Dinamička termogravimetrijska analiza PEO/f,hib-POSS nanokompozita

Jurlina, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:167:957399

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

SVEUČILŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

DINAMIČKA TERMOGRAVMETRIJSKA ANALIZA PEO/f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

KARLA JURLINA

Matični broj: 1149

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA PEO/f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

KARLA JURLINA

Matični broj: 1149

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION CHEMICAL ENGENEERING

DINAMIC THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF PEO/f,hib-POSS NANOCOMPOSITE

BACHELOR THESIS

KARLA JURLINA

Parent number: 1149

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko - tehnološki fakultet

Preddiplomski studij Kemijske tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenog 2018.

Mentor: prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

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

DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA PEO/f,hib-POSS NANOKOMPOZITA

Karla Jurlina, 1149

Sažetak: U ovom radu istraživana je toplinska razgradnja poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/f,hib-POSS) nanokompozita, odnosno utjecaj dodatka 5 % nanopunila na toplinsku razgradnju PEO-a, termogravimetrijskom metodom u dinamičkim uvjetima pri četiri različite brzine zagrijavanja. Istražen je utjecaj pet monosupstituiranih fenil hepta izobutil oligomernih poliedarskih silseskvioksana: fenil hib-POSS (POSS 1), 4-metil hib-POSS (POSS 2), 4-metoksi hib-POSS (POSS 3), 4-fluoro hib-POSS (POSS 4) i 4-kloro hib-POSS (POSS 5). Utvrđeno je da se poli(etilen-oksid) razgrađuje u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 330 do 450 ^{o}C. PEO/f,hib-POSS nanokompoziti razgrađuju se kroz dva razgradna stupnja. Prvi razgradni stupanj odvija se u temperaturnom području 200 – 250 ^{o}C, pri čemu uzorak izgubi samo 2 – 6 % početne mase, ovisno o brzini zagrijavanja. Drugi razgradni stupanj nanokompozita odvija se u istom temperaturnom području kao i razgradnja čistog PEO-a. TG analizom utvrđeno je da dodatak nanopunila ne utječe na toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida) pri temperaturama važnim za preradu i primjenu, do 200 ^{o}C. Iznad ove temperature dodatak f,hib-POSS nanočestica ubrzava toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida). Najveći utjecaj pokazao je 4-metil hib-POSS (POSS 2), dok 4-kloro hib-POSS (POSS 5) najmanje utječe na toplinsku stabilnost istraživanih nanokompozita.

Ključne riječi: poliedarski oligomerni silseskvioksani, poli(etilen-oksid), nanokompozit, termogravimetrija

Rad sadrži: 38 stranica, 25 slika, 8 tablica i 25 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

2. izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član

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

Datum obrane: 24. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciencies

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty od Chemistry and Technology, session no. 19 (November 23rd 2018)

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

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

DYNAMIC THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF PEO/f,hib-POSS NANOCOMPOSITE

Karla Jurlina, 1149

Abstract: In this thesis, the thermal degradation of poly(ethylene oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomer silesquioxane (PEO / f, hib-POSS) nanocomposites was investigated, that is, the influence of the addition of 5% nanopowder on the thermal degradation of PEO by thermogravimetric method under dynamic conditions at four different heating rates. The effect of five monosubstituted phenyl hepta isobutyl oligomeric polyhedral silesquioxanes was investigated: phenyl hib-POSS (POSS 1), 4-methyl hib-POSS (POSS 2), 4-methoxy hib-POSS (POSS 3), 4-fluoro hib-POSS (POSS 4) and 4-chloro hib-POSS (POSS 5). Poly(ethylene oxide) has been found to decompose in one decomposition step in the temperature range from 330 to 450 °C. PEO/f, hib-POSS nanocomposites are degraded through two degradation stages. The first degradation step takes place in the temperature range of 200 - 250 °C, with the sample losing only 2 - 6% of the initial mass, depending on the rate of heating. The second degradation stage of the nanocomposites takes place in the same temperature range as the degradation of pure PEO. TG analysis has determined that the addition of nanoparticles does not affect the thermal decomposition of poly(ethylene oxide) at temperatures important for processing and application, up to 200 °C. Above this temperature, the addition of f,hib-POSS nanoparticles accelerates the thermal degradation of poly(ethylene oxide). 4-methyl hib-POSS (POSS 2) showed the greatest influence, while 4-chloro hib-POSS (POSS 5) had the least influence on the thermal stability of the nanocomposites under study.

Keywords: poly(ethylene oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, nanocomposite, thermogravimetric analysis
Thesiss contains: 38 pages, 25 figures, 8 tables and 25 refernces

Original in: Croatian

Defence Committee:

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

2. Vesna Sokol, associate professor, Ph. D. – member

3. Nataša Stipanelov Vrandečić, full professor, Ph. D. - supervisor

Defence date: September 24th 2019

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataše Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od listopada 2018. do siječnja 2019. godine.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na prihvaćanju mentorstva, savjetima i stručnoj pomoći prilikom pisanja završnog rada, te doc. dr. sc. Mići Jakiću na pomoći oko eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na potpori tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Provesti termogravimetrijsku analizu uzoraka poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/f,hib-POSS) nanokompozita u temperaturnom području od 50 do 500°C pri četiri različite brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °C min^{-1}) u inertnoj atmosferi.

2. Odrediti značajke termogravimetrijskih krivulja te na temelju njih odrediti utjecaj nanopunila na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida) (PEO).

3. Zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava poli(etilen-oksida) fenil hepta izobutil poliedarskim oligomernim silseskvioksanima (f,hib-POSS).

SAŽETAK:

U ovom radu istraživana je toplinska razgradnja poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksan (PEO/f,hib-POSS) nanokompozita, odnosno utjecaj dodatka 5 % nanopunila na toplinsku razgradnju PEO-a, termogravimetrijskom metodom u dinamičkim uvjetima pri četiri različite brzine zagrijavanja. Istražen je utjecaj pet monosupstituiranih fenil hepta izobutil oligomernih poliedarskih silseskvioksana: fenil hib-POSS (POSS 1), 4-metil hib-POSS (POSS 2), 4-metoksi hib-POSS (POSS 3), 4-fluoro hib-POSS (POSS 4) i 4-kloro hib-POSS (POSS 5). Utvrđeno je da se poli(etilen-oksid) razgrađuje u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 330 do 450 ^{o}C. PEO/f,hib-POSS nanokompoziti razgrađuju se kroz dva razgradna stupnja. Prvi razgradni stupanj odvija se u temperaturnom području 200-250 ^{o}C, pri čemu uzorak izgubi samo 2 – 6 % početne mase, ovisno o brzini zagrijavanja. Drugi razgradni stupanj nanokompozita odvija se u istom temperaturnom području kao i razgradnja čistog PEO-a. TG analizom utvrđeno je da dodatak nanopunila ne utječe na toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida) pri temperaturama važnim za preradu i primjenu, do 200 ^{o}C. Iznad ove temperature dodatak f,hib-POSS nanočestica ubrzava toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida). Najveći utjecaj pokazao je 4-metil hib-POSS (POSS 2), dok 4-kloro hib-POSS (POSS 5) najmanje utječe na toplinsku stabilnost istraživanih nanokompozita.

KLJUČNE RIJEČI: poli(etilen-oksid), poliedarski oligomerni silsekvioksan, nanokompozit, termogravimetrijska analiza

SUMMARY:

In this thesis, the thermal degradation of poly(ethylene oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomer silesquioxane (PEO/f,hib-POSS) nanocomposites was investigated, that is, the influence of the addition of 5% nanopowder on the thermal degradation of PEO by thermogravimetric method under dynamic conditions at four different heating rates. The effect of five monosubstituted phenyl hepta isobutyl oligomeric polyhedral silesquioxanes was investigated: phenyl hib-POSS (POSS 1), 4-methyl hib-POSS (POSS 2), 4-methoxy hib-POSS (POSS 3), 4-fluoro hib-POSS (POSS 4) and 4-chloro hib-POSS (POSS 5). Poly(ethylene oxide) has been found to decompose in one decomposition step in the temperature range from 330 to 450 °C. PEO/f,hib-POSS nanocomposites are degraded through two degradation stages. The first degradation step takes place in the temperature range of 200-250 °C, with the sample losing only 2-6% of the initial mass, depending on the rate of heating. The second degradation stage of the nanocomposites takes place in the same temperature range as the degradation of pure PEO. TG analysis has determined that the addition of nanoparticles does not affect the thermal decomposition of poly(ethylene oxide) at temperatures important for processing and application, up to 200 °C. Above this temperature, the addition of f, hib-POSS nanoparticles accelerates the thermal degradation of poly(ethylene oxide). 4-methyl hib-POSS (POSS 2) showed the greatest influence, while 4-chloro hib-POSS (POSS 5) had the least influence on the thermal stability of the nanocomposites under study.

KEY WORDS: poly(ethylene oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxane, nanocomposite, thermogravimetric analysis

Sadržaj

UVOD....1
1. OPĆI DIO....2
1.1. Polimeri....2
1.1.1. Podjela polimera....2
1.1.2. Polimerizacije....4
1.2. Polimerni nanokompoziti....5
1.2.1. Priprava polimernih nanokompozita....8
1.3. Poli(etilen-oksid)....9
1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani....10
1.4.1. Priprema POSS nanokompozita....11
1.4.2. Primjena POSS nanokompozita....12
1.5. Toplinska razgradnja polimera....14
1.5.1. Toplinska razgradnja PEO-a....14
1.5.2. Toplinska razgradnja POSS-a....15
1.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)....15
2. EKSPERIMENTALNI DIO....17
2.1. Materijali....17
2.2. Priprema uzoraka PEO/f,hib-POSS nanokompozita....18
2.3. Metoda rada i aparatura....18
2.3.1. Termogravimetrija....18
3. REZULTATI....21
3.1. Dinamička termogravimetrijska analiza....21
4. RASPRAVA....34
5. ZAKLJUČAK....36
6. LITERATURA....37

UVOD

Poli(etilen-oksid) je najjednostavniji polimer iz skupine polietera. Kristaličan je, relativno je jeftin, vodotopljiv, biorazgradljiv i vodljiv polimer, pokazuje odlična mehanička svojstva, a širok raspon molekulskih masa mu omogućava široko područje primjene, od proizvodnje ambalaže do proizvodnje lijekova s kontroliranim otpuštanjem.[1] Svojstva mu se modificiraju različitim dodacima. Danas se ta modificiranja mogu odvijati na nano razini, te se nastali produkti nazivaju se nanokompozitima. Kako poli(etilen-oksid) pokazuje dobra svojstva električne vodljivosti, može se primijeniti kao polimerni elektrolit u proizvodnji čvrstih Li-ionskih baterija sendvič strukture, gdje služi kao polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode. Problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da je kristalast polimer relativno niskog tališta s niskom vodljivošću pri sobnoj temperaturi.[2] Vodljivost mu se znatno poboljšava pri temperaturama iznad tališta, dodatkom poli(etilen-glikola) koji ima ulogu omekšavala te dodatkom metalnih soli ili anorganskih nanočestica u njegovu matricu, odnosno pripravom PEO nanokompozita. Polimeri su, ovisno o primjeni, izloženi različitim opterećenjima i vanjskim utjecajima, što se negativno odražava na njihova početna svojstva. Poznavanje njihovih toplinskih svojstava je ključno jer se postupci obrade polimera temelje na zagrijavanju i hlađenju, pa se dobivene informacije koriste u svrhu optimiziranja procesa prerade polimera.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimeri su tvari građene od makromolekula, kemijskih spojeva sastavljenih od velikog broja ponavljanih jedinica (mera) čije se relativne molekulske mase kreću od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.[1] Većinom su organskog podrijetla, a osim vodika i ugljika sadrže i dušik i kisik, a rjeđe sadrže neke anorganske elemente poput bora, fosfora i sumpora. Oni ne prelaze u plinovito stanje, već se pri višim temperaturama razgrađuju jer su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da mogu postojati isključivo u čvrstom i kapljevitom stanju.[3] Makromolekule su duge i savitljive te mijenjaju svoj oblik, a bitno obilježje im je što se povećanjem ili smanjenjem za jednu ponavljanu jedinicu svojstva samog polimerna značajno ne mijenjaju. Duljina polimernog lanca je faktor koji određuje fizikalna svojstva polimera, a samim time i područje primjene istog. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije[1], DP, a njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice (M_0) tvori molekulsku masu polimera (M_n), što je prikazano jednadžbom (1):

$$\overline{M_n} = \overline{DP} * \overline{M_0} \quad (1)$$

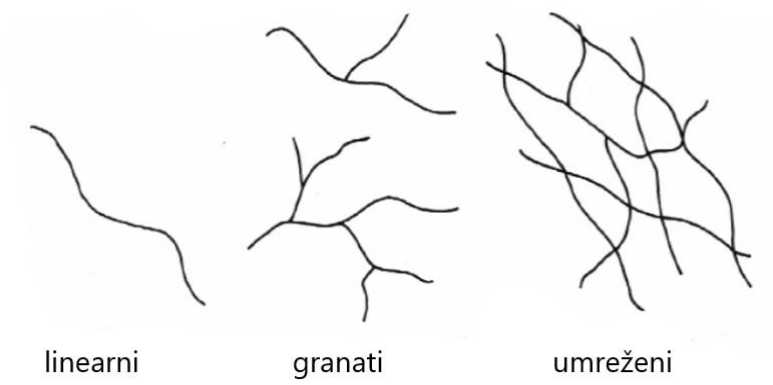
Molekule polimera sintetiziraju se iz odgovarajućih monomera procesom polimerizacije tj. kemijskom reakcijom kojom iz malih molekula, monomera, nastaju polimeri, tvari velike molekulske mase.[4]

