Priprema i karakterizacija poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita

Defterdarović, Haris

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:167:676480

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

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

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLI(ETILEN-OKSID)/FENIL HEPTA IZOBUTIL POLIHEDRALNI OLIGOMERNI SILSESKVIOKSAN (PEO/fenil hib-POSS) NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

HARIS DEFTERDAROVIĆ

Matični broj: 194

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLI(ETILEN-OKSID)/FENIL HEPTA IZOBUTIL POLIHEDRALNI OLIGOMERNI SILSESKVIOKSAN (PEO/fenil hib-POSS) NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

HARIS DEFTERDAROVIĆ

Matični broj: 194

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION MATERIALS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE)/PHENYL HEPTA ISOBUTYL POLYHEDRAL SILSESQUIOXANE (PEO/phenyl hib-POSS) NANOCOMPOSITE

DIPLOMA THESIS

HARIS DEFTERDAROVIĆ

Parent number: 194

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

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLI(ETILEN-OKSIDA)/FENIL HEPTA IZOBUTIL POLIHEDRALNI OLIGOMERNI SILSESKVIOKSAN (PEO/fenil hib-POSS) NANOKOMPOZITA

Haris Defterdarović, 194

Sažetak: Nanokompoziti su novi materijali u kojima punilo nanometarskih dimenzija pridonosi novim, poboljšanim svojstvima polimerne matrice. U ovome radu ispitana je priprava nanokompozita poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (**PEO/fenil hib-POSS**) miješanjem polimerne matrice poli(etilen-oksida) (**PEO**) i nanopunila fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (**fenil hib-POSS**) u otopini (voda/etanol i kloroform) i u taljevini, u masenim postotcima PEO/fenil hib-POSS od 99/1, 97/3 i 95/5. Uzorci PEO/fenil hib-POSS nanokompozita dobiveni iz otopine i taljevine istraživani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u inertu. PEO je djelomično kristalni polimer s približno 70% kristalne faze. Dodatak fenil hib-POSS-a ne utječe na karakteristike DSC krivulja, odnosno na fazne prijelaze PEO-a, niti na udio kristalne faze polimera. FT-IR spektroskopijom također nije uočen utjecaj dodatka fenil hib-POSS-a na svojstva PEO-a.

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

Rad sadrži: 66 stranica, 45 slika, 9 tablica i 46 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić – 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
Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation: Materials
Scientific area: Technical Science
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 3
Mentor: Nataša Stipanelov Vrandečić, Ph. D., full professor
Technical assistance: Miće Jakić, Ph.D., assistant professor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE)/PHENYL HEPTA ISOBUTYL POLYHEDRAL SILSESQUIOXANE (PEO/phenyl hib-POSS) NANOCOMPOSITE

Haris Defterdarović, 194

Abstract: Nanocomposites are new materials in which fillers with nanometric dimensions contribute to the new improved characteristics of polymer matrix. In this thesis, nanocomposite preparation of poly(ethylene oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (**PEO/phenyl hib-POSS**) by mixing of polymer matrix poly(ethylene oxide) (**PEO**) with nanometric filler phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (**phenyl hib-POSS**), was studied. The preparation was carried out in the solution (water/ethanol and chloroform, respectively) and in the melt, where PEO/phenyl hib-POSS mass ratio were 99/1, 97/3 and 95/5. The samples of PEO/phenyl hib-POSS obtained from the solution and from the melt were examined by differential scanning calorimetry in inert. PEO is partly crystalline polymer with approximately 70% of crystalline phase. Addition of phenyl hib-POSS does not affect on characteristics of DSC curves, respectively PEO phase transition nor share of polymer crystalline phase. No influence of phenyl hib-POSS addition on the PEO characteristics was observed by the mean of FT-IR spectroscopy, as well.

Keywords: differential scanning calorimetry, FT-IR spectroscopy, nanocomposites, poly(ethylene oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxanes
Thesiss contains: 66 pages, 45 figures, 9 tables and 46 references
Original in: Croatian
Defence Committee:
1. Ladislav Vrsalović – Ph. D., associate professor (chair person)
2. Miće Jakić – Ph. D., assistant professor (member)
3. Nataša Stipanelov Vrandečić – Ph. D., full professor (supervisor)

Defence date: October 30 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 je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, u razdoblju od ožujka do lipnja 2018. godine.

Zahvaljujem voditeljici rada prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić na prihvaćanju voditeljstva i pomoći savjetima, objašnjenjima i susretljivosti tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada, kao i na korisnim uputama i savjetima tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem djelatnicima Zavoda koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem mojoj obitelji, kao i svim prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju koju su mi pružali tijekom školovanja.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Usporediti različite metode pripreme poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) nanokompozita.
2. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom odrediti toplinske karakteristike PEO/fenil hib-POSS nanokompozita.
3. Istražiti interakcije PEO-a i fenil hib-POSS-a infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.
4. Zaključiti o mogućnosti modifikacije svojstava poli(etilen-oksida) fenil hepta izobutil polihedralnim oligomernim silseskvioksanom.

SAŽETAK

Nanokompoziti su novi materijali u kojima punilo nanometarskih dimenzija pridonosi novim, poboljšanim svojstvima polimerne matrice. U ovome radu istraživana je priprava nanokompozita poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (**PEO/fenil hib-POSS**) miješanjem polimerne matrice poli(etilen-oksida) (**PEO**) i nanopunila fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (**fenil hib-POSS**) u otopini (voda/etanol i kloroform) i u taljevini, u masenim postotcima PEO/fenil hib-POSS-a 99/1, 97/3 i 95/5. Uzorci PEO/fenil hib-POSS nanokompozita dobiveni iz otopine i taljevine istraživani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u inertu. PEO je djelomično kristalni polimer s približno 70% kristalne faze. Dodatak fenil hib-POSS-a ne utječe na karakteristike DSC krivulja, odnosno na fazne prijelaze PEO-a, niti na udio kristalne faze polimera. FT-IR spektroskopijom također nije uočen utjecaj dodatka fenil hib-POSS-a na svojstva PEO-a.

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

SUMMARY

Nanocomposites are new materials in which fillers with nanometric dimensions contribute to the new improved characteristics of polymer matrix. In this thesis, nanocomposite preparation of poly(ethylene oxide)/phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (**PEO/phenyl hib-POSS**) by mixing of polymer matrix poly(ethylene oxide) (**PEO**) with nanometric filler phenyl hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (**phenyl hib-POSS**), was studied. The preparation was carried out in the solution (water/ethanol and chloroform, respectively) and in the melt, where PEO/phenyl hib-POSS mass ratio were 99/1, 97/3 and 95/5. The samples of PEO/phenyl hib-POSS obtained from the solution and from the melt were examined by differential scanning calorimetry in inert. PEO is partly crystalline polymer with approximately 70% of crystalline phase. Addition of phenyl hib-POSS does not affect on characteristics of DSC curves, respectively PEO phase transition nor share of polymer crystalline phase. No influence of phenyl hib-POSS addition on the PEO characteristics was observed by the mean of FT-IR spectroscopy, as well.

KEYWORDS: differential scanning calorimetry, FT-IR spectroscopy, nanocomposites, poly(ethylene oxide), polyhedral oligomeric silsesquioxanes

SADRŽAJ

UVOD ... 1
1. OPĆI DIO ... 2
1.1 Poli (etilen-oksid) ... 4
1.1.1 Dobivanje poli(etilen-oksida) ... 6
1.2 Polimerni nanokompoziti ... 8
1.2.1 Podjela polimernih nanokompozita ... 10
1.2.2 Priprava polimernih nanokompozita ... 12
1.2.3 Svojstva polimernih nanokompozita ... 13
1.3 Polihedralni oligomerni silsekvioksani ... 15
1.3.1 Primjena polimernih nanokompozita s dodatkom POSS-a ... 16
1.3.2 Priprava polimernog nanokompozita s POSS-om ... 17
1.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 18
1.4.1 Određivanje stakliśta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ... 21
1.4.2 Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ... 21
1.5 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ... 23
2. EKSPERIMENTALNI DIO ... 26
2.1 Materijali ... 27
2.2. Priprava PEO/fenil hib-POSS nanokompozita ... 27
2.2.1. Priprava PEO/fenil hib-POSS nanokompozita iz otopine ... 27
2.2.2. Priprava uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita iz taljevine ... 30
2.3. Metoda rada i aparatura ... 32
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ... 32
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom ... 33
3. REZULTATI ... 34
3.1 Toplinske karakteristike PEO/fenil hib-POSS nanokompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ... 35
3.1.1. Toplinske karakteristike uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine ... 35
3.1.2. Toplinske karakteristike uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine ... 41
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ... 47
3.2.1 FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma ... 47
3.2.2 FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine ... 53
4. RASPRAVA ... 56

5. ZAKLJUČCI 60
6. LITERATURA 62

UVOD

Polimeri su kemijske tvari sastavljene od dugih, savitljivih makromolekula koje mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, već taj broj mora biti dovoljno velik da se povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu većina njegovih svojstava značajno ne mijenja. Polimer iz skupine polietera je poli(etilen-oksid) (PEO). Kao i ostalim polimerima jedan od faktora koji određuje njegova fizikalna svojstva, a time i područje primjene, je duljina polimernoga lanca. Fizikalna svojstva polimera mogu se poboljšati različitim dodatcima, odnosno stvaranjem kompozita. U novije vrijeme ta poboljšanja se odvijaju na nanoskali pri čemu se dobivaju nanokompoziti, novi materijali u kojima punilo nanometarskih dimenzija pridonosi novim svojstvima koja izvorna polimerna matrica ne posjeduje.

U ovome radu pripravljen je nanokompozit poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) miješanjem polimerne matrice poli(etilen-oksida) (PEO) i nanopunila fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (fenil hib-POSS) u otopini (voda/etanol i kloroform) i u taljevini. Određivanje toplinskih svojstava dobivenoga materijala (talište, T_m; staklište, Tg; kristalište, T_c) te topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c; toplina taljenja, ΔH_m) provedena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Struktura nastaloga materijala određena je iz spektrograma dobivenoga infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

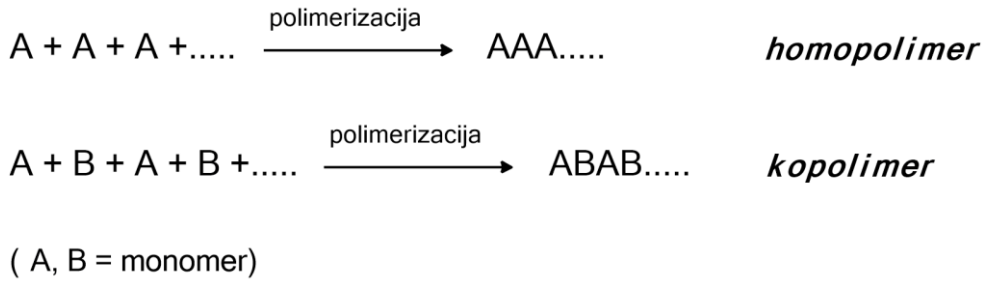
1. OPĆI DIO

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Većina makromolekula je sastavljena od istovrsnih ponavljanih jedinica ili monomera te se tada nazivaju polimerima. Naziv polimer grčkog je podrijetla i sastavljena je od dvije riječi *polus* (što znači puno, mnogo) i *meros* (što znači dio), a prvi puta je upotrebljena 1833. godine kada je švedski kemičar, liječnik i pronalazač Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) tako nazvao kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a različitu molekulsku masu, te ih definirao kao agregirane, asocirane te sekundarnim vezama linearno ili ciklički povezane niskomolekularne tvari. Ova definicija je bila valjana sve do ranih dvadesetih godina dvadesetog stoljeća, kada je 1924. godine njemački kemičar Hermann Staudinger (1881–1965) uveo pojam makromolekula te postavio teoriju prema kojoj su polimeri visokomolekulni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva kovalentnim vezama. Teorija o polimerima potpuno je prihvaćena 1930. godine nakon što je američki kemičar Wallace Humea Carothers uspješno proveo istraživanje kemije acetilenskih polimera te dobio kloropren, danas poznat pod imenom Neopren.[1] Za postignuće u razumijevanju kemije makromolekula H. Staudinger je 1953. godine dobio Nobelovu nagradu iz kemije.[2] U sljedećih trideset godina objavljeni su mnogi radovi koji opisuju različite mehanizme polimerizacije, organometalne katalizatore te preferirane konformacije i konfiguraciju polimera. Pojam polimer danas podrazumijeva makromolekule i to kako sintetski priređene (polietilen, poli(vinil-klorid), guma, bakelit i dr.) tako i modificirane prirodne makromolekule ili biopolimeri. Prema definiciji Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and applied Chemistry, IUPAC*) polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, već taj broj mora biti dovoljno velik da se povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.[3]

Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne kojima pripadaju polipeptidi ili proteini (svila, kolagen....), polisaharidi (celuloza, škrob....) i nukleinske kiseline (DNA i RNA) te na sintetske polimere (plastomeri, elastomeri, vlakna, gelovi).[1]

Prema gradivnim jedinicama polimeri se dijele na homopolimere (engl. *homopolymers*), odnosno polimere koji se sastoje od istovjetnih monomera i kopolimere (engl.

copolymers), odnosno polimere koji su građeni od dviju ili više različitih monomera koji se ponavljaju u pravilnome slijedu (slika 1).[1]



Slika 1. Opći prikaz reakcije polimerizacije

1.1 Poli (etilen-oksid)

Poli(etilen-oksid) (engl. *poly(ethylene oxide)*, PEO ili *poly(oxyethylene)*, POE)[4] ili poli(etilen-glikol) (engl. *polyethylene glycol*, PEG) pripada skupini polietera, polimernih spojeva koji imaju najmanje jednu etersku skupinu, a ima bruto formulu $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$. Polimer je etilen-oksida ili oksirana (engl. *ethylene oxide* ili *oxirane*) cikličkoga etera bruto formule C_2H_4O. Ime PEG najčešće se upotrebljava za polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol^{-1}, PEO za polimere molekulske mase iznad 20 000 g mol^{-1}, a POE za polimere bilo koje molekulske mase. Ponavljana jedinica poli(etilen-oksida) je $–CH_2–CH_2–O–$. Kisikov atom u strukturi omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. PEO podliježe utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Topljiv je u vodi (pri sobnoj temperaturi u svim omjerima) i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretan, benzen, toluen). Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu.[5] Otopine polimera većih molekulskih masa su vrlo viskozne već pri malim koncentracijama (manjim od 1%). Pri koncentracijama većim od 20% otopina postaje elastični gel. Duljina lanca PEO-a određuje njegova fizikalna svojstva i područje primjene. PEO je najjednostavniji i komercijalno najvažniji polimer među polieterima. Na tržištu je dostupan u širokom rasponu molekulskih masa od 20 000 do 8 000 000 g mol^{-1}. PEO je djelomično kristalan, s temperaturom staklastoga prijelaza pri –55 ºC, neionski polimer tališta 57–73 °C ovisno o molekulskoj masi.[6, 7] PEO svoju primjenu pronalazi u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, u medicini te u proizvodnji papira i

premaza.[7, 8, 9] U medicini i farmaciji se provode istraživanja s ciljem njegove primjene za izradu tableta s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente lijekova.[7, 8]

U posljednjih tridesetak godina uloženo je mnogo truda i financijskih sredstava u istraživanje čvrstih polimernih elektrolita, SPE (engl. *solid polymer electrolytes*)[10] kao alternative tekućim elektrolitima koji se koriste u punjivim Li-ionskim baterijama. Prednost SPE je što se može proizvoditi u većim količinama te što se ne koristi opasni kapljeviti elektrolit. PEO se pokazao kao jedan od najpogodnijih čvrstih polimernih elektrolita.[5] Najveći nedostatak upotrebe PEO kao polimernog elektrolita predstavlja njegova djelomično kristalna struktura i relativno nisko talište te niska vodljivost koja pri sobnoj temperaturi iznosi manje od 10^{-6} Scm^{-1}.[11] Veću vodljivost pokazuje pri temperaturama višim od temperature tališta zbog čega se istražuju mogućnosti povećanja udjela amorfne faze u kojoj se i odvija premještanje iona. Istraživanja su pokazala da se ionska vodljivost PEO-a može povećati dodatkom određenih metalnih soli te pripremom polimernih nanokompozita.[5]

Polimer koji je vrlo sličan PEO je poli(etilen-glikol) i odnosi se na oligomere i polimere molekulske mase manje od 20 000 g mol^{-1}. Osim razlike u molekulskoj masi odnosno duljini lanca PEO i PEG se razlikuju i po krajnjim skupinama pa tako PEO ima metilnu skupinu, $–CH_3$, a PEG hidroksilnu –OH.[6] Ovisno o molekulskoj masi, PEG može biti kapljevina ili lako topljiva čvrsta tvar. Unatoč razlici u molekulskoj masi PEO i PEG imaju gotovo identična kemijska svojstva, a fizikalna svojstva im se razlikuju zbog utjecaja duljine lanca o čemu ovisi i područje primjene. PEG se zbog svoje niske toksičnosti i biorazgradljivosti upotrebljava u medicini i kao pomoćna tvar u farmaceutskoj industriji.[12,13]

Dimetileter PEG-a osnovni je sastojak Selexola, otapala koje se upotrebljava tijekom spaljivanja ugljena pri provedbi kombinirano plinsko-parnoga procesa, IGCC (engl. *integrated gasification combined cycle*), s ciljem uklanjanja CO_2 i H_2S iz otpadnih plinova. Istraživana je propusnost i selektivnost membrana izrađenih od mješavina poli(vinil-klorida) (PVC), s PEG-om različitih molekulskih masa na CO_2, CH_4, O_2 i N_2.[14] Također, provedena su istraživanja koja pokazuju da se cijepljenjem PEG-a na površinu PVC-a mogu dobiti materijali koji su kompatibilni s ljudskim tkivom i krvlju.[9]

1.1.1 Dobivanje poli(etilen-oksida)

Dobivanje poli(etilen-oksida) odvija se u dva stupnja od kojih je prvi dobivanje etilen-oksida (EO), a drugi njegova polimerizacija u poli(etilen-oksid).

A. Dobivanje etilen-oksida

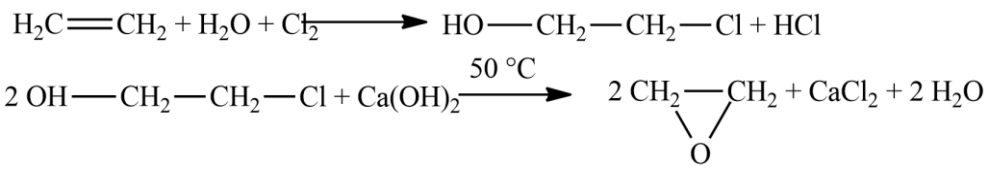
EO se industrijski proizvodi isključivo od etilena dvama procesima:

1) neizravnom oksidacijom etilena, proces poznatiji kao klorhidrinski proces,
2) izravnom oksidacijom etilena.

Klorhidrinski proces je potpuno istisnut iz upotrebe 1975. godine jer je proces izravne oksidacije etilena ekonomičniji i ekološki prihvatlljiviji.

a) Neizravna oksidacija etilena

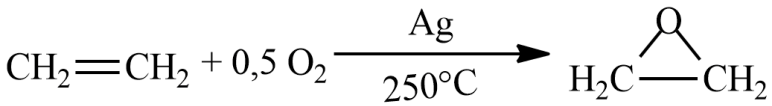
Ovaj postupak se provodi u dva stupnja. U prvom stupnju etilen se uvodi u vodenu otopinu klora, a nastali etilen-klorhidrin se ne izolira već se u drugom stupnju u istom reakcijskom prostoru ciklizira s bazičnim hidroksidom. Kao bazični hidroksid najčešće se, zbog niske cijene, upotrebljava kalcijev hidroksid (slika 2). Proces se provodi pri 50°C, a selektivnost prema etilenu je 80%. Veliki nedostatak ovog procesa je korozivnost klora i veliki udjel sporednih produkata.



Slika 2. Proces neizravne oksidacije etilena

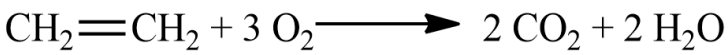
b) Izravna oksidacija etilena

Proces izravne oksidacije etilena, poznat i kao djelomična oksidacija, je najvažniji proces proizvodnje EO. Glavna reakcija je egzotermna reakcija djelomične oksidacije etilena s kisikom uz srebrov katalizator. Katalizator se sastoji od oko 15% vrlo finih čestica srebra raspršenih na površinu Al_2O_3 ili neutralnog zeolita, a kao oksidans se upotrebljava zrak ili kisik (slika 3):

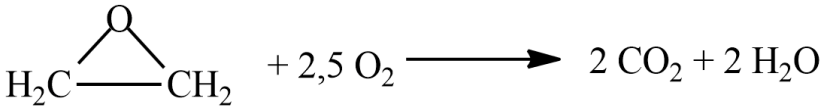


Slika 3. Proces izravne oksidacije etilena

Uz glavnu reakciju odvijaju se i sporedne reakcije tijekom kojih dolazi do potpune oksidacije etilena i etilen-oksida (slika 4 i slika 5):



Slika 4. Proces potpune oksidacije etilena



Slika 5. Proces potpune oksidacije etilen-oksida

Zbog vrlo velike egzotermnosti sporednih reakcija održavanje izotermnih uvjeta uvelike određuje i najvažnije procesne čimbenike. Smanjenje reakcijske topline se postiže razrjeđivanjem reakcijske smjese s neutralnim plinom, primjerice metanom. Povećana selektivnost postiže se kratkim vremenom zadržavanja reakcijske smjese, tek oko jedne sekunde, a selektivnost ukupne reakcije prema etilenu je oko 70% u prisutnosti zraka i oko 75% u prisutnosti kisika. Zbog velike reakcijske topline konverzija je ograničena na 10–15% po prolazu i tek tako je moguće održavanje reakcijskih uvjeta.[15]

B. Dobivanje poli(etilen-oksida)

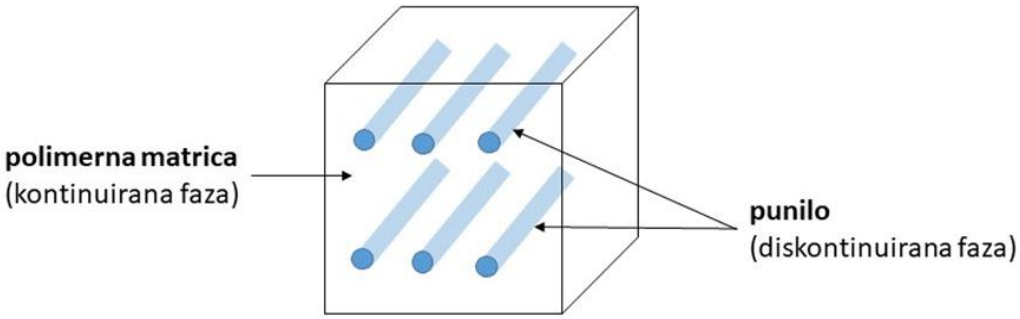
Metoda dobivanja polimera etilen oksida ovisi o ciljanim svojstvima PEO-a. Kao ishodne sirovine koriste se etilen oksid i voda. Umjesto vode mogu se koristiti etilen glikol ili oligomeri etilen glikola, čime se postiže raspodjela veličine molne mase POE u užim granicama. Dužina polimernog lanca ovisi o omjeru reaktanata. Reakcija polimerizacije etilen oksida je egzotermna. Ovisno o primijenjenim katalizatorima postoje dva mehanizma dobivanja: anionski i kationski. Anionski je povoljniji jer se dobiva raspodjela veličine molne mase u užim granicama.

