C, dok uzorak s 5 % fenil hib-POSS-a ima $T_{5\%}$ čak 32 °C nižu od čistog PEO-a.

4.3. Kinetička analiza

Cilj kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijskih reakcija bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podaci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda, kao što je u ovom slučaju termogravimetrijska analiza. Budući da ta metoda nije u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed, već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva, ona ne daje nikakvu informaciju o mehanizmu kemijske reakcije.

Postoje različite metode određivanja kinetičkih parametara, ali je danas opće prihvaćeno mišljenje da je prvi korak precizno odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji izokonverzijskim metodama. Ove metode omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja mehanizma procesa.

Zbog toga je u ovom radu određivana aktivacijska energija procesa toplinske razgradnje PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pomoću izokonverzijskih metoda.

Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje ispitivanih uzoraka u inertu temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama (slike 23-26) snimljenim pri različitim brzinama zagrijavanja te iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije.

Analiza započinje određivanjem aktivacijske energije primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize, integralne Kissinger-Akahire-Sunose i diferencijalne Friedmanove metode, koje ne zahtijevaju poznavanje ni pretpostavljanje kinetičkog modela, ali omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti E o konverziji α.

Friedmanova metoda zasniva se na jednadžbi (10) pa se crtanjem ovisnosti $\ln(d\alpha/dt)$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ primjenom linearne regresijske analize dobije niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.
Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate Friedmanovom metodom prikazane su u tablici 9 te grafički prikazani na slici 31. Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate Friedmanovom metodom uočava se da uzorci koji sadrže fenil hib-POSS imaju nižu aktivacijsku energiju od uzorka čistog PEO-a.

Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija te razlika najveće (E_{max}) i najmanje (E_{min}) vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija 0,10-0,90 navedene su u tablici 15.

Tablica 15. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija te razlika najveće i najmanje vrijednosti E izračunate Friedmanovom metodom za sva četiri uzorka u području konverzija 0,10-0,90.

	PEO/fenil hib-POSS			
	100/0	**99/1**	**97/3**	**95/5**
E_{sr} (α =0,1-0,90) / kJ mol^{-1}	225 ± 7	220 ± 6	216 ± 5	204 ± 6
E_{max} - E_{min}	25	19	19	23
$0,2 \cdot E_{sr}$ - ($E_{max} - E_{min}$)	20	25	24	18

Prema preporukama za provedbu kinetičke analize[26], ovisnost aktivacijske energije o konverziji može se smatrati konstantnom ukoliko je razlika najveće i najmanje vrijednosti E manja od 20% srednje vrijednosti aktivacijske energije u odabranom području konverzija. Navedeni uvjet zadovoljavaju svi uzorci u području konverzija 0,10-0,90.

Integralna Kissinger-Akahira-Sunose metoda temelji na jednadžbi (9), crtanjem ovisnosti $log\ \beta$, odnosno ln (β/T^2) nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha = konst.$ primjenom linearne regresijske analize dobiven je niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

Vrijednosti aktivacijske energije pri zadanim konverzijama procesa toplinske razgradnje za sva četiri ispitivana uzorka izračunate KAS metodom prikazane su u tablici 14 te grafički prikazani na slici 36. Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate KAS metodom uočava se da uzorci koji sadrže 1 i 3% fenil hib-POSS-a imaju približno istu aktivacijsku energiju kao i uzorak čistog PEO-a, dok uzorak s 5% fenil hib-POSS-a ima nižu aktivacijsku energiju od uzorka čistog PEO-a.

Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija te razlika najveće (E_{max}) i najmanje (E_{min}) vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija 0,10-0,95 navedene su u tablici 16.

Tablica 16. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije i standardna devijacija te razlika najveće i najmanje vrijednosti *E* izračunate KAS metodom za sva četiri uzorka u području konverzija 0,10-0,95.

	PEO/fenil hib-POSS			
	100/0	**99/1**	**97/3**	**95/5**
E_{sr} (α =0,1-0,95) / kJ mol^{-1}	212 ± 8	218 ± 2	212 ± 4	196 ± 8
E_{max} - E_{min}	30	7	16	34
$0,2 \cdot E_{sr}$ - ($E_{max} - E_{min}$)	13	37	27	5

Vrijednosti aktivacijske energije izračunate KAS metodom mogu se smatrati konstantnima u području konverzija 0,10-0,95 za sve uzorke.