1.1.1. Podjela polimera

Prema podrijetlu, polimeri se dijele na prirodne i sintetske, a po kemijskom sastavu na organske i anorganske. Prirodni polimeri mogu se podijeliti na modificirane i nemodificirane. Najvažniji nemodificirani prirodni polimer su celuloza, fibroin (svila), keratin (vuna, kosa), kazein (mlijeko) i kolagen (koža i vezivna tkiva). Modificirani prirodni polimeri su celulozni i kazeinski derivati, regenerirana celuloza i drugi. Sirovine za dobivanje sintetskih polimernih materijala su nafta, prirodni plin ili ugljen.[3]

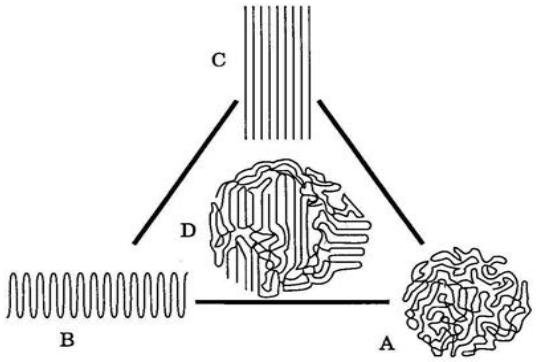
S obzirom na vrstu mera oni mogu biti homopolimeri (istovrsne ponavljane jedinice) i kopolimeri (sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica), a prema obliku makromolekule mogu biti linearni, granati i umreženi (slika 1). Prema primjeni i ponašanju pri povišenoj temperaturi, polimeri se svrstavaju u plastiku (duromeri i plastomeri), elastoplastomere i gume. Duromeri su amorfne netaljive i netopljive polimerne tvari umrežene strukture koje se pri visokim temperaturama razgrađuju zbog kidanja primarnih kemijskih veza. Plastomeri

zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu, a pri visokim temperaturama se mogu oblikovati i kasnije zadržati taj oblik. Mogu biti amorfni ili kristalasti, linearne ili razgranate strukture. Elastomeri su amorfne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju te imaju svojstvo elastične deformacije, a elastoplastomeri se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput plastomera, dok pri povišenim tempreraturama pokazuju svojstva elastomera, što ih čini pogodnima za doradu.[5]



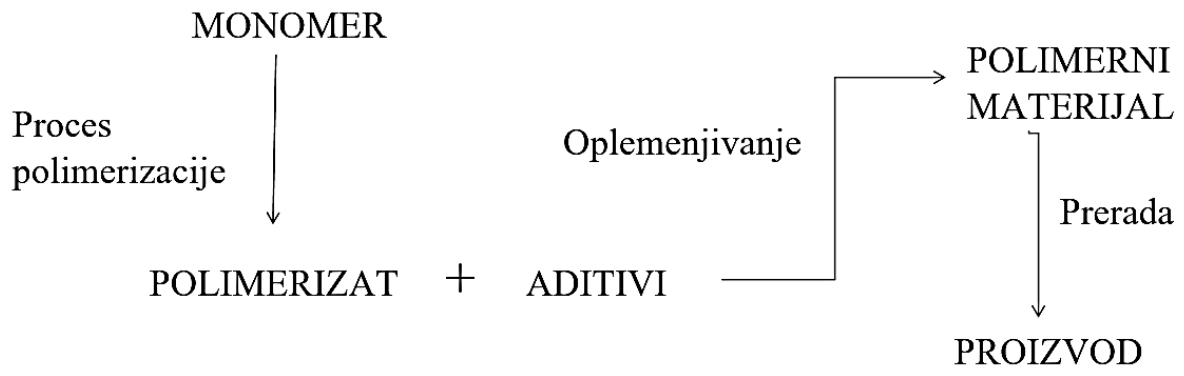
Slika 1. Podjela polimera prema obliku makromolekule[2]

Fizička, kemijska i mehanička svojstva polimera su određena njihovom morfologijom (nadmolekulska struktura) koja može biti amorfna, kristalna i kristalasta (slika 2). Kristalna struktura monomera je potpuno uređena, amorfna je potpuno neuređena, dok je kristalasta kombinacija navedenih dviju struktura. Polimeri u čvrstom stanju djelomično su kristalni ili potpuno amorfni, a u kapljevitom stanju su vrlo viskozne kapljevine (većinom amorfni). Udio kristalne faze u kristalastom polimeru naziva se stupanj kristalnosti.[2]



Slika 2. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari:[1] **A** – amorfno, **B** – savijeno kristalno, **C** – izduženo kristalno, **D** – amorfno kristalno

Međusobnim povezivanjem niskomolekulnih spojeva (monomera) kovalentnom vezom nastaju molekule polimera, a proces se naziva polimerizacija. Rezultat polimerizacije je polimerizat koji se sastoji od makromolekula polimera i dodataka. Može biti u obliku praha, otopine, disperzije (emulzija, kapljevina) ili taline, ali se najčešće ne može izravno prerađivati zbog loših svojstava. Polimerizat se smatra osnovnim sastojkom polimernih materijala, te se njegova svojstva mijenjaju i prilagođavaju kemijskim i fizikalnim postupcima s raznim niskomolekulskim dodacima, kao što su punila, ojačala i maziva (slika 3).



Slika 3. Shema dobivanja sintetskih polimernih materijala[6]

Prema području primjene, polimerni materijali se koriste za proizvodnju ambalaže, u građevinarstvu, kao veziva i ljepila te u medicini zbog svoje biokompatibilnosti.

Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije razlikujemo one nastale lančanom (adicijskom) polimerizacijom, i one nastale stupnjevitom (kondenzacijskom) polimerizacijom.

1.1.2. Polimerizacije

Polimerizacija je kemijska reakcija kojom iz malih molekula, monomera, nastaju polimeri, tvari velike molekulske mase. Po Carothersu, sve polimerizacijske reakcije se prema sastavu i strukturi monomera dijele na tri kategorije: kondenzacije, adicije i polimerizacije uz otvaranje prstena. Kod reakcija kondenzacije reakcijom monomernih molekula nastaje polimer uz oslobađanje male molekule, primjerice vode ili alkohola. Kod adicijskih polimerizacija, monomeri su nezasićeni spojevi, a kod polimerizacija uz otvaranje prstena, monomeri su ciklički spojevi kod kojih dolazi do cijepanja prstena te kasnije adicije linearnog produkta na rastući lanac. Ta podjela je danas zamijenjena novom, prema Floryju, i temelji se na reakcijskom mehanizmu pa se razlikuju dvije skupine reakcije, a to su postupne ili stupnjevite i lančane ili adicijske polimerizacije.[4]

Stupnjevite polimerizacije su one u kojima se rast lanca odvija na polagan, stupnjevit način (kako napreduje reakcija), a molekulska masa sustava polako raste rijekom cijele reakcije polimerizacije. U ovu skupinu polimerizacijskih reakcija spadaju kondenzacijske reakcije. Da bi u reakciji između monomera nastao polimer, oni moraju biti barem difunkcionalni, što znači da kod stupnjevitih reakcija polimerizacije dolazi do reakcija između funkcionalnih skupina. Ako su oba monomera difunkcionalna, nastat će termoplastični polimer (linearni lanci).[4] Kod stupnjevitih polimerizacija, monomer se potroši veoma brzo, dok je povećanje molekulske mase polagano. Rast polimernog lanca se odvija reakcijom između monomera, oligomera i polimera, nema terminacijskog stupnja, a krajnje skupine su reaktivne tijekom cijelog procesa polimerizacije.

Kod reakcija lančane polimerizacije dolazi do „otvaranja“ dvostrukih veza, što znači da monomeri moraju biti nezasićeni spojevi. Reaktivna vrsta su slobodni radikali ili ioni, a sam tijek reakcije se sastoji od inicijacije, propagacije i terminacije. U lančanoj polimerizaciji odmah nastaje polimer velike molekulske mase i dolazi do brzog adiranja i rasta molekulske mase. Kako broj molekula visokog polimera raste, tako se smanjuje koncentracija monomera tijekom reakcije polimerizacije.

U lančanoj polimerizaciji reagirati može samo rastući lanac s monomerom, jer tijekom propagacije odmah nastaje polimer velike molekulske mase koja se značajno ne mijenja tijekom procesa, dok kod postupne polimerizacije nasumično reagiraju sve molekulske vrste, pa tako molekulska masa raste tijekom cijele reakcije.[4]

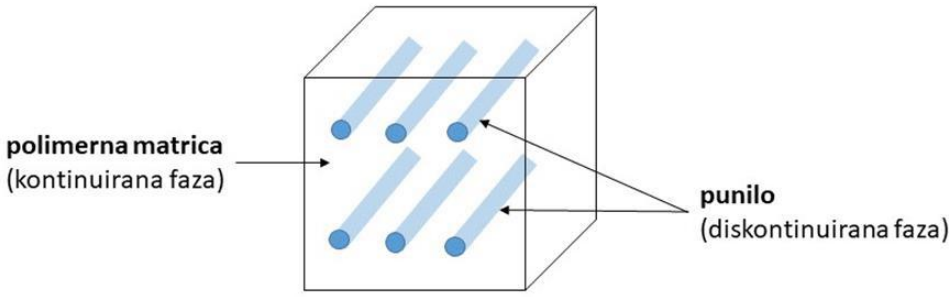
1.2. Polimerni nanokompoziti

U novije vrijeme sve više raste potreba za kemijskom modifikacijom polimera u svrhu poboljšavanja kemijskih i fizikalnih svojstava te njihove uporabe za posebne namjene, a polimerni kompoziti pokazali su sposobnost poboljšanja tradicionalnih svojstava polimera.[7]

Povezivanjem dvaju ili više različitih materijala s ciljem dobivanja novog materijala određenih, poboljšanih svojstava, koja ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe, dobiju se polimerni kompoziti. To su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta, odnosno, punilo ili ojačavalo (slika 4). [8]

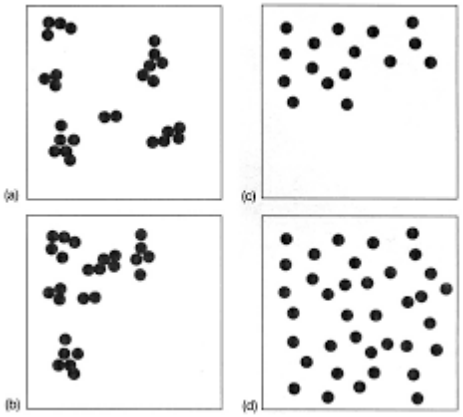
Polimerni nanokompoziti su nova vrsta hibridnih materijala kod kojih su u polimernoj matrici dispergirane anorganske čestice, punila, nanometarskih dimenzija (1-100nm). Time se

dobivaju nova svojstva koja ne posjeduje čista komponenta ili konvencionalni kompozit.[9] Da bi materijal bio definiran kao nanokompozit, barem jedna komponenta mora imati jednu ili više dimenzija manjih od 100 nm.[8]



Slika 4. Shematski prikaz kompozita

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je postizanje pravilne, jednolike raspodjele čestica punila (homogenost) i dispergiranost punila (aglomeriranost)[10] (slika 5).



Slika 5. Različite vrste homogenosti 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[8]

Da bi nanokompoziti imali dobra svojstva, nanopunila moraju biti dobro raspršena da ne bi došlo do aglomeracije, što znači da svaka nanočestica punila mora biti okružena matricom. Dobra disperzija nanočestica se teško postiže zbog malih dimenzija i male specifične površine nanočestica. Najčešće se nanokompoziti pripravljaju umiješavanjem, iako takav način pripreme ima određene nedostatke, točnije, postizanje dobre dispergiranosti i raspodijeljenosti: teško se postiže da faza bude nanometarskih dimenzija jer nastaju aglomerati koje je steško razdvojiti, pa je najčešći rezultat priprave nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica, koje ne poboljšavaju svojstva kompozita, već predstavljaju kritična mjesta na kojima dolazi do popuštanja. Nečistoće također predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje i smanjuje učinkovitost kojom nanočestice prenose naprezanje kroz sustav. Sprječavanje aglomeracija postiže se modificiranjem površine nanočestica agensima za spajanje (organsko-anorganske molekule) koji pospješuju adheziju na međupovršini nanočestice i matrice, a u tu se svrhu najčešće koriste silani koji imaju silicij kao centralni atom i na koji su povezane dvije reaktivne skupine (organska i anorganska) koje se vežu s polimerom. Prednosti nanokompozita u odnosu na konvencionalne kompozite su povišena čvrstoća i krutost te poboljšana nepropusnost koja pridonosi smanjenju gorivosti zbog otežane difuzije produkata gorenja pa se na taj način usporava gorenje.