Kod pripreme polimera s manjom molekulskom masom (300 do 10 000 g/mol) koriste se alkalni katalizatori za polimerizaciju (npr. NaOH, KOH, Na_2CO_3). Kod pripreme polimera s većom molekulskom masom kao katalizatori polimerizacije se koriste organski spojevi magnezija, aluminija i kalcija, za sprečavanje kaogulacije polimernih lanaca dodaju se helatni spojevi, a sama polimerizacija se provodi u suspenziji.[16]

1.2 Polimerni nanokompoziti

Razvoj kompozitnih materijala započeo je četrdesetih godina prošloga stoljeća i odvijao se kroz četiri generacije: 1940-tih godina kompoziti pojačani staklenim vlaknima (engl. *glass fiber reinforced composites*), 1960-tih godina visoko djelotvorni kompoziti (engl. *high performance composites*), 1970-e i 1980-e godine su vrijeme nalaženja novih primjena, tržišta i sinergije svojstava polimera, a 1990-tih započinje proizvodnja hibridnih materijala (engl. *hybrid materials*) i nanokompozita (engl. *nanocomposites*).[17]

Intenzivan razvoj područja nanokompozita započeo je početkom 90-ih godina 20. stoljeća te se do današnjih dana značajno razvilo zahvaljujući razvoju kemijskih procesa priprave nanopunila kao i otkriću i razvoju nanopunila sa specifičnim svojstvima. Naziv nanokompoziti se koristi za opisivanje novih materijala odnosno hibrida u kojima komponente nanometarskih dimenzija pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente. Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi, koji sadržavaju polimernu matricu kao kontinuiranu fazu sustava, a anorgansku komponentu odnosno punilo kao diskontinuiranu fazu, u kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm (slika 6).[18, 19,20]



Slika 6. Shematski prikaz kompozita

Osnovni cilj 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 ove međupovršine od izuzetne je 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, upravo na kontaktu dvije faze dolazi do popuštanja kompozita. Za veličinu međupovršine vrlo je važno da je punilo dobro i jednoliko dispergirano unutar polimerne matrice jer tada veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila.[18,19]

C. *Morfologija kompozita*

Morfologija kompozita vrlo je važna jer govori o veličini, obliku i raspodjeli punila unutar polimerne matrice. Razumijevanje morfologije vrlo je važno za objašnjenje svojstava. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Pod pojmom jednolika raspodjela misli se na homogenost punila u polimernoj matrici, a pod pojmom dispergiranost na 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.[18, 19]

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. Međufazni sloj predstavlja 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, pokretljivosti polimernih lanaca, slobodnoj energiji punila te kohezijskim silama polimerne matrice.[19]

1.2.1 Podjela polimernih nanokompozita

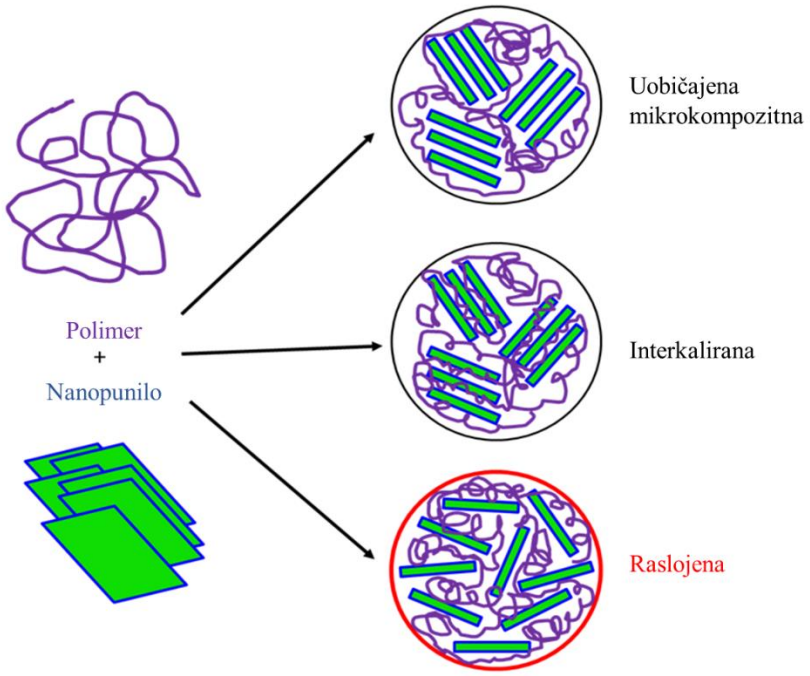
Polimerni nanokompoziti se prema vrsti nanopunila koja se dodaju u polimernu matricu dijele na:

A. *Polimerni sustavi s ugljikovim nanocjevčicama*

Ugljikove nanocijevčice (engl. *carbon nanotubes, CNT*) su alotropske modifikacije ugljika s cilindričnom nanostrukturom. Sintezom ugljikovih nanocjevčica dobivaju se nakupine ugljikovih nanocjevčica ili su one pomiješane s drugim ugljikovim materijalom (nečistoćama) koji nastaje tijekom sinteze. Nakupine ili nečistoće sprječavaju homogenu raspodjelu ugljikovih nanocjevčica unutar polimerne matrice zbog čega polimerni nanokompozit nema željena svojstva. Kako bi se izbjegla loša raspodijeljenost i nedispergiranost ugljikovih nanocjevčica u polimernoj matrici potrebno je prije sinteze provesti modifikaciju ugljikovih nanocjevčica. Postoje dva mehanizma modifikacije, nekovalentna i kovalentna modifikacija.[21, 22]

B. *Polimerni sustavi sa slojevitim nanopunilima*

Slojevita nanopunila (*engl. layered nanocomponents*) omogućuju postizanje boljih mehaničkih svojstava, toplinske stabilnosti, smanjenje gorivosti te nepropusnosti za plinove. Faktor koji najviše utječe na postizanje željenih svojstava polimera sa slojevitim nanopunilima je morfologija nanokompozita. Nanopunila koja se najčešće koriste tijekom sinteze ove vrste polimernih nanokompozita su slojeviti silikati odnosno filosilikati koji imaju 2:1 tip kristalne rešetke te su kao takvi polarni spojevi, a polimeri su nepolarni ili niskopolarni spojevi zbog čega je teško postići željenu morfologiju. Naime, morfologija nanokompozita sa slojevitim nanopunlima se dijeli na uobičajenu mikrokompozitnu (engl. *conventional*), interkaliranu (engl. *intercalated*), interkaliranu i raslojenu (engl. *intercalated and floculted*) te raslojenu (engl. *exfoliated*) morfologiju (slika 7). Kako bi se postigla željena morfologija potrebno je provesti modifikaciju slojevitog punila koja se provodi izmjenom anorganskih kationa s organskim. Tako modificirano slojevito punilo naziva se organski modificrano slojevito punilo (OMSP). Modifikacijom punila dolazi do smanjenja razmaka između slojeva i smanjenja polarnosti.[23, 24]



Slika 7. Polimerni sustavi sa slojevitim punilima[25]

C. *Polimerni sustavi s istoosnim nanopunilima*

Za pripremu polimernih sustava s istoosnim nanopunilima najčešće se kao nanopunila upotrebljavaju metali (npr. Ag, Au, Ti i dr.) ili metalni oksidi (npr. SiO_2, TiO_2, ZrO i dr.) te je kao i kod prethodnih vrsta nanopunila, prije same njihove priprave potrebno provesti modifikaciju nanopunila. Modifikacija istoosnih nanopunila provodi se pomoću dvofunkcionalnih silana opće formule $(R)_{4-n}$-Si-X_n gdje je X halogen ili alkoksilna skupina, a R reaktivna skupina. Halogen ili alkoksilna skupina se kemijski veže s hidroksilnim skupinama na površinu punila, a reaktivna skupina reagira s polimernom matricom.[26, 27]

D. *Polimerni sustavi s kvantnim točkama*

Za primjenu kvantnih točaka bitno je da su u čvrstoj matrici. Polimerna matrica osim uloge matrice ovim sustavima daje mehaničku i kemijsku stabilnost te sprečava reaglomeraciju kvantnih točaka. Kvantne točke i polimeri imaju lošu kompatibilnost zbog čega može doći do gubitka željenih svojstava te je prije same pripreme potrebno provesti modifikaciju kvantnih točaka. Modifikacija kvantnih točaka najčeće se provodi primjenom polimernih molekula ali je moguća i modifikacija s različitim amfifilnim ili multidentatnim polimerima te polimerima koji na krajevima imaju vezane različite funkcijske skupine.[26, 27]

1.2.2 Priprava polimernih nanokompozita

Polimerni nanokompoziti se pripravljaju na tri načina:

A. *Interkalacijom polimera ili pretpolimera iz otopine*

Priprava nanokompozita iz otopine provodi se u više faza. U prvoj fazi nanopunila se eksfoliraju u otapalu u kojem je topljiv i polimer. U drugoj fazi se u smjesu nanopunila i otapala dodaje polimer te provodi postupak homogenizacije nastale otopine prilikom čega dolazi do interkalacije makromolekula polimera između čestica nanopunila. Glavna prednost ovog načina priprave je što se mogu pripremiti polimerni nanokompoziti s nepolarnim ili slabo polarnim polimerima, a glavni nedostatak je mogućnost reaglomeracije nanopunila te primjena velike količine otapala koja je neprihvatljiva s ekološkog i ekonomskog aspekta. Na ovaj način se najčešće sintetiziraju polimerni nanokompoziti s termoplastičnim i duromernim polimerima.[26, 27]

B. *In situ polimerizacijom*

Prilikom proizvodnje polimernog nanokompozita *in situ* polimerizacijom kao polazna sirovina se koriste polimerne makromolekule. U prvoj fazi priprave tekući monomer se interkalira u slojeve nanopunila nakon čega slijedi polimerizacija monomera. Glavna prednost ovog postupka priprave je da se postiže znatno bolja dispergiranost i raspodijeljenost ugljikovih nanocjevčica čime se postižu i bolja te željena svojstva, a glavni nedostatak je što je za provedbu ovog način priprave potrebno posjedovati vrlo skupe polimerizacijske reaktore. Ovaj način omogućuje pripravu nanokompozita s plastomernim, termoplastičnim i duromernim polimerima, epoksidnim smolama, nezasićenim poliesterima te poliuretanima.[26, 27]

C. *Interkalacijom iz taline*

Postupak se temelji na zagrijavanju i miješanju smjese polimera i nanopunila iznad temperature mekšanja polimera u ekstruderu te daljnjom obradom procesima preoblikovanja prešanjem, brizganjem ili ekstrudiranjem. Na ovaj način se mogu proizvoditi polimerni nanokompoziti polimera koji zagrijavanjem iznad temeperature taljenja prelaze u kapljevinu. Nedostatak ovog načina priprave je što se ne može postići jednolika dispergiranost kao postupkom iz otopine ali je zbog svoje jednostavnosti i činjenice da se ne

upotrebljavaju otapala komercijalno i ekološki najprihvatljiviji način priprave.[26, 27]

1.2.3 Svojstva polimernih nanokompozita

Istraživanja su pokazala da se dodatkom nanopunila u polimernu matricu poboljšavaju mnoga svojstva, od kojih najčešće dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava. Međutim, dodatkom nanopunila može se postići i poboljšanje funkcionalnih svojstava kao što su:

A. *Mehanička svojstva*

Nanopunila uzrokuju povećanje modula elastičnosti i čvrstoće uz istovremeno zadržavanje ili poboljšanje prekidnog istezanja. Takvo poboljšanje mehaničkih svojstava proizlazi iz dva razloga. Prvi je nanometarske dimenzija čestica nanopunila zbog čega se ne javljaju velike koncentracije naprezanja, a drugi razlog je što je veliki udio polimerne matrice pod utjecajem nanopunila.[28]

B. *Dimenzijska stabilnost*

Dimenzijska stabilnost u funkciji temperature vrlo je važno primjensko svojstvo. Ukoliko koeficijent toplinskog širenja nije jednak u svim dijelovima nekog materijala tada se prilikom hlađenja u kalupu javljaju naprezanja koja za posljedicu imaju prijevremeno popuštanje materijala. Upravo se u materijalima s dodatkom nanopunila koja imaju veliki omjer dimenzija javljaju znatne razlike u vrijednostima koeficijenta toplinskog širenja. Naime, povećanje udjela nanopunila i vrijednost koeficijenta toplinskog širenja nisu linearni što je posljedica međufaze na kojoj je koeficijent toplinskog širenja niži nego u masi polimera.[29, 30]