Usporedbom vrijednosti *E* izračunatih diferencijalnom Friedmanovom metodom i integralnom KAS metodom može se uočiti da integralna metoda daje nešto niže vrijednosti aktivacijske energije

5. ZAKLJUČCI

- Uzorke poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarskog oligomernog silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita s 1, 3 i 5 % fenil hib-POSS nije moguće prirediti metodom izlijevanja filma iz vodene otopine ili otopine etanola budući da je fenil hib-POSS izrazito hidrofoban. Uzorci se mogu pripremiti u obliku pastila koje se podvrgavaju taljenju pri temperaturi 90 °C.
- Termogravimetrijskom analizom uzoraka u temperaturnom području od 50-500 °C pri četiri različite brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °Cmin^{-1}) u inertnoj atmosferi, toplinska razgradnja svih uzoraka odvija se kroz jedan razgradni stupanj.
- Dodatak fenil hib-POSS-a ne utječe na značajke TG i DTG krivulja osim na temperaturu pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase. Dodatak fenil hib-POSS-a snižava ovu vrijednost.
- Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate Friedmanovom metodom uočava se da uzorci koji sadrže fenil hib-POSS imaju nižu aktivacijsku energiju od uzorka čistog PEO-a.
- Iz ovisnosti aktivacijske energije izračunate KAS metodom uočava se da uzorci koji sadrže 1 i 3% fenil hib-POSS-a imaju približno istu aktivacijsku energiju kao i uzorak čistog PEO-a, dok uzorak s 5% fenil hib-POSS-a ima nižu aktivacijsku energiju od uzorka čistog PEO-a.
- Ovisnost aktivacijske energije o konverziji je konstantna u području konverzija 0,10-0,90 (izračunato Friedmanovom metodom), odnosno 0,10-0,95 (izračunato KAS metodom).

6. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 1-7.
2. *M. Erceg*, Polimerizacijski procesi, Power Point prezentacija za za internu uporabu, KTF.
3. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010., str. 1-2.
4. URL:https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview_Copolymers.svg (17. listopada 2018.)
5. https://www.quora.com/What-are-the-types-of-polymers (10. srpnja 2018.)
6. https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:257/preview (10.srpnja 2018.)
7. *M. Jakić,* Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
8. *H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales,* Encyclopedia of Polymer Scienc and Technology, Volume 6, Interscience Publishers, division of John Wiley $ Sons, Inc. New York, London, Sidney, 1997.
9. *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 **498** (2010) 71-80. doi:10.1016/j.tca.2009.10.005
10. *M. M. Crowley et al.*, Stability of poly(ethylene oxide) in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, Biomaterials **23** (2002) 4241 – 4248.
11. *S. Kim et al.*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylen oxide) and organo-clay materials, Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **313-314** (2008) 216 -219.
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) str. 1-12. doi: 10.1007/s10973-016-5768-0

13. *K. Pielichowski, K. Flejtuch*, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, J. Anal. Appl. Pyrolysis **73** (2005) 131 – 138.
14. *I. Bianco, F. A. Bottino, G. Cicala, A. Latteri, A. Recca*, Synthesis and Caracterization od Differently Substitued Phenyl Hepta Isobutyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polystyrene Nanocomposites, Polymer Composites, (2014) 151-157.
doi: 10.1002/pc.22644
15. *S. Lučić Blagojević*, Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
16. *M. Ivanković,* Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007) 156- 167
17. *I. Blanco*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)s in Medicine, *Journal of Nanomedicine* (2018) **1** (1) 1002-1004.
18. *E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) - Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials **2** (2012), 445-475.
doi 20.3390/nano2040445
19. *J. Wu, P.T. Mather*, POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, Journal of Molecular Science, Part C: Polymer Reviews, **49** (2009) 25-63.
doi: 10.1080/15583720802656237
20. *J. Zhang, C. Ma, J. Kiu, L.Chen, A. Pan, W. Wei*, Solid polymer electrolyte membranes based on organic/inorganic nanocomposites with star.shaped structure for high performance lithium ion battery, Journal of Membrane Science **509** (2016), 138-148.
doi: 10.1016/j.memsci.2016.02.049
21. *S. Subianto, M. K. Mistry, N. Roy Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott*, Composite Polymer Electrolyte Containing Ionic Liquid and Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes for Anhydrous PEM Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces* **1** (2009), 1173-1182.
doi: 10.1021/am900020w
22. *M. Erceg,* Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu (2015), str. 83-93.

23. URL:https://www.researchgate.net/figure/A-schematic-of-TGA-set-up-used-for-the-analysis-of-the-binder-removal-in-gelcast-green_fig27_304554468 (18. listopada 2018.)
24. *M. Erceg, I. Krešić, N. Stipanelov Vrandeči, M. Jakić*, Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene oxide), J. Therm. Anal. Calorim. **131** (2018) 325-334.
25. *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, Thermodinamical acta **498** (2010) 71-80.
26. *S.Vyazovkin et al.*, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis dana, Thermochim. Acta, **520** (2011) 1–19.