Svrha dodatka punila je sniženje cijene gotovog proizvoda i poboljšanje svojstava polimernoga materijala. Svojstva nanopunila ovise o četiri čimbenika, a to su:

A. *Veličina čestica punila*

B. *Veličina međupovršine između polimerne matrice i punila*

Veličina međupovršine je od velike važnosti jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju razna polarna i disperzna međudjelovanja ili kemijske veze koje imaju velik utjecaj na svojstva kompozitnoga materijala. Loša mehanička svojstva rezultat su slabih međudjelovanja zbog kojih pod malim vanjskim opterećenjem na kontaktu dvije faze dolazi do popuštanja kompozita. Važno je da je punilo dobro i jednoliko dispergirano unutar polimerne matrice jer tada veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila.[11, 12]

C. *Morfologija kompozita*

Morfologija kompozita je važna jer govori o veličini, obliku i raspodjeli punila unutar polimerne matrice. Cilj u pripravi nanokompozita je jednolika raspodjela i dispergiranost

nanopunila u polimernoj matrici. Jednolika raspodjela podrazumijeva homogenost punila u polimernoj matrici, a dispergiranost razinu aglomeriranosti punila. Dobru raspodjelu i dispergiranost teško je postići jer su nanopunila najčešće polarna u odnosu na slabo polarne ili nepolarne polimerne matrice, a dodatne probleme stvaraju jaka međudjelovanja koja se uspostavljaju između čestica nanopunila.[11, 12]

D. *Udio polimerne matrice u međufaznom sloju*

Međudjelovanja koja se javljaju na međupovršini između polimera i punila uzrokuju promjene svojstava polimera (gibljivost i gustoću pakovanja) te se one prenose dublje u masu polimera sve dok se razlike između slojeva unutar polimera potpuno ne izgube. Kontakt između faza je trodimenzionalan te se on definira kao međufazni sloj, odnosno, sloj u kojem se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera koji nije pod utjecajem punila. Njegova debljina može biti od 2 do 50 nm, a udio polimera u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila, slobodnoj energiji, pokretljivosti polimernih lanaca te kohezijskim silama polimerne matrice.[12]

1.2.1. Priprava polimernih nanokompozita

Polimerni nanokompoziti pripravljaju se na tri načina:

A. Interkalacijom polimera ili pretpolimera iz otopine

Priprava nanokompozita iz otopine provodi se u više faza. U prvoj fazi se nanopunila eksfoliraju u otapalu u kojem je topljiv i polimer, a u drugoj fazi se u smjesu nanopunila i otapala dodaje i polimer te se provodi postupak homogenizacije nastale otopine pri čemu dolazi do interakcije makromolekula polimera između čestica nanopunila. Prednost ove priprave je što se mogu pripremiti nanokompoziti s nepolarnim ili slabo polarnim polimerima, a nedostatak je mogućnost reaglomeracije nanopunila te korištenje velikih količina otapala, što je s ekonomskog i ekološkog stajališta nepovoljno. Na ovaj se način dobivaju polimerni nanokompoziti s termoplastičnim i duromernim polimerima.[10, 11]

B. *In situ* polimerizacijom

Za ovaj način priprave, polazna sirovina su polimerne makromolekule. U prvoj fazi se tekući monomer interkalira u slojeve nanopunila nakon čega slijedi polimerizacija monomera. Prednost je dobra dispergiranost i raspodijeljenost ugljikovih nanocjevčica čime se postižu bolja svojstva, a nedostatak je što su za provedbu potrebni skupi polimerizacijski reaktori. Na

ovaj način pripravljaju se nanokompoziti s plastomernim, termoplastičnim i duromernim polimerima, epoksidnim smolama, nezasićenim poliesterima i poliuretanima.[10, 11]

C. Interkalacijom iz taline

Zagrijavanjem i miješanjem smjese polimera i nanopunila iznad temperature mekšanja polimera u ekstruderu te daljnjom obradom procesima preoblikovanja prešanjem, brizganjem ili ekstrudiranjem mogu se dobivati nanokompoziti polimera koji zagrijavanjem iznad temperature taljenja prelaze u kapljevinu. Nedostatak ovog načina priprave je što se ne može postići jednolika dispergiranost kao postupkom iz otopine ali je zbog jednostavnosti i nekorištenja otapala komercijalno i ekološki najprihvatljiviji način priprave.[10, 11]

1.3. Poli(etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (PEO) je najjednostavniji polimer među polieterima, a nastaje lančanom polimerizacijom monomera etilen-oksida (slika 6).

Dobivanje PEO-a odvija se u dva stupnja od kojih je prvi dobivanje etilen-oksida (EO), a drugi njegova polimerizacija u poli(etilen-oksid). Etilen-oksid se industrijski proizvodi dvama procesima; neizravnom oksidacijom etilena poznatijom kao klorhidrinski proces te izravnom oksidacijom etilena. Klorhidrinski proces se ne primjenjuje duži niz godina jer je proces izravne oksidacije etilena ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji.

$$\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\sim_n$$

Slika 6. Ponavljana jedinica PEO

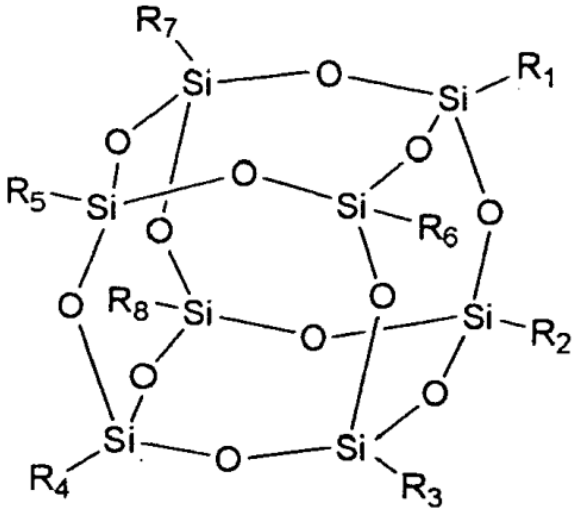
PEO je kristaličan, biokompatibilan, biorazgradljiv i vodotopljiv polimer koji se koristi u različitim granama industrije, a i ekološki je prihvatljiv materijal. Dobro se prerađuje, ima dobra mehanička svojstva i topljiv je u nekim organskim otapalima, primjerice kloroformu, benzenu i toluenu. Staklište mu je oko -55°C, a talište 57-76°C, ovisno o molekulskoj masi jer je komercijalno dostupan u rasponu molekulskih masa od 20 000 do 8 000 000.[12] Duljina lanca određuje fizikalna svojstva i područje primjene PEO. Posjedovanje atoma kisika u strukturi čini ga toplinski nestabilnim ali mu također omogućava miješanje s drugim polimerima stvaranjem vodikovih veza. Podliježe utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju.

PEO je relativno jeftin i komercijalno dostupan polimer. Zbog svoje netoksičnosti i biokompatibilnosti, primjenu pronalazi u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Vrše se istraživanja u svrhu upotrebe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.[13] Koristi se i kao komponenta ambalažnih materijala i filmova te kao površinski aktivna tvar. Budući da pokazuje svojstva električne vodljivosti, koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji čvrstih Li-ionskih baterija sendvič strukture, gdje služi kao polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode, a takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih Li-ion baterija.[14] Problem njegove upotrebe kao polimernog elektrolita je činjenica da je kristalast polimer relativno niskog tališta s niskom vodljivosti na sobnoj temperaturi, no ona se pri temperaturama iznad tališta znatno povećava. Vodljivost PEO se osim povećanjem temperature može povećati i dodatkom poli(etilen-glikola), PEG, koji smanjuje udio kristalne faze i povećava volumen, odnosno ima ulogu omekšavala. Pri sobnoj temperaturi, vodljivost mu se može povećati dodatkom metalnih soli ili anorganskih nanočestica u njegovu matricu, odnosno pripravom PEO nanokompozita.[15]

Poli(etilen-glikol) je sličan PEO-u, a u literaturi ga se nalazi i pod nazivom poli(etilen-oksid) (PEO) ili poli(oksi-etilen) (POE). Danas se naziv PEO odnosi na polimere molekulske mase veće od 20 000 $gmol^{-1}$, a PEG na oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 $gmol^{-1}$. PEO i PEG se razlikuju još i po krajnjim skupinama, pa tako PEG ima –OH, a PEO – CH_3 krajnju skupinu.[16] Ovisno o molekulskoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar.[12] PEG primjenu nalazi u sličnim područjima kao i PEO, u medicini i farmaciji zbog niske toksičnosti.

1.4. Poliedarski oligomerni silseskvioksani

U pripremi organsko-anorganskih hibridnih sustava koriste se ugljične nanocjevčice, slojeviti silikati i drugi, a u posljednje vrijeme pažnju privlače poliedarski oligomerni silseskvioksani. Poliedarski oligomerski silsekvioksani, POSS (engl. *polyhedral oligomeric silsesquioxane*) naziv je za skupinu nanočestica s općom formulom $(R\text{-}Si\text{-}O_{1.5})n$ gdje R predstavlja atom vodika ili organsku funkcionalnu skupinu kao što su alkili, alkenili, akrilati, hidroksidi ili epoksidi, a n je najčešće 8. Struktura POSS-a može se opisati kao anorganska rešetka, sastavljena od atoma silicija i kisika u omjeru 2:3, na čije su vrhove kovalentnim vezama vezane organske funkcionalne skupine (slika 7). Upravo zbog takve strukture svrstava se u skupinu anorgansko-organskih nanočestica.[17, 18]



Slika 7. Shematski prikaz molekulske strukture POSS-a[19]

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.[20]

Molekule POSS-a sadrže organske komponente što ih čini kompatibilnim sa mnogim polimerima. Polimeri kojima su dodane nanočestice POSS-a pokazuju bolju čvrstoću i krutost, manju zapaljivost, otpuštanje topline i viskoznost otopine ili taline polimera. Ta poboljšana svojstva omogućavaju širok raspon primjene tih nanokompozita, od izrade lijekova do polimernih elektrolita i termoplastičnih i termoizolacijskih polimera. Nanočestice POSS-a u maloj količini koriste se i za poboljšavanje svojstava nanokompozita koji sadrže veliki udio drugog punila jer imaju sposobnost stvaranja snažnih interakcija na površini s punilom te tako smanjuju privlačne sile između čestica punila, što rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima i boljim izgledom površine. Sinteza POSS-a je relativno jednostavna, pa je komercijalno dostupan i primjenjiv, a nehlapljivost i nepostojanje mirisa čine ga i ekološki prihvatljivim.

1.4.1. Priprema POSS nanokompozita

Dva su osnovna načina pripreme POSS nanokompozita: kemijsko vezanje na polimernu matricu 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.[13]

Ugradnja POSS-a kemijskim vezivanjem za polimernu makromolekulu (*in situ* polimerizacija) može utjecati na strukturu te poboljšati mehanička svojstva materijala[21], ali ovaj način dobivanja POSS nanokompozita uključuje složene postupke kemijske sinteze što za posljedicu ima povećanje cijene proizvoda, odnosno ograničava komercijalnu primjenu materijala. Ugradnja POSS nanočestica u polimer fizičkim miješanjem ovisi o kompatibilnosti POSS-a i polimera. Zbog funkcionalnih skupina na površini čestice POSS-a omogućeno je jednoliko dispergiranje čestica POSS-a u polimernoj matrici, dok s druge strane POSS s funkcionalnim skupinama koje nisu kompatibilne s polimernom matricom ne može postići jednako kvalitetnu dispergiranost. Takva nepravilna raspodjela dovodi do stvaranja dijela bogatijeg POSS-om i dijela u kojem prevladava polimer, što za krajnji rezultat ima svojstva lošija od željenih. Ugradnja POSS-a fizičkim miješanjem, primjerice u talini, je jednostavnije, brže i komercijalno isplativije.

Kako je primjena mnogih polimernih materijala ograničena zbog njihove toplinske stabilnosti, uvođenje nanočestica POSS-a može poboljšati toplinsku stabilnost polimernog materijala zbog krute strukture POSS rešetke. Ugradnja POSS-a u polimerne matrice može utjecati i na staklište te dielektrična svojstva materijala.

1.4.2. Primjena POSS nanokompozita

Polimerni nanokompoziti koji sadrže POSS imaju odlična fizička svojstva i mogućnost široke komercijalne primjene, ali je u ovom trenutku problem visoka cijena proizvodnje.[13] Takvi nanokompoziti primjenu danas nalaze primarno u području biomedicine te, u proizvodnji litij-ionskih baterija kao polimerni elektroliti.

U biomedicini, čestice POSS-a se koriste zasebno kao nanočestice, ali i u obliku nanokompozita zbog svoje netoksičnosti, biokompatibilnosti, citokompatibilnosti i sposobnosti da se lako ugrađuju u druge polimere. Primjenu nalaze u proizvodnji lijekova, u dentalnoj medicini te raznim uređajima iz područja inženjerstva i medicine.[20, 21] Kad je riječ o dijagnosticiranju tumora, karakteristike nanočestica POSS-a omogućuju kvalitativno i 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.[20]

U posljednje vrijeme napreduju istraživanje i razvoj litij-ionskih baterija (LIB). Ključna komponenta takvih baterija je elektrolit, no današnji elektroliti ne zadovoljavaju potrebe tržišta zbog elektrokemijskih svojstava te opasnosti od curenja i eksplodiranja. Kako bi se poboljšala elektrokemijska svojstva elektrolita, njihova toplinska i dimenzijska stabilnost te kako bi bili sigurniji za upotrebu, koriste se čvrsti polimerni elektroliti. PEO se koristi kao polimerna matrica jer se u amorfnoj fazi fleksibilni segmenti etilen-oksid (EO) 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. Istraživanja su pokazala da je vodljivost veća ukoliko se PEO koristi kao matrica u kopolimernom elektrolitu, a dodatak POSS-a poboljšava njegova svojstva. Unatoč krutoj strukturi i steričkim smetnjama između skupina POSS-a, POSS sve više privlači pažnju kao nanopunilo, jer zahvaljujući tim karakteristikama POSS poboljšava 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.[2]

Nova vrsta kapljevite membrane napravljena je kombiniranjem ionske kapljevine (IL, engl. *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.