C. *Toplinska stabilnost*

Toplinska stabilnost daje nam uvid u proces razgradnje koji se javlja u materijalu pri djelovanju povišene temperature. Istraživanja su pokazala da najveći doprinos toplinskoj stabilnosti imaju slojevita nanopunila. Doprinos povećanju toplinske stabilnosti dodatkom slojevitih nanopunila najvjerojatnije je posljedica sniženja propusnosti kisika čime se sprječava oksidativna razgradnja. Osim sniženja propusnosti kisika kao razlog povećane toplinske stabilnosti kao mogući razlog spominje se anorganska faza ili alkilamonium ion koji djeluju kao terminatori radikala koji uzrokuju raspad polimernih lanaca. Na toplinsku stabilnost nanokompozita utječu intrinzička toplinska stabilnost polimera, udio nanopunila,

vrsta organskog modifikatora punila, prisutnost kisika tijekom razgradnje te vrsta polimernog kompatibilizatora. Povećanje udjela nanopunila povećava toplinsku stabilnost do nekog udjela te nakon toga dovodi do smanjenja toplinske stabilnosti.[29, 30, 31]

D. *Gorivost*

Gorivost se ispituje metodom konusnog kalorimetra koja se zasniva na konstantnoj ovisnosti između kisika koji se troši iz zraka i količine topline koja se oslobađa gorenjem polimera. Istraživanja su pokazala da se gorivost polimernih materijala, osim upotrebom klasičnih usporavala kao što su spojevi koji sadrže elemente III., IV. i VII. skupine periodnog sustava ili hidroksidne i karbonantne smjese, smanjuje dodatkom slojevitih nanopunila, ugljikovih nanocjevčica i nanočestica metalnih oksida.[29, 30, 31]

E. *Propusnost*

Polimerni materijali imaju vrlo značajnu ulogu kao ambalažni materijal. Prilikom pakiranja hrane vrlo važno svojstvo polimernih materijala kao amabalažnih materijala je njihova propusnost plinova. Naime, kisik uzrokuje kvarenje hrane zbog čega je poželjno da je njegova propusnost što manja. Slojevita nanopunila najučinkovitije smanjuju propusnost plinova i kapljevina. Njihova učinkovitost se temelji na činjenici da plinovi prilikom prolaska kroz nepropusne slojevite silikate moraju proći znatno dulji put, kako bi ih zaobišli, nego kod drugih nanopunila. Na propusnost znatno utječe i međufazni sloj u polimernoj matrici jer je pokretljivost polimernih lanaca u međufaznom sloju smanjena. Najniža propusnost postiže se prilikom dodatka male količine nanopunila, jer se dodatkom veće količine nanopunila smanjuje njena dispergiranost unutar polimerne matrice.[30]

F. *Električna svojstva*

Dodatkom vodljivih nanopunila povećava se električna vodljivost polimera čime je omogućena njihova primjena kao antistatičkih materijala, transparentnih vodljivih premaza, premaza koje se nanose elektrostatskim putem itd. Nanopunila koja se upotrebljavaju kako bi se proizveo vodljivi nanokompozit su ugljikove nanocjevčice te nanočestice metala i metalnih oksida. Povećanje vodljivosti kompozita koje se ostvaruje dodatkom vodljivih nanočestica u nevodljivi polimer može se objasniti teorijom perkolacije. Teorija perkolacije nam govori da se

vodljivost ostvaruje stvaranjem neprekinute trodimenzionalne strukture nanočestica.[28, 30]

G. *Optička svojstva*

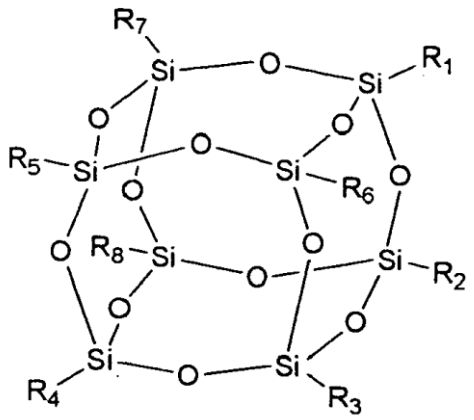
Kako bi se održala optička prozirnost ili transparentnost polimernog materijala potrebno je da indeksi loma nanočestica i polimera budu po vrijednostima vrlo bliski ili da nanočestice budu dovoljno dobro raspodijeljene. Snellov zakon kaže da ukoliko je razlika između vrijednosti indeksa lomova dvaju materijala prevelika dolazi do loma svjetlosti ili refleksije prilikom prijelaza iz jednog u drugi materijal pri čemu se gubi optička prozirnost. Ukoliko su nanočestice dovoljno dobro raspodijeljene unutar polimerne matrice tada svjetlost zaobilazi nanočestice jer je njihova veličina znatno manja od valne duljine vidljive svjetlosti (400–800 nm) te nije bitno da su vrijednosti indeksa loma dovoljno bliske. [28, 30]

H. *Optoelektrična svojstva*

Optoelektronika se bavi proučavanjem sustava koji se koriste za proizvodnju, detektiranje i kontrolu svjetlosti u ultraljubičastom, vidljivom i IR dijelu spektra svjetlosti. Polimerni nanokompoziti se primijenjuju u svjetlosnim sustavima, solarnim kolektorima i fotonaponskim ćelijama. Optoelektronički sustavi se sastoje od vodičkih i poluvodičkih polimera koji predstavljaju aktivnu komponentu i nanopunila koje osim što daje stabilnost polimernoj komponenti ima i aktivnu ulogu u sustavu. Područje primjene polimernih nanokompozita kao materijala za izradu optoelektroničkih sustava se danas intenzivno istražuje.[30, 32]

1.3 Polihedralni oligomerni silsekvioksani

Polihedralni 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. 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 8). Upravo zbog takve strukture svrstava se u skupinu anorgansko-organskih nanočestica.[33, 34]



Slika 8. Shematski prikaz molekulske strukture POSS-a[35]

Organski lanci se prema reaktivnosti dijele u tri skupine:

- Molekularni silicijev dioksid - organske skupine nisu reaktivne
- Monofunkcionalni POSS - jedna organska skupina je reaktivna
- Višefunkcionalni POSS - više ili sve organske skupine su reaktivne

Nanočestice POSS-a imaju veličinu od 1–3 nm, a veće dimenzije, kao što su 1D, 2D ili 3D, zauzimaju aglomeracijom ili kristalizacijom unutar polimerne matrice. Zahvaljujući organskim skupinama POSS je kompatibilan s većinom polimera. Istraživanja su pokazala da dodatak POSS-a povećava čvrstoću, krutost, modul kompozita, toplinsku stabilnost te smanjuje gorivost. Osim navedenih poboljšanja svojstava polimernog nanokompozita, POSS karakteriziraju i niska reaktivnost, nema mirisa i ekološki je prihvatljiv.[33, 34]

1.3.1 Primjena polimernih nanokompozita s dodatkom POSS-a

Zbog mogućnosti znatnog i vrlo raznolikog utjecaja dodatka POSS-a na svojstva polimernih nanokompozita, mogućnosti njihove primjene su ogromne i svakim danom postaju sve veće. U industriji premaza koriste se za povećanje temperaturnog područja primjene, povećanje stabilnosti premaza na djelovanje vode i otapala kao i povećanje otpornosti na grebanje i habanje završnog premaza.

U kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji polimerni nanokompoziti s POSS-om koriste se u sredstvima za formulaciju gotovih preparata u prvom redu za regulaciju resorpcije aktivnih tvari.[36]

U industriji se polimerni nanokompoziti s POSS-om koriste u mazivima i materijalima za statičko brtvljenje u prvom redu za povećanje temperaturnog područja primjene, ali i za optimiranje triboloških svojstava predmetnih materijala. U dobivanju i preradi nafte i plina koriste za optimiranje svojstava maziva, ali i za optimiranje svojstava konstrukcijskih materijala.

U elektronskoj industriji polimerni nanokompoziti s POSS-om se koriste za zaštitu optičkih elemenata i različitih senzora.

Potencijalno ogromno područje primjene polimernih nanokompozita s POSS-om su različiti akumulatori električne energije. Za elektrolite ovakvih sustava je, naročito ako su mobilni, povoljno da budu čvrsti. U čvrstom elektrolitu treba osigurati dobru provodljivost elektrolita, ali i dobar i dugotrajno stabilan kontakt na prijelazu između elektrolita i elektrode. Zadovoljavanje ovih zahtjeva nije jednostavno.[37]

1.3.2 Priprava polimernog nanokompozita s POSS-om

Za razliku od većine punila, molekula POSS-a sadrži organske sastojke na vanjskoj površini molekule što je čini kompatibilnom s velikim brojem polimera. Ovu kompatibilnost povećava i činjenica da POSS može imati vrlo različite veličine molekula. Svojstva polimera koji sadrži POSS ovise o uspješnoj ugradnji čestica POSS-a u polimerne matrice.[33]

POSS se može inkorporirati u polimernu matricu na tri načina:

A. *Kemijskim umreženjem*

Ex situ dobivene nanočestice POSS-a vežu se kovalentnim vezama na polimer.

B. *Miješanjem*

Ex situ dobivene nanočestice POSS-a fizički se miješaju s polimerom u taljevini ili u otopini polimera.

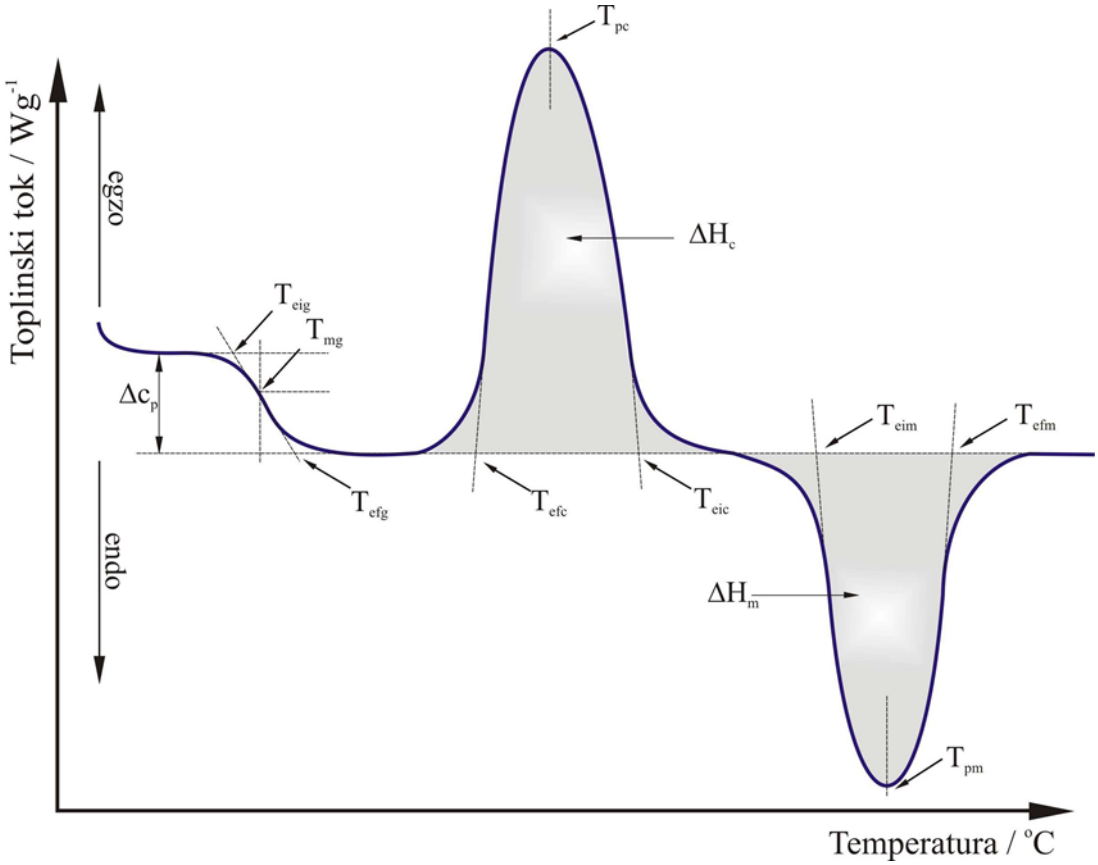
C. *In situ polimerizacijom*

Kompozit kopolimera i nanočestica dobiva se sintezom nanočestica *in situ*.[33]