1.5. Toplinska razgradnja polimera

Polimeri su podložni procesima razgradnje što negativno utječe na mehanička, toplinska, kemijska i električna svojstva, ali i na promjenu boje. Razgradnja je bilo koji proces koji dovodi do pogoršanja jednog ili više svojstava polimera, a dugotrajna razgradnja se naziva starenjem materijala.[1] Razgradnja polimera može biti izazvana toplinskim djelovanjem, kemijskim agensima, mehaničkim i biološkim djelovanjem te zračenjem, a najčešće se radi o kombinaciji navedenih faktora.[2] Sposobnost materijala da zadrži određena svojstva kroz određeni vremenski period izloženosti navedenim utjecajima naziva se stabilnost. Na stabilnost prvenstveno utječe jakost kemijskih veza, odnosno energija kemijskih veza. Na tijek procesa razgradnje utječu kemijski sastav, molekulska masa, konfiguracija i konformacija, granatost, umreženost, kristaličnost te ostaci iz procesa polimerizacije.

S obzirom na razgradne produkte, reakcije toplinske razgradnje dijele se na reakcije depolimerizacije, statističko pucanje primarnih kemijskih veza te eliminaciju funkcionalnih skupina. Toplinska razgradnja se može usporiti ili spriječiti dodacima koji se nazivaju toplinskim stabilizatorima. Toplinska razgradnja polimera odvija se u lančanom reakcijom u tri stupnja. U prvom stupnju reakcije, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, a reakcijom propagacije dolazi do pucanja primarnih veza uz smanjenje molekulske mase. Zadnja reakcija je reakcija terminacije kod koje dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera. Toplinska razgradnja polimernih materijala istražuje se dinamičkom i izotermnom termogravimetrijom.[15] Reakcije toplinske razgradnje polimera, s obzirom na nastale proizvode, mogu se podijeliti u tri skupine. Prvoj skupini pripadaju reakcije u kojima se temeljni polimerni lanci razgrađuju uz gotovo potpunu eliminaciju monomernih jedinica. Ta se reakcija zato i naziva reakcijom depolimerizacije, a zapravo je obrnut proces od reakcije polimerizacije. Druga vrsta reakcija toplinske razgradnje je određeno statističko pucanje primarnih veza, a treća vrsta reakcija zbiva se u polimerima s funkcionalnim skupinama gdje zagrijavanjem dolazi do njihove eliminacije.[1]

1.5.1. Toplinska razgradnja PEO-a

PEO pripada skupini polietera jer u strukturi sadrži atom kisika koji ga čini toplinski nestabilnim te mu omogućava stvaranje vodikove veze i miješanje s drugim polimerima. Podložan je i utjecaju kisika i zraka, pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje. Velik utjecaj na brzinu razgradnje ima i molekulska masa, pa se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.

Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u rasponu temperatura od 300 do 400°C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulni produkti razgradnje: etanol, metanol, alkeni, eteri, formaldehid, etilen-oksid, voda, CO i CO_2.[22]

1.5.2. Toplinska razgradnja POSS-a

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. Prisustvo alkilnih skupina u strukturi POSS-a povećava topljivost, ali pogoršava toplinska svojstva nanokompozita, dok prisutnost aromatskih skupina djeluje suprotno, odnosno, povećava toplinsku stabilnost i smanjuje topljivost i kompatibilnost. Spojevi koji u strukturi sadrže POSS pokazuju visoku toplinsku stabilnost, što ih čini pogodnima za upotrebu u oštrijim uvjetima. Pri povišenoj temperaturi, POSS najprije sublimira i na taj način gubi neznatan dio početne mase, a kasnije, pri višim temperaturama, dolazi do konkretnijeg gubitka mase, odnosno do toplinske razgradnje POSS-a.[18]

1.6. 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. Za vrijeme mjerenja temperatura uzorka se obično povećava linearno s vremenom, a dijagram promjene mase s vremenom naziva se termogram.[23]

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

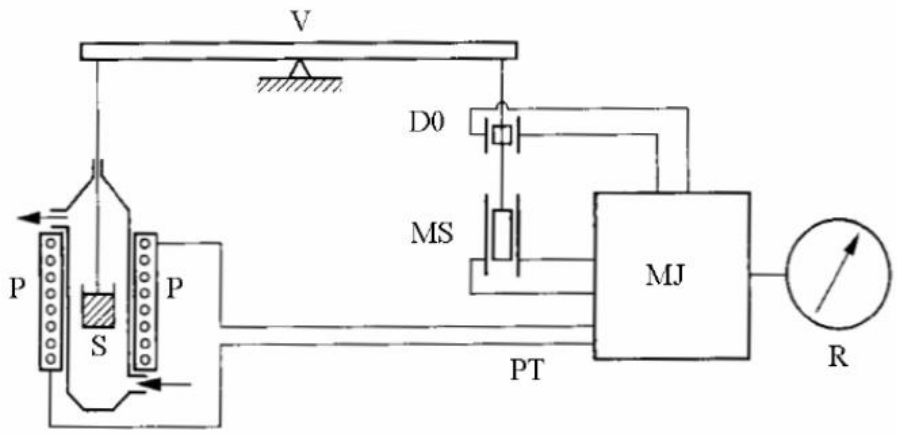
Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka ($T°$) pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja (β). Kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature pri kojima uzorak izgubi 1 ili 5%

početne mase. Drugi način definiranja toplinske postojanosti uključuje izračunavanje kinetičkih parametara: energije aktivacije, kinetičkog modela, predeksponencijalnog faktora i konstante brzine reakcije procesa razgradnje.[24]

Metode proračuna ovih veličina dijele se u dvije grupe: diferencijalne i integralne. Termogravimetrija se, osim za proučavanje razgradnje, može primijeniti i na pojave adsorpcije i 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.[24] Termogravimetrija se, međutim, ne može koristiti za kvantitativno predviđanje vremena trajanja materijala izloženog djelovanju visokih temperatura.

Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja prikazana je na slici 8.[3]

.



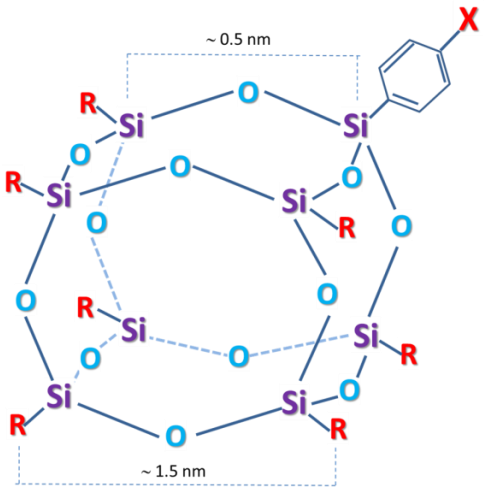
Slika 8. Shema TG instrumenta: V-vaga, S-uzorak, P-peć, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, D_0-detektor nulte točke, PT-programiranje temperature, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

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

- Polimer: poli(etilen-oksid) (PEO) prosječne molekulske mase 300 000, proizvođača Dow Chemical, USA
- Nanopunilo: monosupstituirani fenil hepta izobutil poliedarski oligomerni silseskvioksani (f,hib-POSS) sintetiziran u Zavodu za građevinarstvo i arhitekturu Sveučilišta u Kataniji, Italija.



Slika 9. Struktura fenil hepta izobutil poliedarskih oligomernih silseskvioksana

Tablica 1: Supstituenti

POSS	Supstituent	Naziv
1	X = H	Fenil hib-POSS
2	X = CH_3	4-Metil hib-POSS
3	X = OCH_3	4-Metoksi hib-POSS
4	X = F	4-Fluoro hib-POSS
5	X = Cl	4-Kloro hib-POSS

R = - CH_2-CH-$(CH_3)_2$

2.2. Priprema uzoraka PEO/f,hib-POSS nanokompozita

Odvagano je 200 mg PEO-a i 10 mg (5%) f,hib-POSS-a u obliku praha. Prahovi su homogenizirani u ahatnom tarioniku po 5 minuta. Svaki uzorak je prešan 1 minutu u hidrauličkoj preši pod tlakom 50 N mm^{-2}. Isprešane pastile su stavljene na zasebna satna stakalca te taljene u sušioniku tijekom 8 sati pri temperaturi 90 °C.

2.3. Metoda rada i aparatura

2.3.1. Termogravimetrija

Toplinska razgradnja polimernih nanokompozita PEO/f.hib-POSS provedena je pomoću aparature za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) koja je prikazana na slici 10. Radni uvjeti snimanja TG krivulja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

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



Slika 10. Termogravimetar Perkin-Elmer Pyris 1

Postupak mjerenja:

1. Uključiti računalo, otvoriti dovod inertnog plina (dušik), 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 10 ± 0.5 mg (*Sample Weight*).

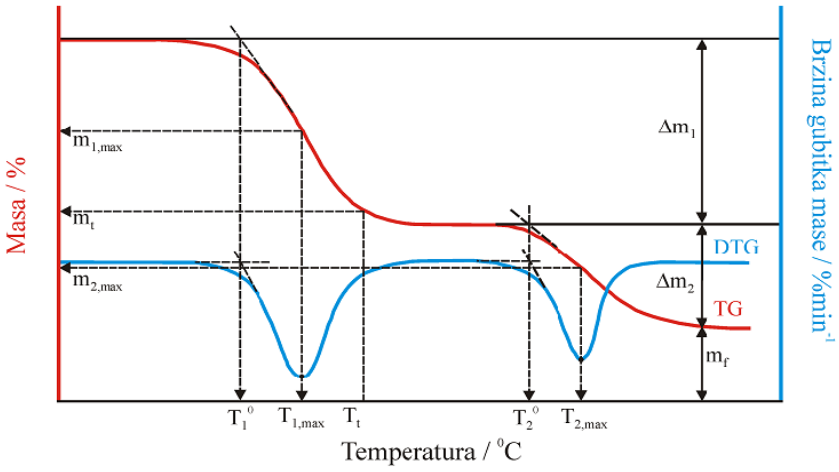
5. Postaviti peć u radni položaj (*Raise Furance*).

6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje uzorka.

7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (*Data Analysis*) i analizirati krivulju

Rezultat dinamičke termogravimetrijske razgradnje je termogravimetrijska krivulja (slika 11, 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 11, plava krivulja) koja predstavlja ovisnost brzine gubitka mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.



Slika 11: Određivanje značajki TG i DTG krivulja[6]

Iz TG/DTG krivulja na slici mogu se odrediti sljedeće značajke:

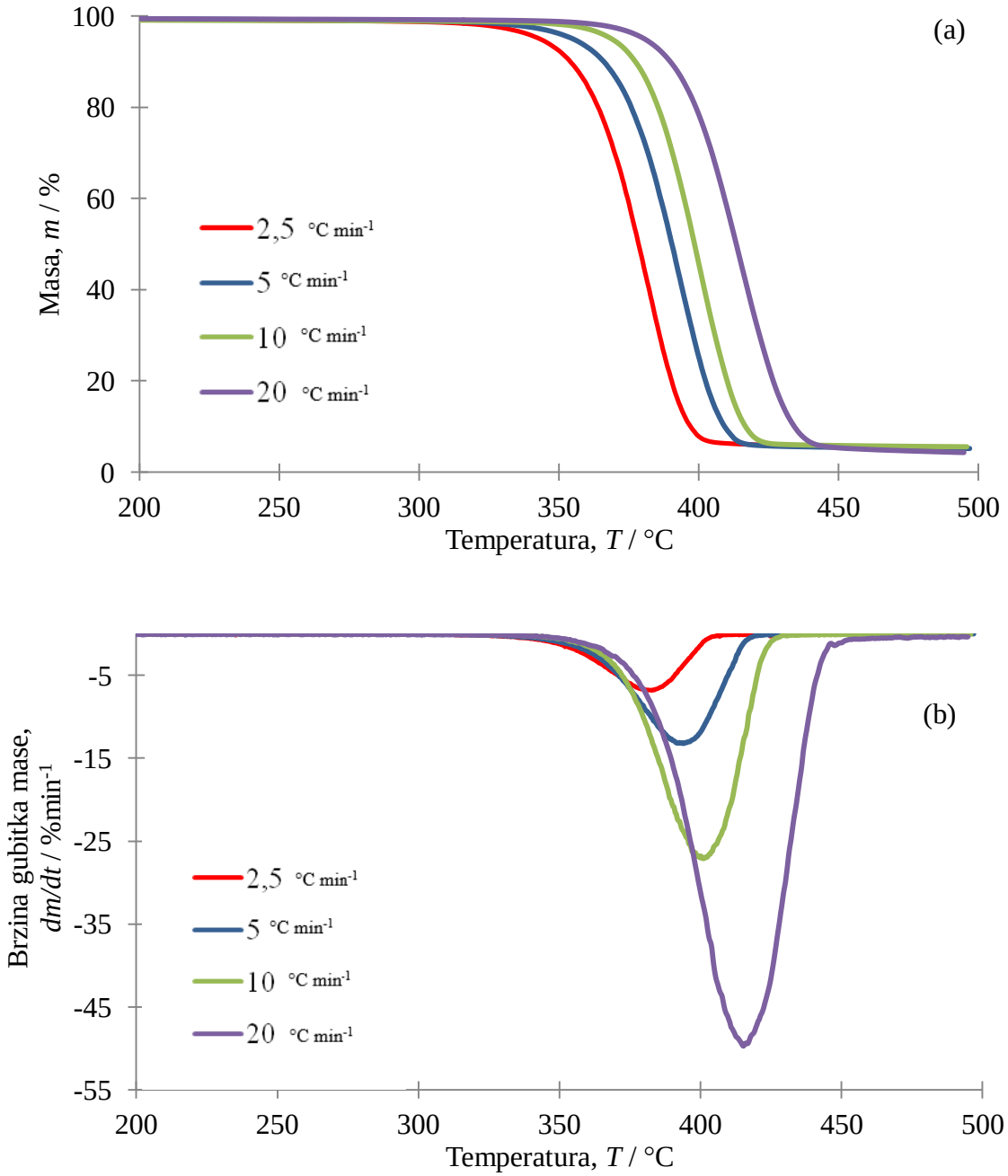
- temperatura početka razgradnje uzorka (T_{onset} /°C), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$ /°C)
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max} /°C), odgovara maksimumu DTG krivulje
- maksimalna brzina razgradnje (R_{max} /% min^{-1})
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju (Δm/%)
- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje (m_f /%)

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.

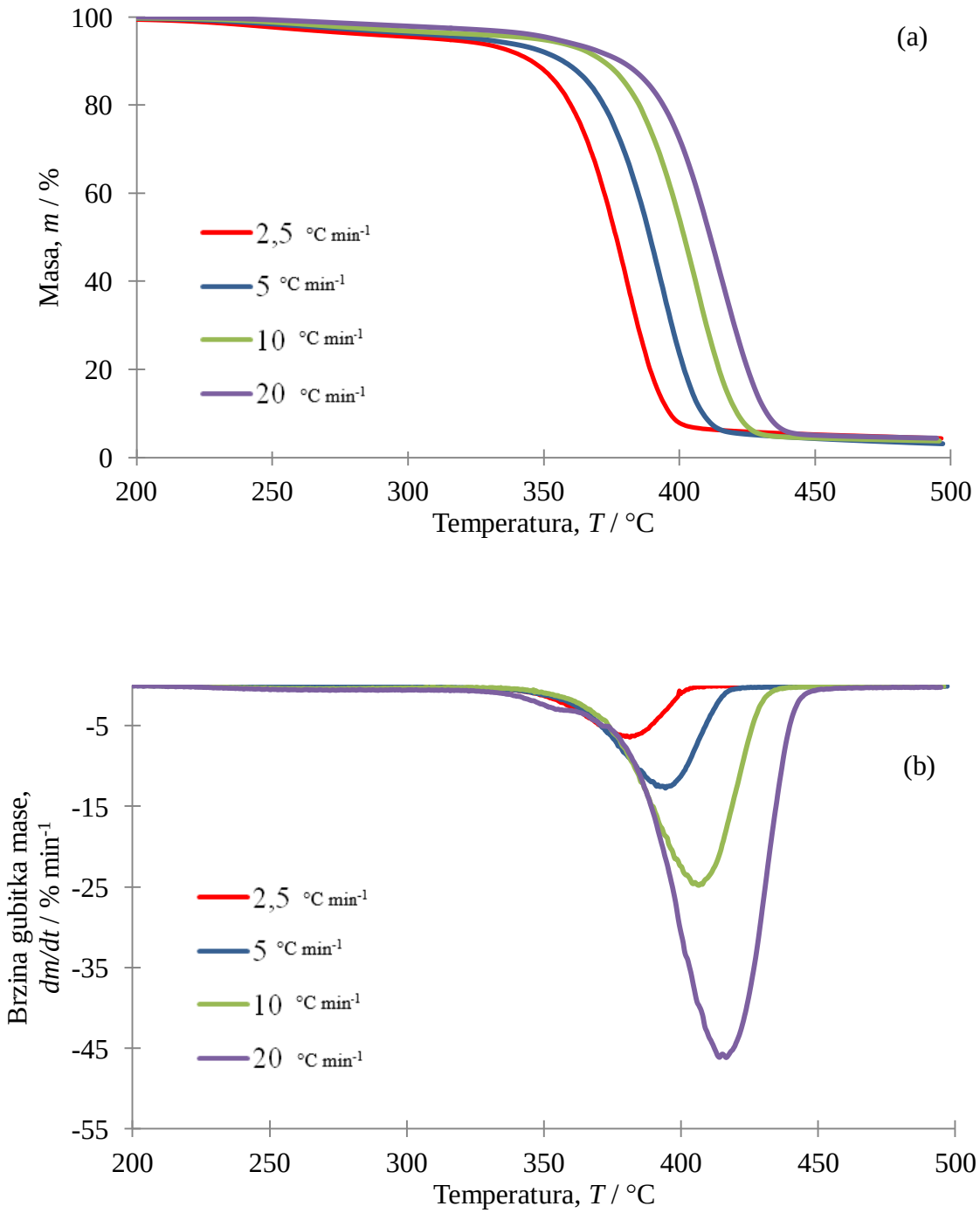
3. REZULTATI

3.1. Dinamička termogravimetrijska analiza

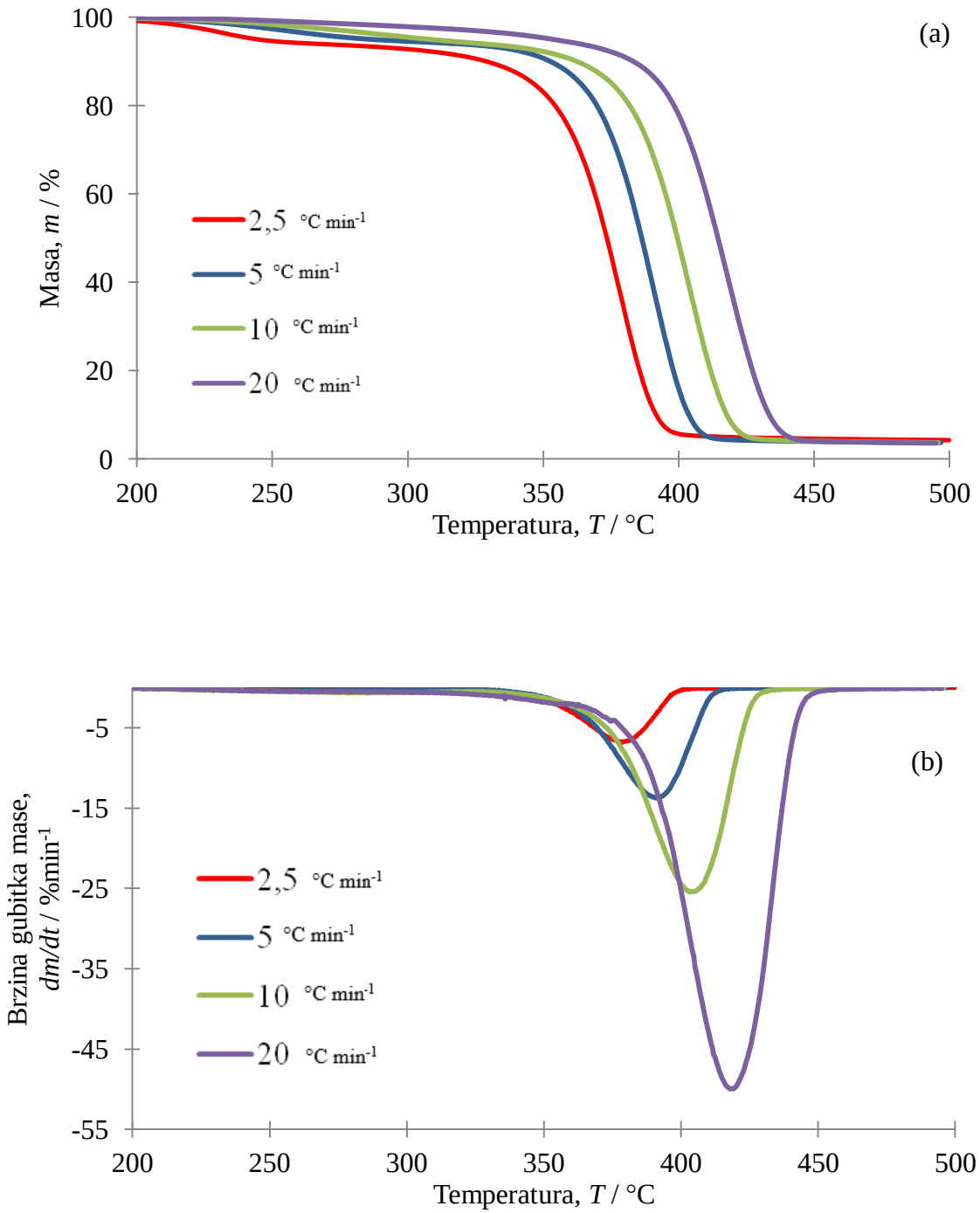
TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS nanokompozita snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °C/min) prikazane su na slikama 12-17.



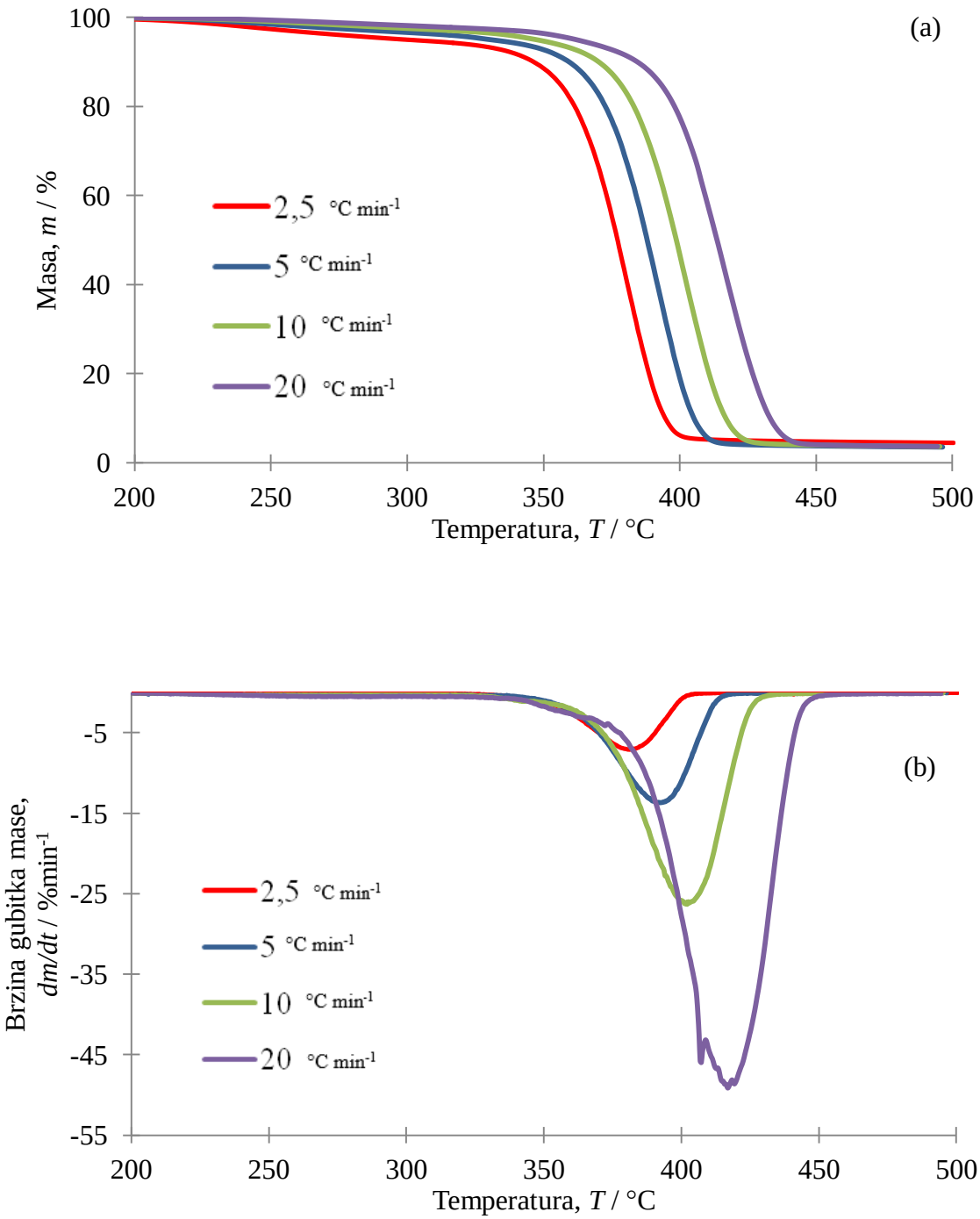
Slika 12. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje čistog PEO