1.4 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC (engl. *differential scanning calorimetry*) je instrumentalna metoda koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Osniva se na bilježenju toplinskog toka ili snage koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje inertnog plina. Uređaj se sastoji od dvije ćelije, jedne s držačem za ispitivani uzorak (S) i druge s držačem za referntni uzorak (R). Ćelije se zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove temperature se mjere odvojenim senzorima. Mjerenje se temelji na principu da temperatura ispitvanog uzorka i temperatura referentnog uzorka moraju biti jednake tijekom cijelog mjerenja ($\Delta T = 0$). Odvijanjem nekog egzotermnog ili endotermnog procesa u ispitivanom uzorku dolazi do promjene temperatura između dvije ćelije, instrument registirira nastalu razliku temperatura, podešava ulazni signal snage te kontinuirano bilježi promjenu snage u funkciji trenutne temperature ispitivanog uzorka. Promjena snage u funkciji trenutne temperature ispitivanog uzorka bilježi se kao pik na DSC termogramu. Vrijednost pika je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzoraka (nekoliko miligrama). Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, C_p, promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, ΔC_p, temperature faznih prijelaza (talište, T_m; staklište, Tg; kristalište, T_c), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c; toplina taljenja, ΔH_m), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji).[38, 39]

Na slici 9 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u uzorku te se iz termograma mogu izravno očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene su na termogramu prikazane maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod pika karakterizira entalpiju reakcije. [38, 39]



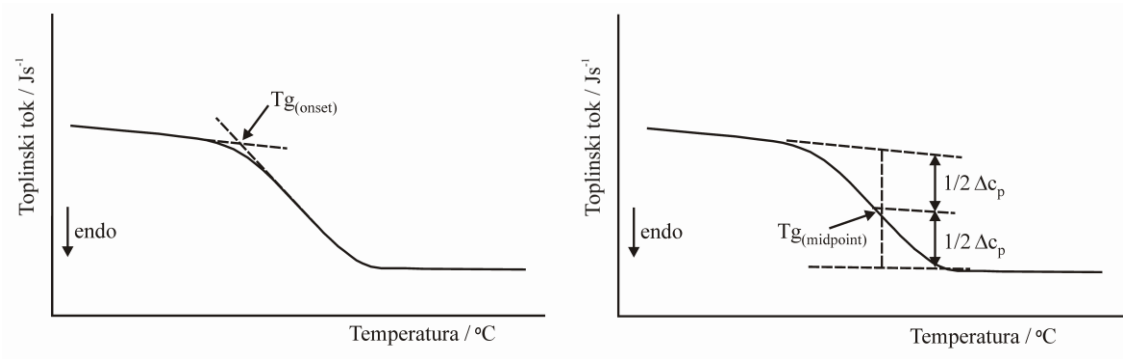
Slika 9. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti[40]

Tablica 1. Određivanje značajki DSC krivulja prema ISO normama.

Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura/[°C]	ISO 11357-2:2013(E)[41]
	T_{mg} - midpoint temperatura/[°C]	
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura/[°C]	
	ΔC_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta/[$Jg^{-1}°C^{-1}$]	
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja/[°C]	ISO 11357-3:2011(E)[42]
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja/[°C]	
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja/[°C]	
	ΔH_m - toplina taljenja/[Jg^{-1}]	
Kristalište	T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije/[°C]	ISO 11357-3:2011(E)[42]
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije/[°C]	
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije/[°C]	
	ΔH_c - toplina kristalizacije/[Jg^{-1}]	

1.4.1 Određivanje stakliśta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično kristalaste polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta) s obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, ΔC_p, jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza (slika 10). Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Stoga se, zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklište određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka. Iz vrijednosti stakliśta može se identificirati amorfni polimer i napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfnih polimera. [38, 39]

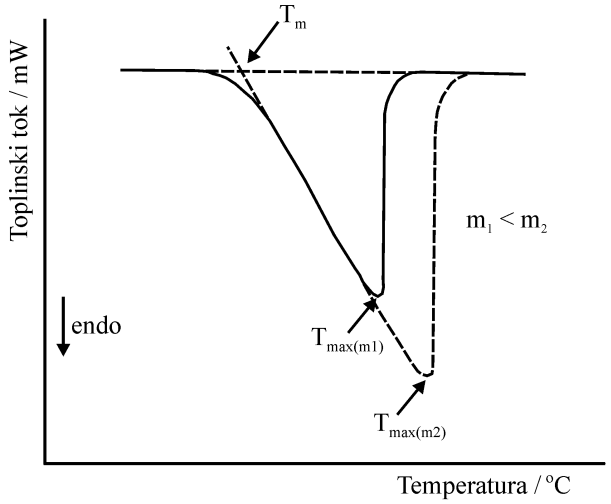


Slika 10. Određivanje stakliśta iz krivulja dobivenih diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

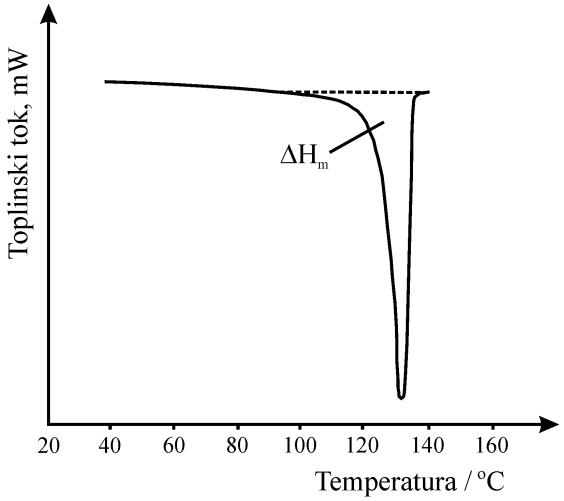
1.4.2 Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Talište (T_m) je karakteristika kristaličnih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera se dobije kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji (slika 11) te je to prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala. Količina uzorka nema utjecaja na talište određeno kao T_m(onset) ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_m. Površina ispod pika taljenja predstavlja

toplinu taljenja, ΔH_m (slika 12). Povećanjem mase uzorka temperatura maksimuma T_m se pomiče prema višim vrijednostima (slika 11). Stoga se u svrhu usporedbe dobivene DSC krivulje svode na jediničnu masu (1 g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje. Na temelju sniženja tališta može se analizirati mješavina kristalastih polimera te zaključiti je li određena polimerna mješavina mješljiva ili nije. [38, 39]



Slika 11. Određivanje tališta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom



Slika 12. Prikaz topline taljenja dobivena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Toplina taljenja uzoraka omogućava izračunavanje stupnja kristalnosti uzorka (X) primjenom izraza [1].

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 \cdot w} \cdot 100 \qquad [1]$$

gdje ΔH_0 predstavlja toplinu taljenja 100% kristalne komponente, a w maseni udio komponente u uzorku kojoj se određuje stupanj kristalnosti. ΔH_0 za 100% kristalni PEO iznosi 205 Jg^{-1}.[43]

1.5 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Osnova bilo koje spektroskopske metode je bilježenje elektromagnetskog zračenja koje je uzorak apsorbirao ili propustio pri određenim frekvencijama (ν) ili valnim duljinama (λ). Infracrvena (IR) spektroskopija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala. Važnost ove metode temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti apsorpcijskih vrpci IR spektara u smislu određivanja kemijske strukture spojeva i na mogućnosti ispitivanja različitih uzoraka. IR spektar je karakteristično svojstvo neke tvari jer položaj i intenzitet određene vrpce predstavljaju njegov specifični atom ili atomsku skupinu.[44]

Elektromagnetsko infracrveno (IR) zračenje može se podijeliti u tri područja i to na daleko (4000–0 cm^{-1}), srednje (4000–400 cm^{-1}) i blisko (14285–4000 cm^{-1}). Za IR spektroskopiju najvažnije je srednje područje jer se u tom području javljaju molekulske vibracije koje karakteriziraju:

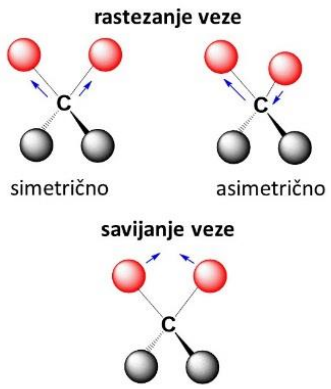
A. *Promjenu duljine veze tj. rastezanje veze*

   Rastezanje veze može biti simetrično, vibracijom se ne mijenja simetrija molekule, te asimetrično kada se vibracijom gubi jedan ili više elemenata simetrije molekule (slika 13).

B. *Promjenu kuta između veza tj. savijanje veze*

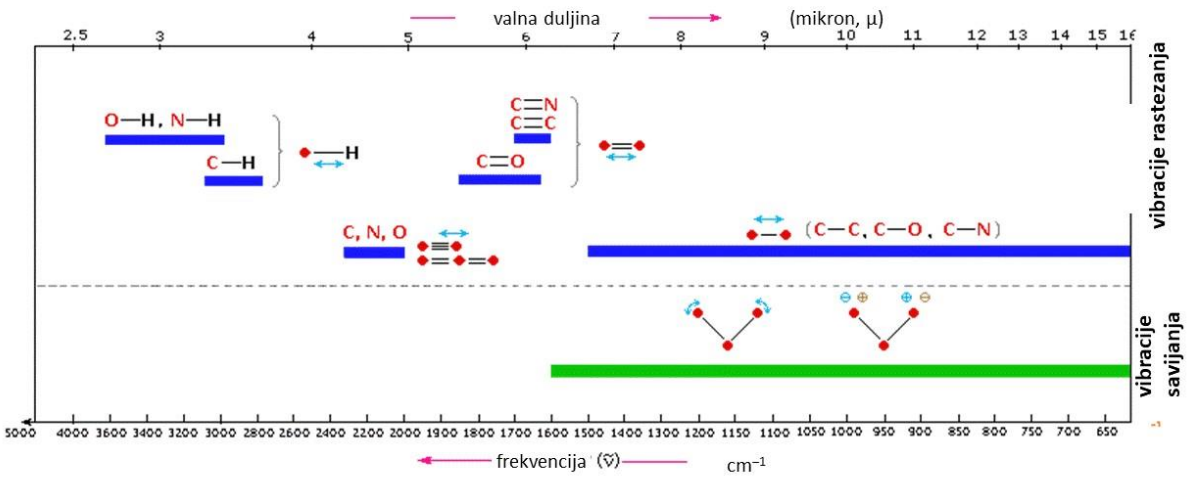
   Savijanje veze može biti u ravnini ili izvan ravnine (slika 13). Prilikom savijanja u ravnini javlja se promjena kuta jedne ili više veza uz nepromijenjene međuatomske udaljenosti. Savijanje u ravnini može biti simetrično ili strizno te asimetrično ili njihajno. Savijanje izvan ravnine predstavlja složenije gibanje

prilikom kojega dolazi do promijene više kutova dok duljina veze ostaje približno nepromijenjena. Savijanje izvan ravnine, kao i savijanje u ravnini, može biti simetrično tzv. klaćenje te asimetrično tzv. uvijanje.



Slika 13. Molekulske vibracije, rastezanje i savijanje veze

Važno je znati da molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule. Apsorpcijom IR zračenja povećat će se vibracijsko gibanje malog dijela molekule, dok će gibanja u ostatku molekule ostati nepromijenjena. Rezultat apsorpcije zračenja je apsorpcijska vrpca u IR spektru, a za njeno nastajanje potrebno je ispuniti sljedeća dva uvjeta i to da u uzorku mora doći do promijene duljine ili kuta između veza te apsorpcijom IR zračenja mora doći do promjene dipolnog momenta molekule (slika 14).[44]



Slika 14. Karakteristična područja vibracija rastezanja i savijanja veze[45]

Posebna tehnika IR spektroskopije je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR) jer se njome

spektar snima u cijelom infracrvenom području (u kratkom vremenu), a polikromatskim izvorom svjetlosti i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Ovako dobiveni interferogram kao funkcija pomaka se Fourierovom transformacijom prevede u klasični IR spektar koji je funkcija frekvencije ili valnog broja.