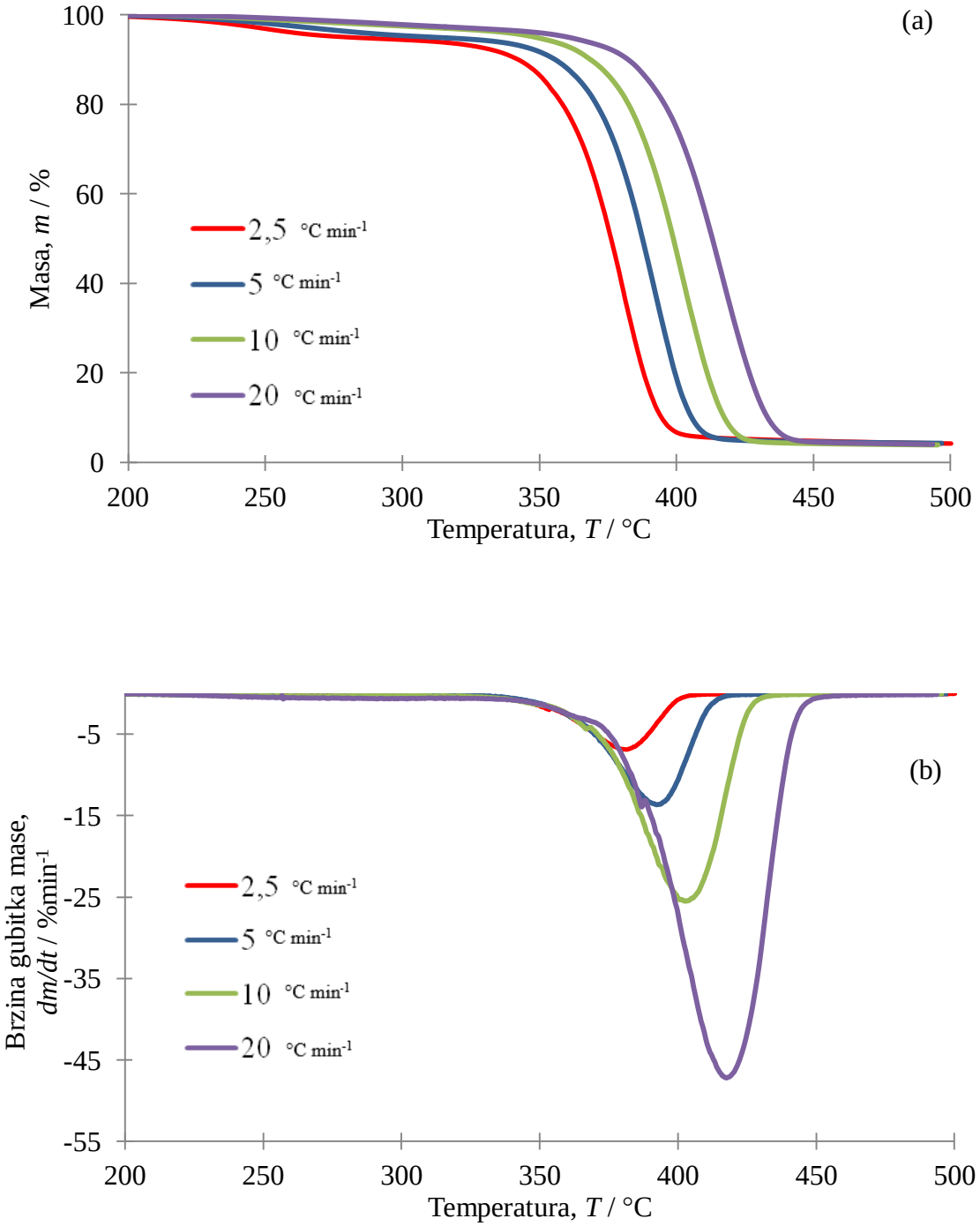
Slika 13. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS1 nanokompozita



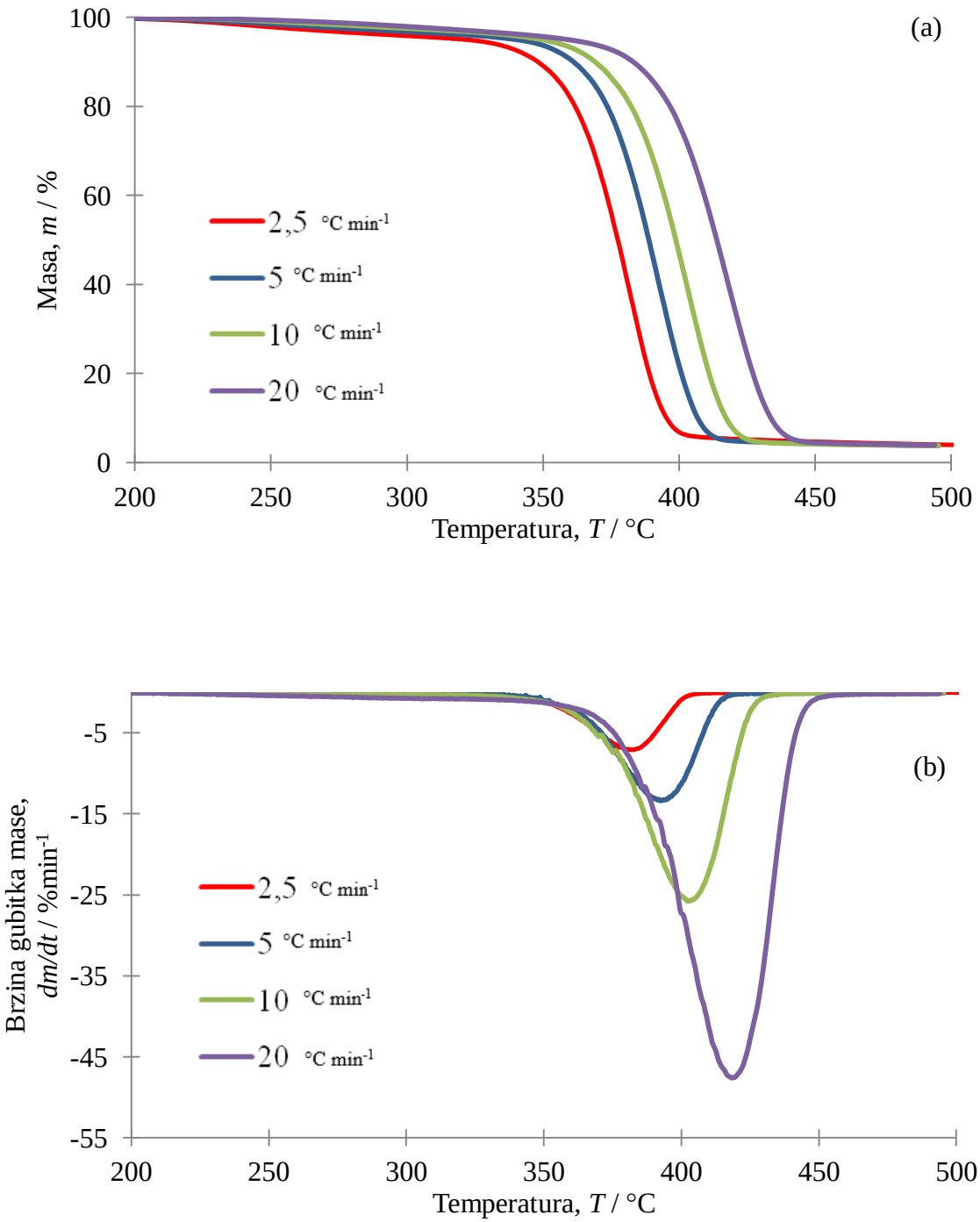
Slika 14. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS2 nanokompozita



Slika 15. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS3 nanokompozita



Slika 16. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS4 nanokompozita



Slika 17. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PEO/f,hib-POSS5 nanokompozita

U tablicama 3-8 prikazane su značajke krivulja za svaki pojedini uzorak. Prvi stupanj razgradnje nanokompozita označen je sa *.

Tablica 3: Značajke TG i DTG krivulja za čisti PEO pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	266	288	247	336
$T_{5\%}$/ ^{o}C	343	355	369	380
T^{*}_{onset}/ ^{o}C	-	-	-	-
T^{*}_{max}/ ^{o}C	-	-	-	-
R^{*}_{max}	-	-	-	-
Δm^{*}/ %	-	-	-	-
T_{onset}/ ^{o}C	358	370	380	392
T_{max}/ ^{o}C	382	393	401	415
R_{max}/% min^{-1}	6,8	13,1	27,1	49,7
Δm/ %	95,1	94,9	94,4	95,7
m_f / ^{o}C min^{-1}	4,9	5,1	5,6	4,3

Tablica 4: Značajke TG i DTG krivulja za PEO/f,hib-POSS1 nanokompozit pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO/f,hib-POSS1				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	218	235	246	262
$T_{5\%}$/ ^{o}C	311	327	348	354
T^{*}_{onset}/ ^{o}C	213	213	224	219
T^{*}_{max}/ ^{o}C	245	247	256	252
R^{*}_{max}	0,1	0,2	0,4	0,05
Δm^{*}/ %	4,4	3,9	3,9	2,4
T_{onset}/ ^{o}C	358	370	382	391
T_{max}/ ^{o}C	381	394	406	415
R_{max}/% min^{-1}	6,4	12,5	24,7	45,9
Δm/ %	91,2	92,9	92,4	93,3
$m_{f/}$ %	4,3	3,1	3,7	4,3

Tablica 5: Značajke TG i DTG krivulja za PEO/f,hib-POSS2 nanokompozit pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO/f,hib-POSS2				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	203	224	234	260
$T_{5\%}$/ ^{o}C	244	285	308	354
T^*_{onset}/ ^{o}C	204	220	223	209
T^*_{max}/ ^{o}C	232	250	274	242
R^*_{max}	0,3	0,4	0,6	0,4
Δm^*/ %	6,4	5,6	5,8	2
T_{onset}/ ^{o}C	366	371	382	396
T_{max}/ ^{o}C	379	391	404	419
R_{max}/% min^{-1}	6,9	13,8	25,4	50
Δm/ %	89,3	94,4	90,5	94,5
$m_{f/}$ %	4,3	3,6	3,7	3,6

Tablica 6: Značajke TG i DTG krivulja za PEO/f,hib-POSS3 nanokompozit pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO/f,hib-POSS3				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	219	237	251	267
$T_{5\%}$/ ^{o}C	300	331	347	362
T^*_{onset}/ ^{o}C	205	208	222	217
T^*_{max}/ ^{o}C	247	241	261	248
R^*_{max}	0,2	0,2	0,3	0,4
Δm^*/ %	5,1	3,3	2,8	2,2
T_{onset}/ ^{o}C	361	370	380	394
T_{max}/ ^{o}C	381	392	402	417
R_{max}/% min^{-1}	7,1	13,7	26,1	49
Δm/ %	90,4	96,7	93,6	94,2
$m_{f/}$ %	4,5	3,5	3,6	3,6

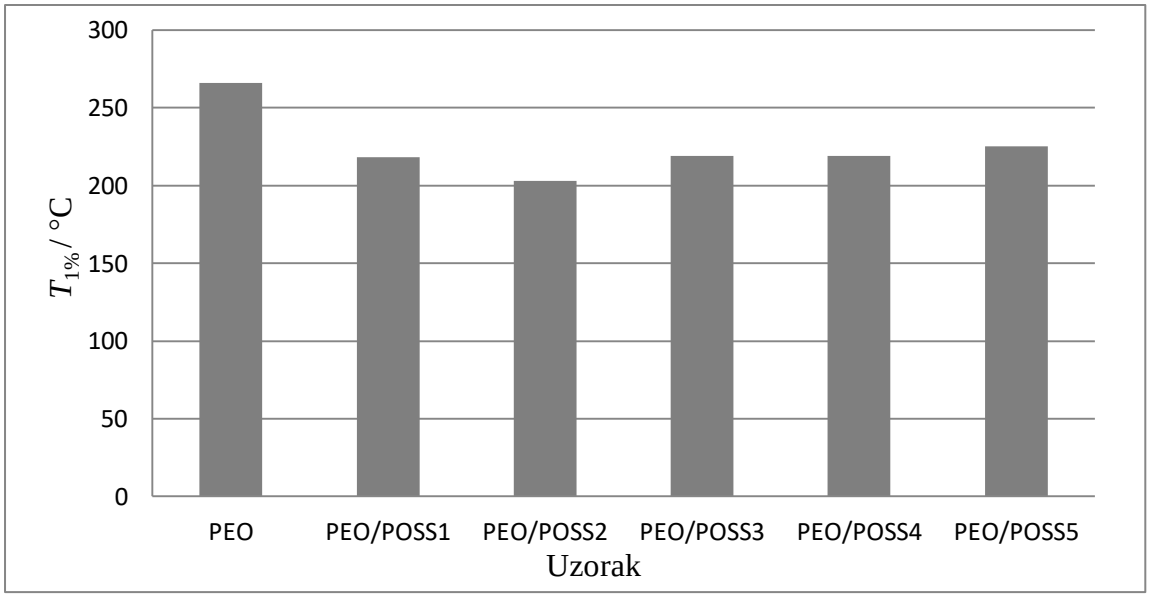
Tablica 7: Značajke TG i DTG krivulja za PEO/f,hib-POSS4 nanokompozit pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO/f,hib-POSS4				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	219	232	251	262
$T_{5\%}$/ ^{o}C	280	311	348	361
T^*_{onset}/ ^{o}C	213	220	217	220
T^*_{max}/ ^{o}C	247	260	251	244
R^*_{max}	0,2	0,3	0,3	0,5
Δm^*/ %	5,6	5,1	3,2	2,8
T_{onset}/ ^{o}C	359	370	380	393
T_{max}/ ^{o}C	381	392	403	417
R_{max}/% min^{-1}	6,9	13,7	25,5	47,2
Δm/ %	90,4	90,6	92,9	93,2
$m_{f/}$ %	4,2	4,3	3,9	4

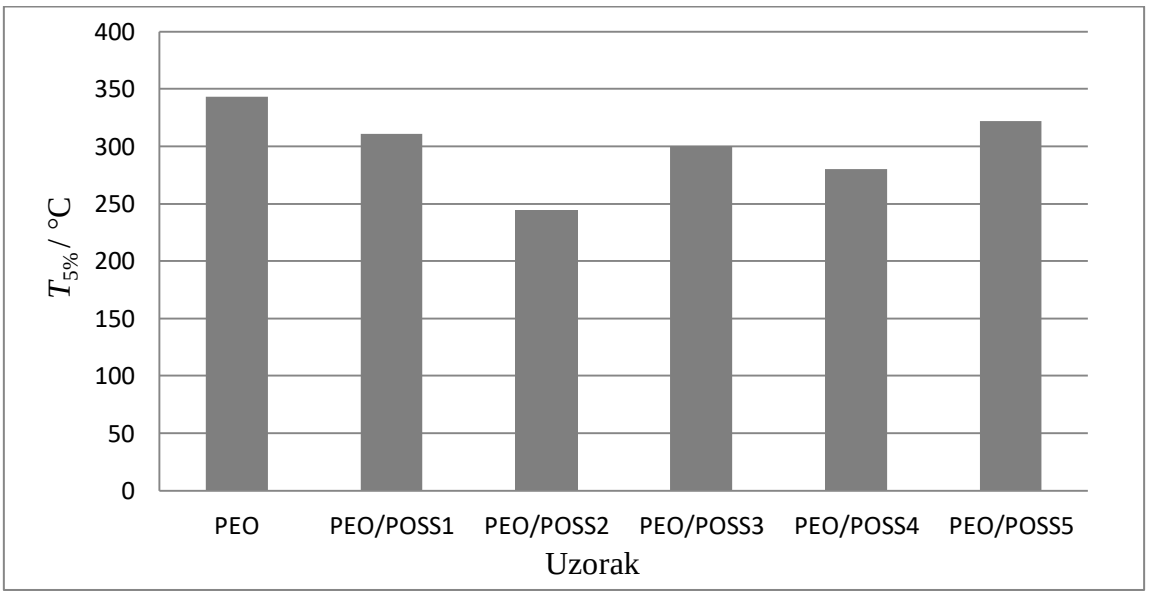
Tablica 8: Značajke TG i DTG krivulja za PEO/f,hib-POSS5 nanokompozit pri sve četiri brzine zagrijavanja

PEO/f,hib-POSS5				
β/ ^{o}C min^{-1}	2,5	5	10	20
$T_{1\%}$/ ^{o}C	225	231	252	267
$T_{5\%}$/ ^{o}C	322	340	249	359
T^*_{onset}/ ^{o}C	199	209	218	219
T^*_{max}/ ^{o}C	234	249	248	244
R^*_{max}	0,1	0,2	0,3	0,4
Δm^*/ %	3,9	3,4	2,8	2,8
T_{onset}/ ^{o}C	395	371	379	394
T_{max}/ ^{o}C	382	393	402	419
R_{max}/% min^{-1}	7,1	13,4	35,7	47,7
Δm/ %	92,1	92,8	97,2	93,3
$m_{f/}$ %	3,9	3,7	3,7	3,9

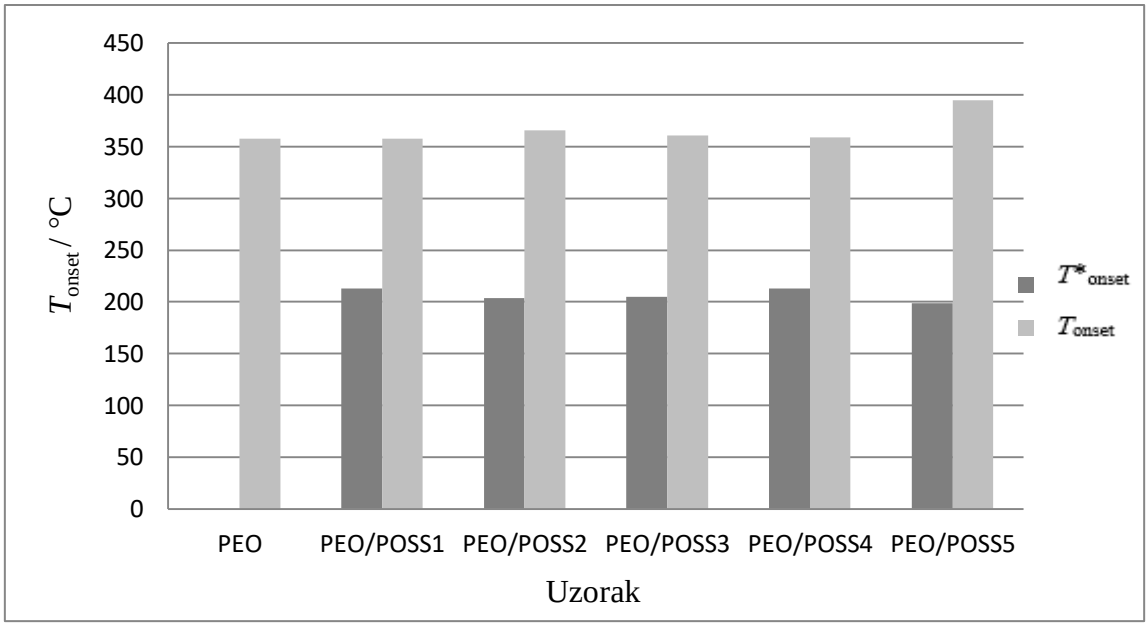
Na slikama 18-24 grafički su prikazane karakteristične značajke za svaki pojedini uzorak pri brzini zagrijavanja 2.5°C min^{-1}.



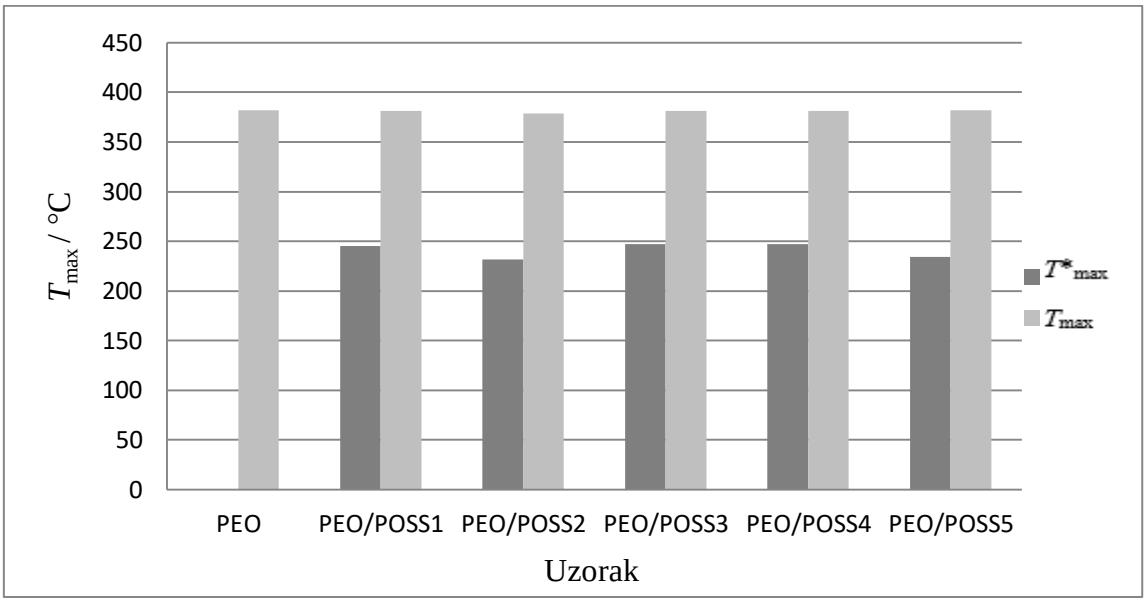
Slika 18. Temperatura pri kojoj uzorak gubi 1% početne mase za sve uzorke



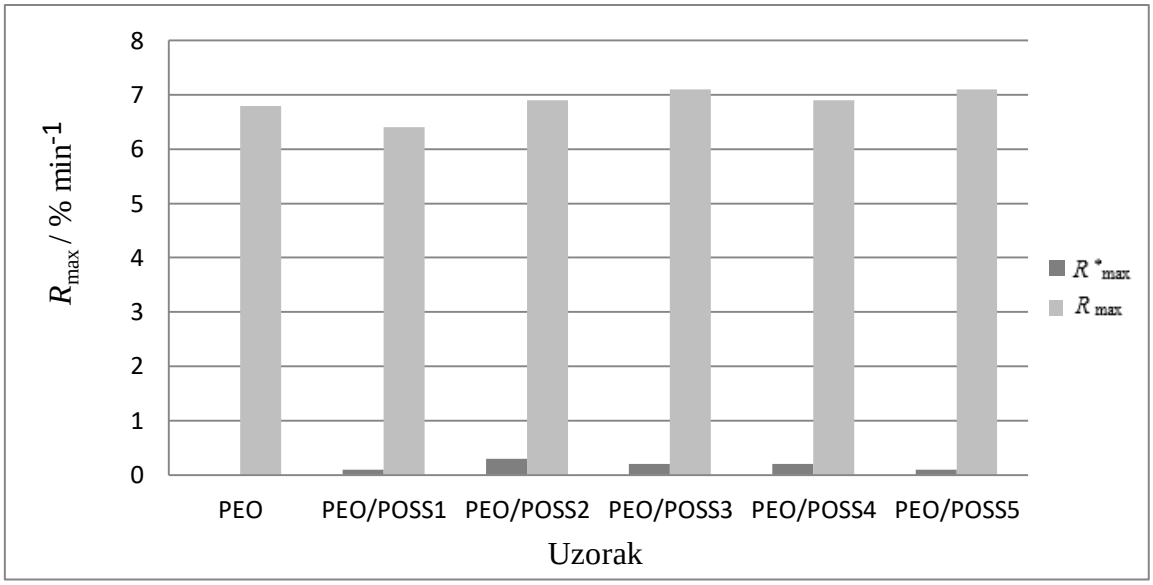
Slika 19. Temperatura pri kojoj uzorak gubi 5% početne mase za sve uzorke



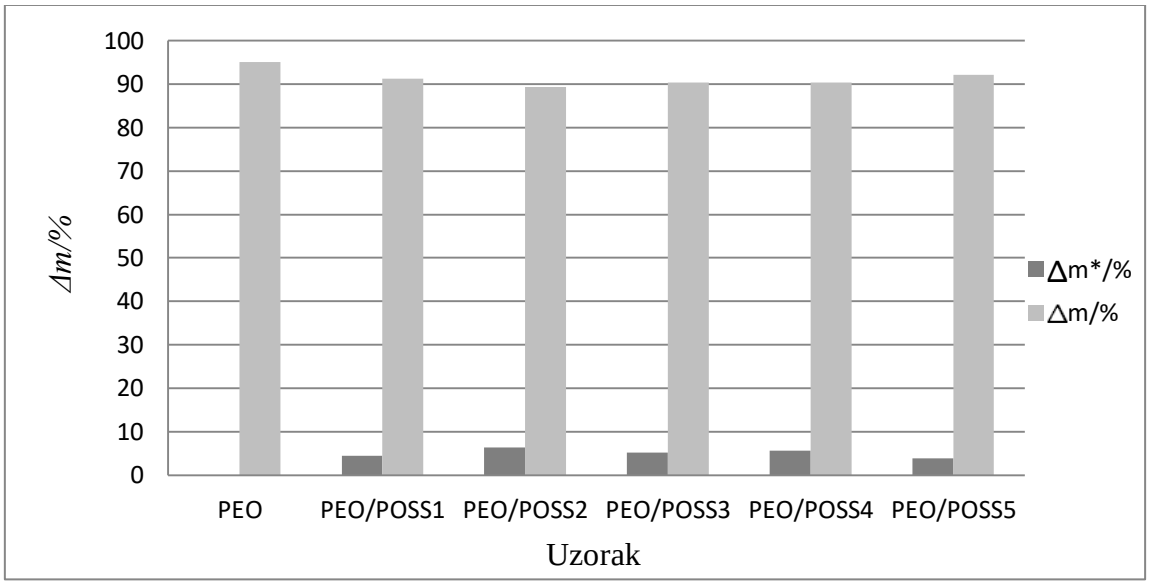
Slika 20. Temperatura početka razgradnje za sve uzorke u oba razgradna stupnja (T^*_{onset} i T_{onset})