Postoji nekoliko tehnika FT-IR spektroskopije, a koja će se primijeniti ovisi o agregacijskome stanju uzorka i njegovim fizikalno-kemijskim karakteristikama. Tako se za topljive polimere primjenjuje tehnika izlijevanja filma iz otopine. Za ovu tehniku ispitivani polimer mora biti topljiv u otapalu koje se mora moći lagano ukloniti. Kruti uzorci se ispituju prešanjem uz KBr u pastile ili se primijenjuje Nujol tehnika. Uzorci u obliku praha, gela, paste, ali i tekući i kruti mogu se, bez prethodne pripreme, ispitivati tehnikom vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *horizontal attenuated total reflectance,* HATR).[44]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Materijali

U ovome radu za pripravu nanokompozita poli(etilen-oksid)/fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (PEO/fenil hib-POSS) upotrebljeni su:

- ✓ ***Polimer:*** poli(etilen-oksid) (PEO) prosječne molekulske mase 300 000, proizvođača Dow Chemical, USA
- ✓ ***Nanopunilo:*** fenil hepta izobutil polihedralni oligomerni silseskvioksan (fenil hib-POSS) (engl. *hepta isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane*) sintetiziran u Zavodu za industrijsko inženjerstvo Sveučilišta u Kataniji, Italija
- ✓ ***Otapala:*** destilirana voda, etanol (96%-tni) i kloroform.

2.2. Priprava PEO/fenil hib-POSS nanokompozita

2.2.1. Priprava PEO/fenil hib-POSS nanokompozita iz otopine

U odmjernu tikvicu od 500 mL pripremljena je 4%-tna otopina PEO-a u vodi. Usipano je 20 g PEO praha i dodano 150 mL destilirane vode. Sadržaj tikvice ostavljen je da bubri preko noći. Drugi dan nabubrenome polimeru dodano je još 100 mL destilirane vode. Kako bi se nakupine polimera otopile sadržaj tikvice zagrijan je u kupelji pri 70 °C nakon čega je ohlađen na sobnu temperaturu te je u odmjernu tikvicu dodana destilirana voda do oznake. Sadržaj tikvice je ponovno zagrijan, ovoga puta na 40 °C, te ohlađen na sobnu temperaturu. Dobivena polimerna otopina (501,11 g) razdijeljena je na pet dijelova iste mase (po 100,22 g). Četiri dijela su prebačena u tikvice s okruglim dnom te im je dodana određena količina fenil hib-POSS praha. Tako su pripremljena četiri uzorka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita koji se razlikuju po masenom udjelu polimera i nanopunila kako je prikazano u tablici 2. Fenil hib-POSS je prije miješanja s otopinom PEO dispergiran u vodi uz miješanje na magnetskoj mješalici pri brzini 500 o min^{-1}.

Tablica 2. Sastav uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripravljenih u vodenoj otopini.

OZNAKA		SASTAV			
		PEO / g	**PEO / mas.%**	**fenil hib-POSS / mg**	**fenil hib-POSS / mas.%**
PEO/fenil hib-POSS (H_2O)	**100/0**	4	100	0	0
	99/1	4	99	40	1
	97/3	4	97	120	3
	95/5	4	95	200	5

Uzorak PEO/fenil hib-POSS **(H_2O) 99/1** je refluksiran 1 sat na temperaturi pri 80 °C i brzini miješanja 1200 okretaja u minuti (o min^{-1}). Tijekom miješana uočeno je da se čestice fenil hib-POSS-a aglomeriraju na površini otopine. Budući da se ovaj način nije mogla postići jednolika raspodjela punila u otopini polimera pripremljen je uzorak PEO/fenil hib-POSS **(H_2O/EtOH) 99/1** na isti način kao i uzorak PEO/fenil hib-POSS **(H_2O) 99/1** ali je u tikvicu prije refluksiranja dodana određena količina etanola. Pripremljena otopina je refluksirana pri jednakim uvjetima kao i gore opisani uzorak PEO/fenil hib-POSS **(H_2O) 99/1.**

Uzorci PEO/fenil hib-POSS **(H_2O) 99/1** i PEO/fenil hib-POSS **(H_2O/EtOH) 99/1** su nakon obrade u ultrazvučnoj kupelji preliveni u Petrijeve zdjelice u tankome sloju te sušeni u sušioniku tijekom tri dana i to na atmosferskome tlaku prvi dan pri temperaturi 40 °C, drugi pri 50 °C, a treći pri 50 °C u vakuumu.

Sljedeća serija uzoraka pripremljena je otapanjem PEO-a i fenil hib-POSS-a u kloroformu koji je dobro otapalo za oba praha. Najprije je pripremljena 4%-tna otopina PEO-a u kloroformu, dakle iste koncentracije kao i vodena otopina. U odmjernu tikvicu usipano je 20 g suhoga praškastog PEO-a i kloroforma toliko da prekrije PEO. Sadržaj tikvice ostavljen je da bubri preko vikenda, nakon čega je nabubrenome polimeru dodavan kloroform u malim obrocima do baždarne oznake. Između svakog novog dodatka kloroforma sadržaj tikvice je promiješan te ostavljen nekoliko minuta da odstoji. Pripremljeni uzorak je jako viskozan i nije pogodan za daljnju obradu i mjerenja.

Stoga je ponovljen postupak s 5 g suhoga praškastog PEO-a i 200 mL kloroforma, odnosno pripremljena je 1% otopina. Dobivena polimerna otopina (736,54 g) razdijeljena je na pet dijelova iste mase (147,31 g) od čega su četiri uliveni u tikvice s okruglim dnom. Dodani su prahovi fenil hib-POSS-a a sastav svakog uzorka prikazan je u tablici 3. Fenil hib-POSS je prije miješanja s kloroformskom otopinom PEO otopljen u maloj količini kloroforma uz miješanje na magnetskoj mješalici pri brzini 500 o min^{-1}.

Tablica 3. Sastav uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripravljenih otapanjem PEO u kloroformu.

OZNAKA		**SASTAV**			
		PEO / g	**PEO / mas.%**	**fenil hib-POSS / mg**	**fenil hib-POSS / mas.%**
PEO/fenil hib-POSS ($CHCl_3$)	**100/0**	1	100	0	0
	99/1	1	99	10	1
	97/3	1	97	30	3
	95/5	1	95	50	5

Pripravljeni uzorci stavljeni su na refluksiranje dva sata pri temperaturi 80 °C i brzini miješanja 350 o min^{-1}. (slika 15).

Slika 15. Aparatura za refluksiranje uzoraka PEO/fenil hib-POSS

Nakon završetka refluksiranja otopine PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$)** prelivene su u Petrijeve zdjelice i ostavljene na zraku u digestoru preko noći. Sljedećega dana Petrijeve zdjelice s uzorcima su stavljene u sušionik na sušenje. Uzorci su sušeni tri dana. Prvi dan na atmosferskom tlaku pri temperaturi 40 °C, drugi 50 °C, a treći dan u vakuumu pri 50 °C. Dobiveni filmovi nanokompozita svakog uzorka su prerezane na pola. Po jedna polovica svakog uzorka vraćena je u vakuumski sušionik na daljnje sušenje pri 80 ºC, temperaturi višoj od temperature taljenja PEO-a. Druga polovica svakog uzorka nije podvrgnuta dodatnom sušenju.

2.2.2. Priprava uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita iz taljevine

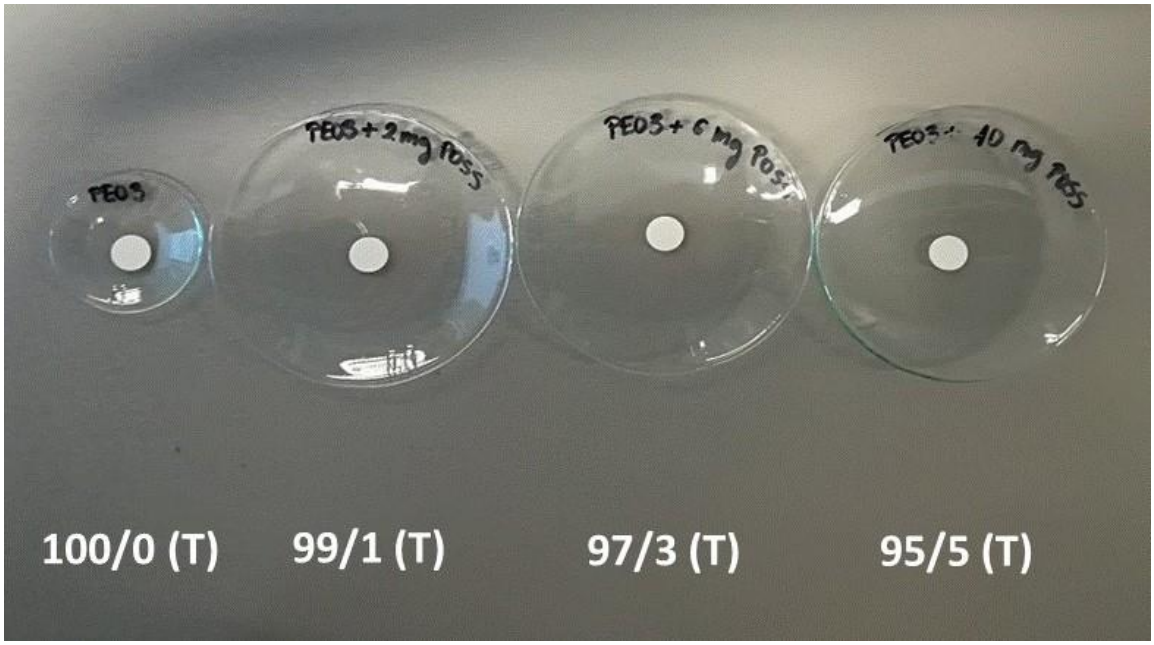
Odvagani suhi praškasti uzorci PEO-a i fenil hib-POSS-a u količinama, odnosno masenim udjelima navedenim u tablici 4 homogenizirani su u ahatnom tarioniku svaki po 5 minuta. Svaki uzorak je prešan 1 minutu u hidrauličkoj preši pod opterećenjem od 5 tona (slika 16).

Tablica 4. Sastav pastila PEO/fenil hib-POSS nanokompozita.

OZNAKA		**SASTAV**			
		PEO / mg	**PEO / mas.%**	**fenil hib-POSS / mg**	**fenil hib-POSS / mas.%**
PEO/fenil hib-POSS (T)	**100/0**	200	100	0	0
	99/1	200	99	2	1
	97/3	200	97	6	3
	95/5	200	95	10	5

Slika 16. Hidraulička preša Specac za prešanje uzoraka i pravljenje pastila

Isprešane pastile su stavljene na zasebna satna stakalca te taljene u vakuum sušioniku tijekom 8 sati pri temperaturi 90 °C (slika 17).



Slika 17. Pastile uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita različitog sastava prije taljenja

2.3. Metoda rada i aparatura

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinske karakteristike PEO/fenil hib-POSS nanokompozita određivane su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^{e} (Mettler Toledo, Švicarska) u struji dušika (30 $cm^3 \cdot min^{-1}$). Svi analizirani uzorci su prvo ohlađeni od 25 do –90 °C brzinom od 20 °C min^{-1}, te su na toj temperaturi zadržani 10 minuta. Zatim su zagrijani do 120 °C brzinom 20 °C min^{-1} (DSC krivulje prvog zagrijavanja) i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Nakon toga su uzorci ohlađeni na –90 °C brzinom 20 °C min^{-1} (DSC krivulje hlađenja) te na –90 °C zadržani 10 minuta. Konačno su uzorci još jednom zagrijani na 120 °C brzinom od 20 °C min^{-1} (DSC krivulje drugog zagrijavanja). Kalibracija uređaja provedena je s indijem, a sustav je stabiliziran 1 sat prije početka rada. Uzorci PEO/fenil hib-POSS nanokompozita približne mase 20 mg zatvoreni su u aluminijske posude s probušenim poklopcem. Dobivene DSC krivulje svedene su na jediničnu masu (normalizirane). Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Za svaki uzorak napravljena su dva paralelna mjerenja. Prema normi sve toplinske značajke DSC krivulja određene su iz krivulja drugog zagrijavanja.