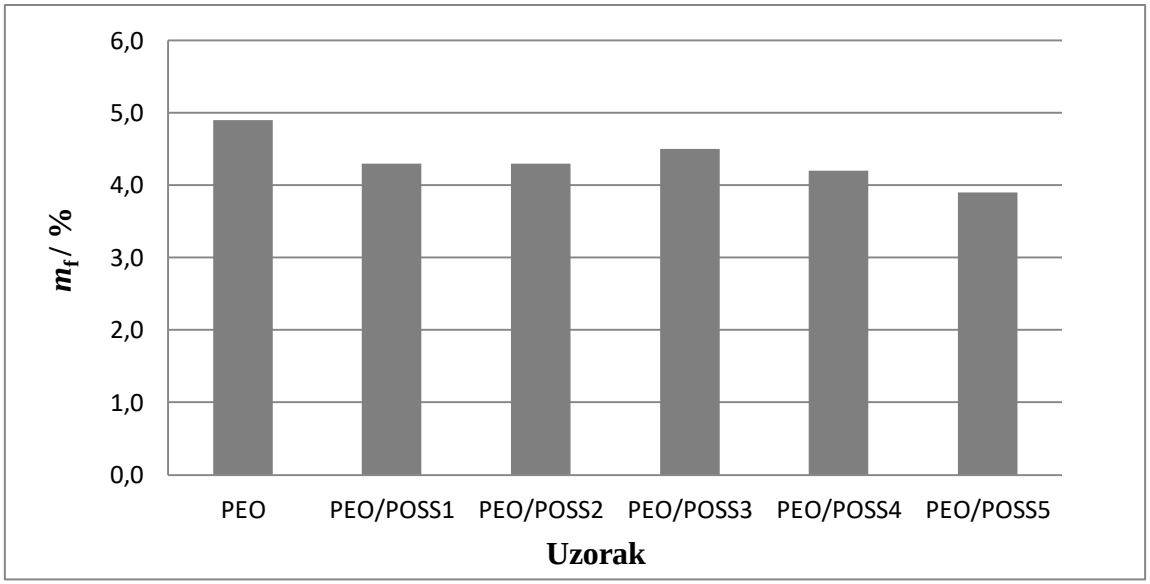
Slika 21. Temperatura pri najvećoj brzini razgradnje za sve uzorke u oba razgradna stupnja (T^*_{max} i T_{max})



Slika 22. Maksimalna brzina razgradnje za sve uzorke u oba razgradna stupnja (R^*_{max} i R_{max})



Slika 23. Gubitak mase za sve uzorke u oba razgradna stupnja (Δm^* i Δm)



Slika 24. Ostatna masa za sve uzorke

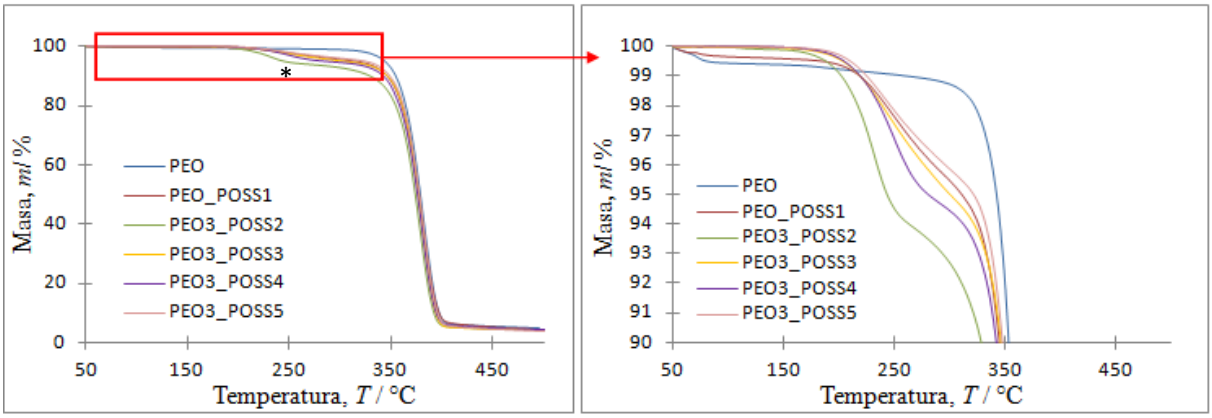
4. RASPRAVA

U ovom radu istraživana je toplinska razgradnja PEO/f,hib-POSS nanokompozita, odnosno utjecaj dodatka 5 % nanopunila na toplinsku razgradnju PEO-a, termogravimetrijskom metodom u dinamičkim uvjetima pri četiri različite brzine zagrijavanja. Istražen je utjecaj pet monosupstituiranih fenil hepta izobutil oligomernih poliedarskih silseskvioksana: fenil hib-POSS (POSS 1), 4-metil hib-POSS (POSS 2), 4-metoksi hib-POSS (POSS 3), 4-fluoro hib-POSS (POSS 4) i 4-kloro hib-POSS (POSS 5). Struktura navedenih POSS nanopunila prikazana je u tablici 1.

Rezultat termogravimetrijske analize PEO/f,hib-POSS nanokompozita, pri različitim brzinama zagrijavanja, jesu TG krivulje koje predstavljaju gubitak mase uzorka u ovisnosti o temperaturi prikazane na slikama 12a-17a. Na slikama 12b-17b su izvedene diferencijalne TG krivulje (DTG) koje predstavljaju brzinu promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Iz TG i DTG krivulja vidljivo je da se povećanjem brzine zagrijavanja krivulje pomiču prema višim temperaturama. Također je vidljivo da se svi uzorci potpuno razgrade u istraživanom temperaturnom području od 50-500 ^{o}C.

Oblik TG i DTG krivulja razgradnje čistog PEO-a, prikazanih na slikama 12a i 12b, pokazuje da se PEO u temperaturnom području od 330 do 450 ^{o}C razgrađuje u jednom razgradnom stupnju. Toplinska razgradnja PEO-a odvija se mehanizmom statističkog cijepanja lanca pri čemu nastaju niskomolekulni spojevi, uglavnom α-peroksidi i esteri mravlje kiseline.[22]

Na krivuljama uzoraka koji sadrže nanopunilo (slike 13-17) vidljiv je pored osnovnog još jedan, slabo izraženi, razgradni stupanj u temperaturnom području 200-250 ^{o}C, pri čemu uzorak izgubi 2-6 % početne mase, ovisno o brzini zagrijavanja. Drugi razgradni stupanj nanokompozita odvija se u istom temperaturnom području kao i razgradnja čistog PEO-a. Na slici 25 uspoređene su TG i DTG krivulje svih istraživanih uzoraka snimljenih pri najmanjoj brzini zagrijavanja, a prvi razgradni stupanja nanokompozita označen je *. Prema podatcima dostupnim u literaturi, čisti prahovi f,hib-POSS-a, i to fenil hib-POSS, 4-metil hib-POSS, 4-metoksi hib-POSS i 4-fluoro hib-POSS razgrađuju se u inertnoj atmosferi u temperaturnom području 200 – 400 ^{o}C, pri čemu se razgradi približno 98 % početne mase uzorka.[18] Stoga se ovaj početni gubitak mase može pripisati razgradnji nanopunila. Za 4-kloro hib-POSS literaturni podatci nisu bili dostupni.



Slika 25. TG krivulje PEO/f,hib-POSS nanokompozita pri brzini zagrijavanja 2,5 ^{o}C min^{-1}

Iz TG i DTG krivulja očitane su značajke razgradnog procesa. Prikazane su u tablicama 3 – 8 za sve brzine zagrijavanja, a na slikama 18 -24 grafički su uspoređene za sve uzorke pri brzini zagrijavanja 2,5 ^{o}C min^{-1}. Povećanjem brzine zagrijavanja sve se temperaturne značajke pomiču ka višim vrijednostima, a također se povećava i brzina razgradnje. Toplinska stabilnost polimera često se uspoređuje temeljem vrijednosti temperature pri kojoj uzorak izgubi 1 % ili 5 % početne mase, $T_{1\%}$, odnosno $T_{5\%}$ (slika 18 i 19). Čisti PEO izgubi 1 % mase pri temperaturi 266 ^{o}C, a 5 % pri temperaturi 343 ^{o}C. Dodatkom nanopunila ove se vrijednosti snižavaju i najniže su za uzorak koji sadrži 4-metil hib-POSS (POSS 2) i iznose 203 i 244 ^{o}C. Najviše vrijednosti ovih temperatura ima uzorak modificiran 4-kloro hib-POSS-om (POSS 5).

Toplinska stabilnost također se može izraziti kao temperatura početka razgradnje T_{onset} koja se određuje kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje (slika 20). Prema ovom kriteriju dodatak nanopunila nema znatan utjecaj na početak razgradnje PEO-a. Izuzetak je PEO/POSS 5 (4-kloro hib-POSS) za kojeg je ova vrijednost za 37 stupnjeva viša u odnosu na PEO. Vrsta nanopunila ne utječe na T^*_{onset} nanokompozita koja se odnosi se na razgradni stupanj u temperaturnom području 200 – 250 ^{o}C. Postoji mišljenje da su $T_{1\%}$, odnosno $T_{5\%}$, pouzdaniji kriteriji za procjenu toplinske stabilnosti u odnosu na T_{onset} koja ovisi o nagibu silaznog dijela DTG krivulje.

Temperatura pri kojoj je brzina razgradnje najveća, T^*_{max} i T_{max} približno je ista za sve istraživane uzorke (slika 21) isto kao i maksimalna brzina razgradnje (slika 22). Dodatak i vrsta nanopunila također nemaju znatnog utjecaja na ostatnu masu koja iznosi od 3,9 do 4,9 % (slika 23).

5. ZAKLJUČAK

Dinamičkom termogravimetrijskom analizom u inertnoj atmosferi nađeno je da se poli(etilen-oksid) razgrađuje u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 330 do 450 ^{o}C.

Nanokompoziti poli(etilen-oksida) modificiranog s 5 % monosupstituiranih fenil hepta izobutil oligomernih poliedarskih silseskvioksana razgrađuju se kroz dva razgradna stupnja. Prvi razgradni stupanj odvija se u temperaturnom području 200 – 250 ^{o}C, pri čemu uzorak izgubi samo 2 – 6 % početne mase, ovisno o brzini zagrijavanja. Drugi razgradni stupanj nanokompozita odvija se u istom temperaturnom području kao i razgradnja čistog PEO-a.

Iz značajki TG i DTG krivulja može se zaključiti da dodatak nanopunila ne utječe na toplinsku razgradnju poli(etilen-oksida) pri temperaturama važnim za preradu i primjenu, do 200 ^{o}C. Iznad ove temperature dodatak f,hib-POSS nanočestica negativno utječe na toplinsku stabilnost poli(etilen-oksida). Najveći utjecaj pokazao je 4-metil hib-POSS (POSS 2), dok 4-kloro hib-POSS (POSS 5) najmanje utječe na toplinsku stabilnost istraživanih nanokompozita.

6. LITERATURA

1. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 1-9, 455.
2. *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
3. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 1, 79, 157-160.
4. *N. Stipanelov Vrandečić*, Tehnološki procesi organske industrije, nastavni materijali_PPT, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 63-68
5. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2018., str. 13, 17.
6. *N. S. Vrandečić*, Karakterizacija polimera, PPT nastavni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017, str. 6.
7. *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
8. *S. Lučić Blagojević*, Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
9. *I. Blanco*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)s in Medicine, *Journal of Nanomedicine* (2018) **1** (1) 1002-1004.
10. *M. Ivanković,* Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007), 156- 167
11. *S. Kurajica, S. L. Blagojević, Nenad Bolf*, Uvod u nanotehnologiju, Vol 1, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., str. 411-419, 419-452
12. *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
13. *M. M. Crowley et al.*, Stability of poly(ethylene oxide) in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, Biomaterials **23** (2002) 4241 – 4248

14. *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
15. *M. Jakić,* Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorska disertacija, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014., 20-21
16. *M. Jakić, N. Stipanelov Vrandečić, M. Erceg*, The influence of poly(ethylene glycol) on thermal properties of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, J. Therm. Anal. Calorim.1 (2016) 1-12.
17. *E. Ayandele* et al., Polyhedral Oligomeric Silsesquixane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials 2 (2012), 445-475.
18. *I. Blanco, L. Abate, F. A. Bottino, P. Bottino*, Hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (hib-POSS), A thermal degradation study, 108:807-815, 2011., 807-810. doi 10.1007/s10973-011-2050-3
19. URL: https://www.reade.com/products/poss-polyhedral-oligomeric-silsesquioxane-molecules (1.9.2019.)
20. *E. Ayandele, B. Sarkar, P. Alexandridis*, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) - Containing Polymer Nanocomposites, Nanomaterials **2** (2012), 445-475. doi 20.3390/nano2040445
21. *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
22. *K. Pielichowski, K. Flejtuch*, Non-oxidative thermal degradation of poly(ethylene oxide): kinetic and thermoanalytical study, J. Anal. Appl. Pyrolysis **73** (2005), 131 – 138
23. *L. Kukoč Modun,* Instrumentne metode analize, 5. Dio, nastavni materijali PPT, Kemijsko – tehnološki fakultet, Split, 2019., 1-8
24. *M. Erceg,* Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu, 2015., str. 83-93.