Slika 18. a) Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^{e} (Mettler Toledo, Švicarska) i b) mjerno osjetilo

Postupak rada:

1. Uključiti računalo, zatim DSC, termostatirati uz konstantan protok plina (30 cm^3min^{-1})
2. Odvagati uzorak u aluminijskoj posudici, poklopiti poklopcem i zatvoriti u presi. Ako uzorak zagrijavanjem otpušta plinovite produkte (isparavanje, razgradnja i sl.) potrebno je prethodno iglicom probušiti aluminijski poklopčić.
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetila (S), a praznu aluminijsku posudicu s poklopcem u desni dio mjernog osjetila (R) (slika 18 b).
4. Snimanje i obradu podataka provesti pomoću STARe softwarea.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourieovom transformacijom

Interakcije između PEO-a i fenil hib-POSS-a ispitivane su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom na FT-IR spektrofotometru Spectrum One (Perkin Elmer, SAD). Ispitivanje je provedeno u području valnih duljina 650–4000 cm^{-1} uz rezoluciju 4 cm^{-1}. Filmovi i pastile pripremljenih uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

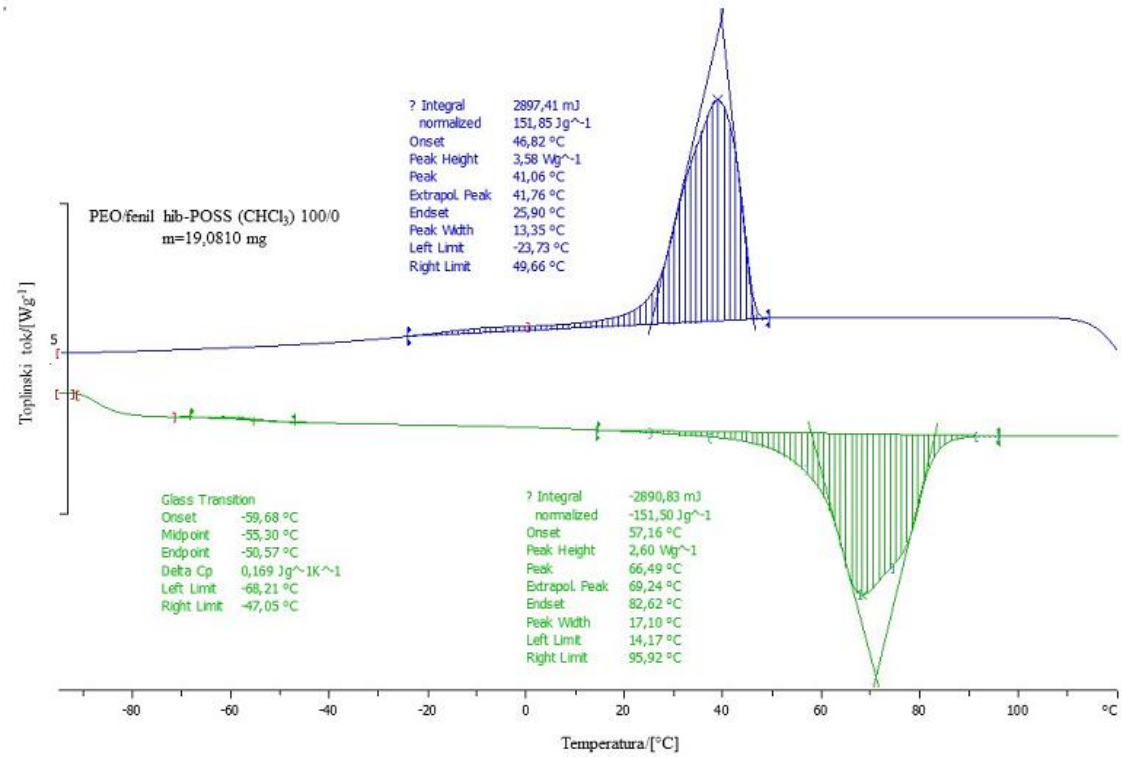
3. REZULTATI

3.1 Toplinske karakteristike PEO/fenil hib-POSS nanokompozita određene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

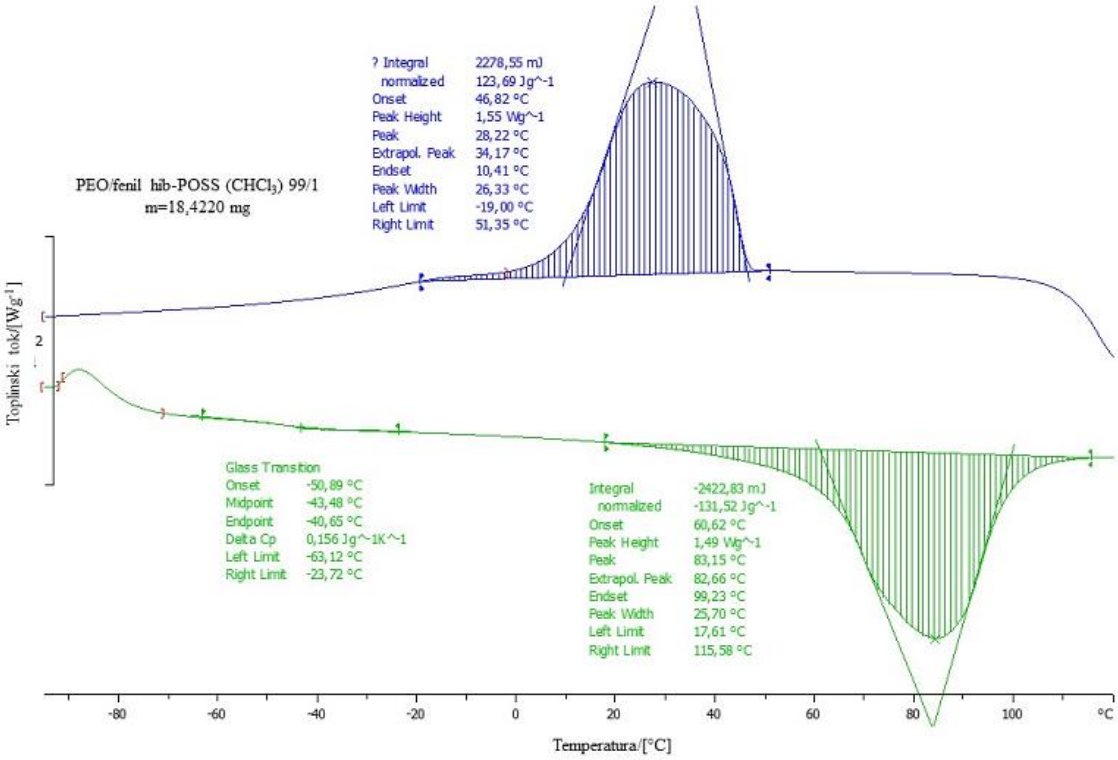
3.1.1. Toplinske karakteristike uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine

Uzorci pripravljeni iz vodene otopine PEO-a, kao i otopine voda/etanol nisu bili zadovoljavajuće kvalitete, stoga nisu ni analizirani diferencijalnom pretražnom kalorimerijom.

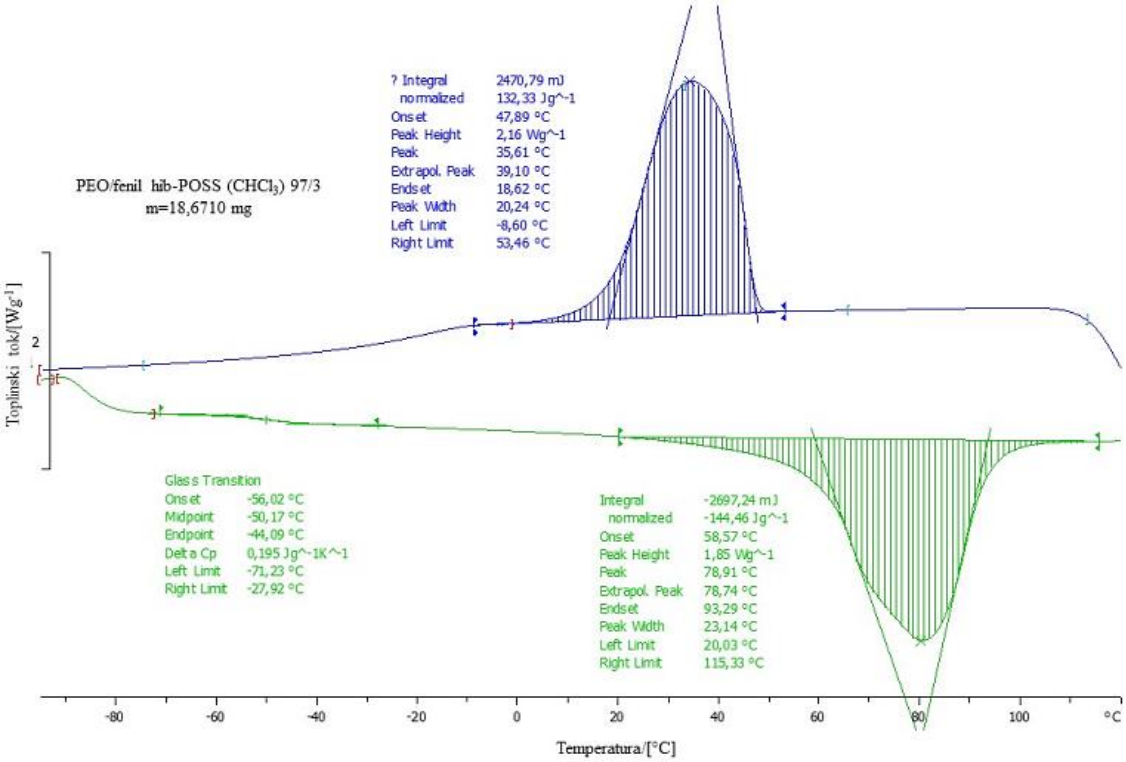
Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita različitog sastava pripremljenih iz otopine kloroforma snimljene u inertnom plinu dušiku prikazane su na slikama 19 – 26. Plavom bojom prikazane su DSC krivulje hlađenja, dok zelena prikazuje DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja. Na slikama 19 –22 prikazane su DSC krivulje i njihove značajke prvog mjerenja, a na slikama 23–26 prikazane su DSC krivulje i njihove značajke dobivene ponovljenim mjerenjem. Značajke DSC krivulja dvaju mjerenja, te njihova srednja vrijednost određene prema slici 9 prikazane su u tablici 5.



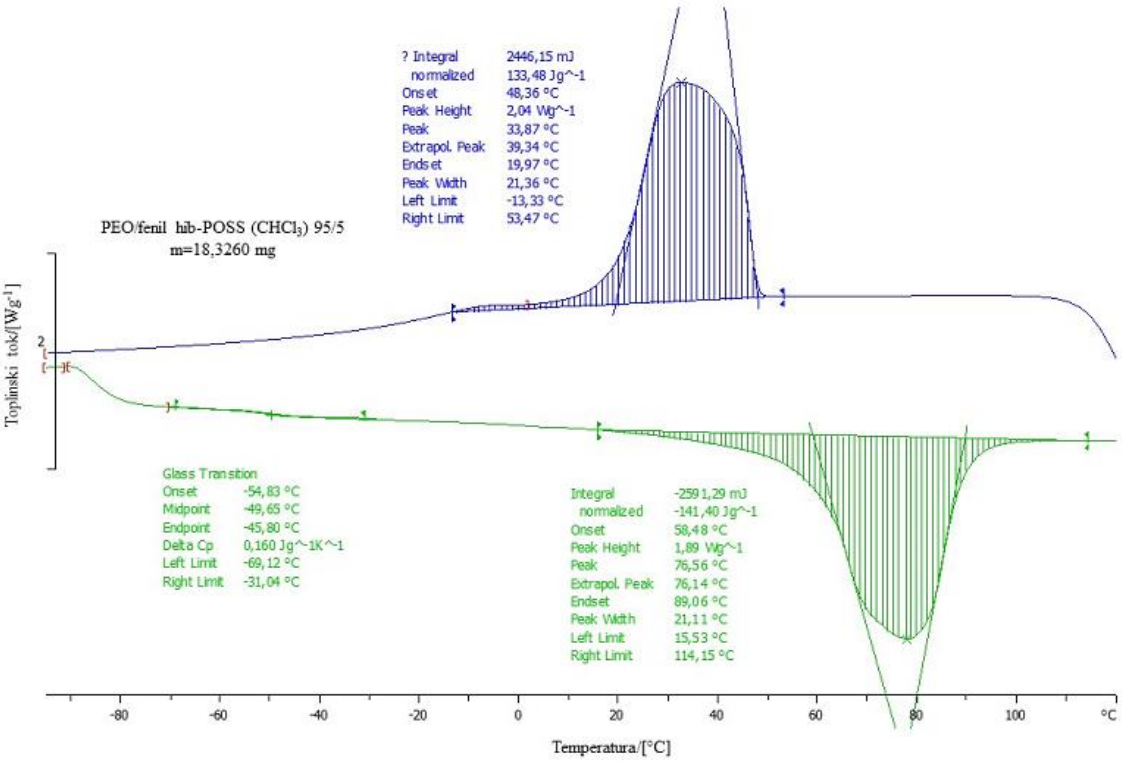
Slika 19. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 100/0** nanokompozita; 1. mjerenje



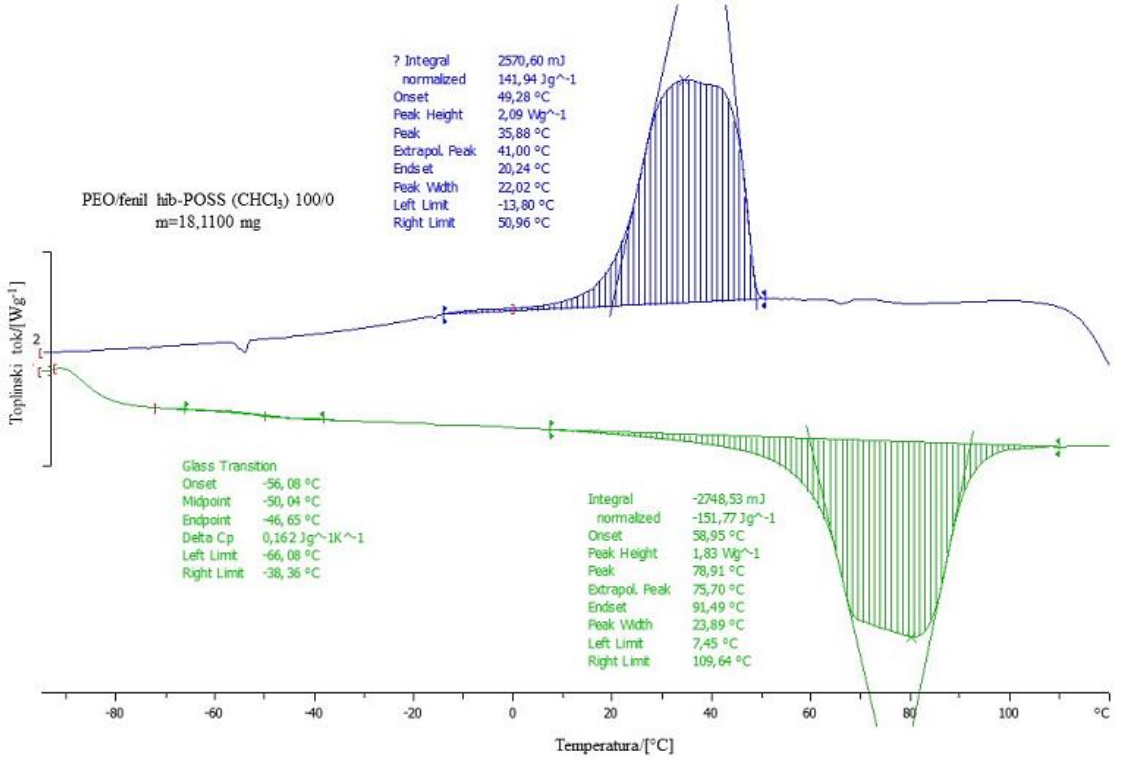
Slika 20. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 99/1** nanokompozita; 1. mjerenje



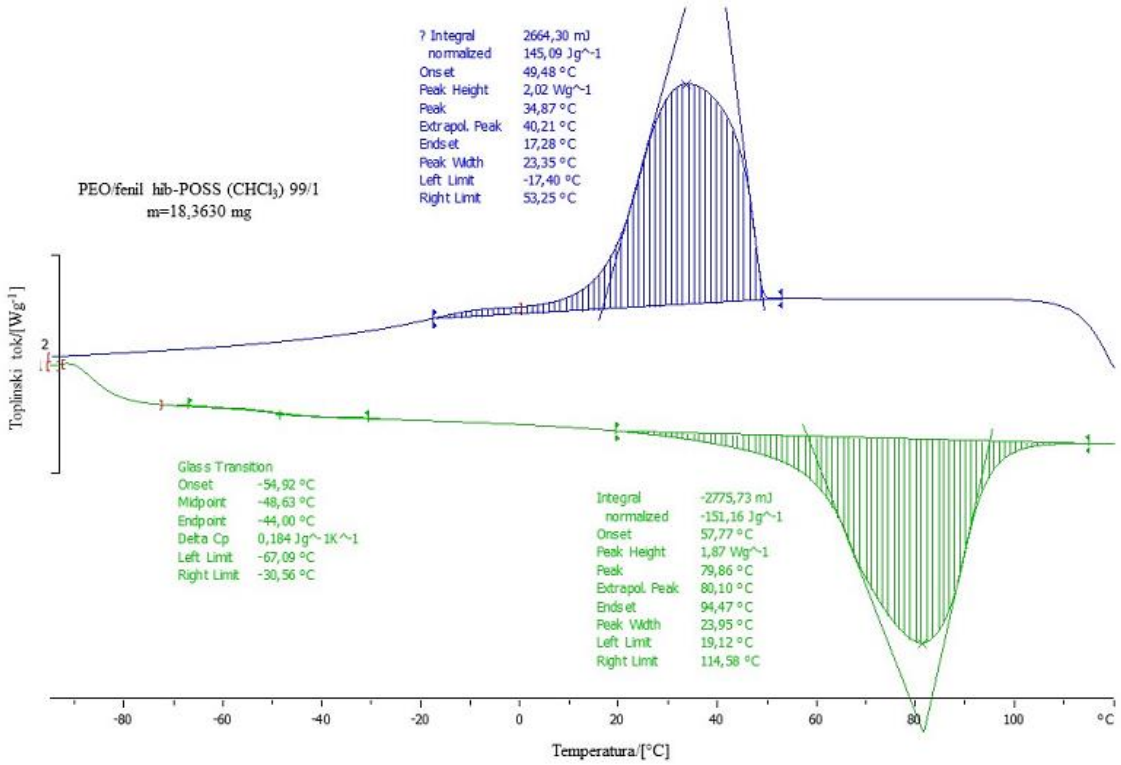
Slika 21. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 97/3** nanokompozita; 1. mjerenje



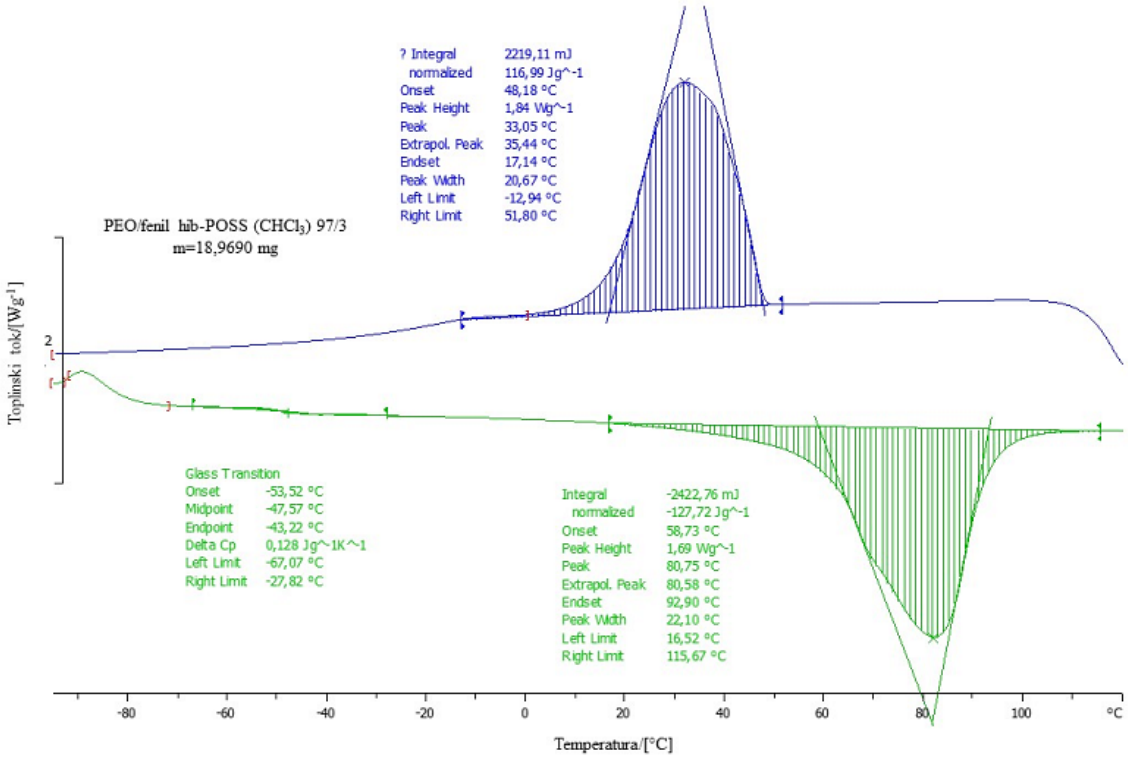
Slika 22. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 95/5** nanokompozita; 1. mjerenje



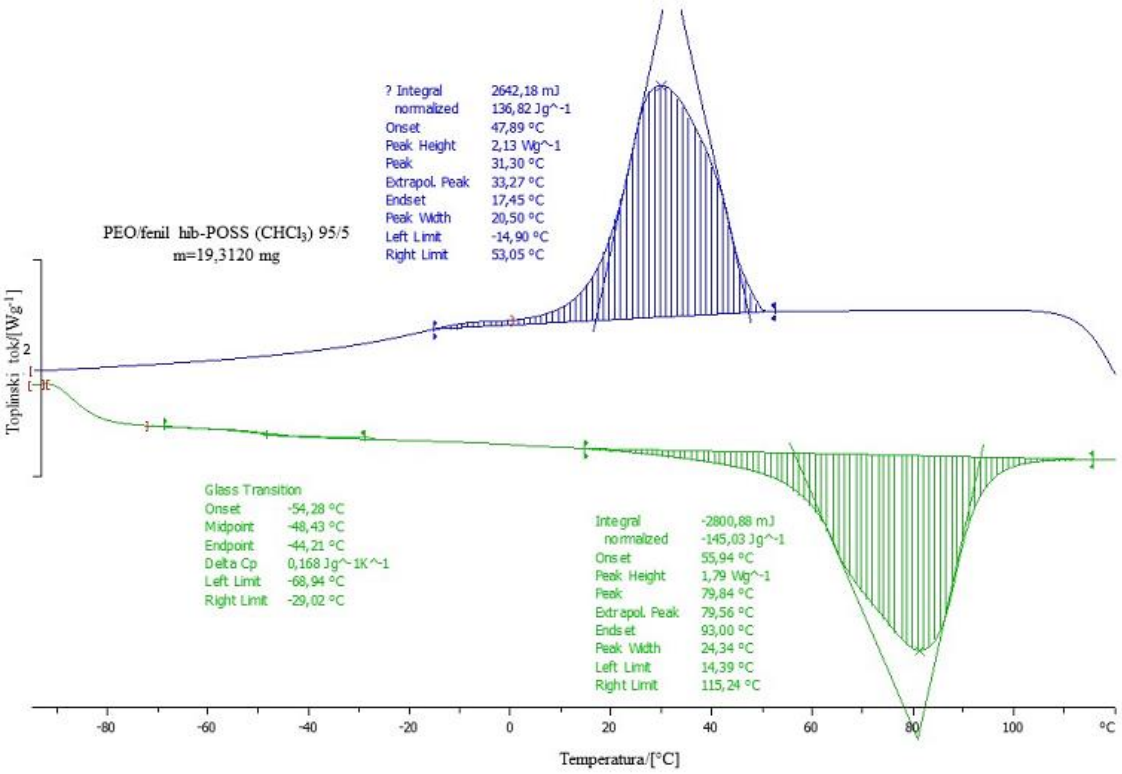
Slika 23. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 100/0** nanokompozita; 2. mjerenje



Slika 24. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 99/1** nanokompozita; 2. mjerenje



Slika 25. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 97/3** nanokompozita, 2. mjerenje



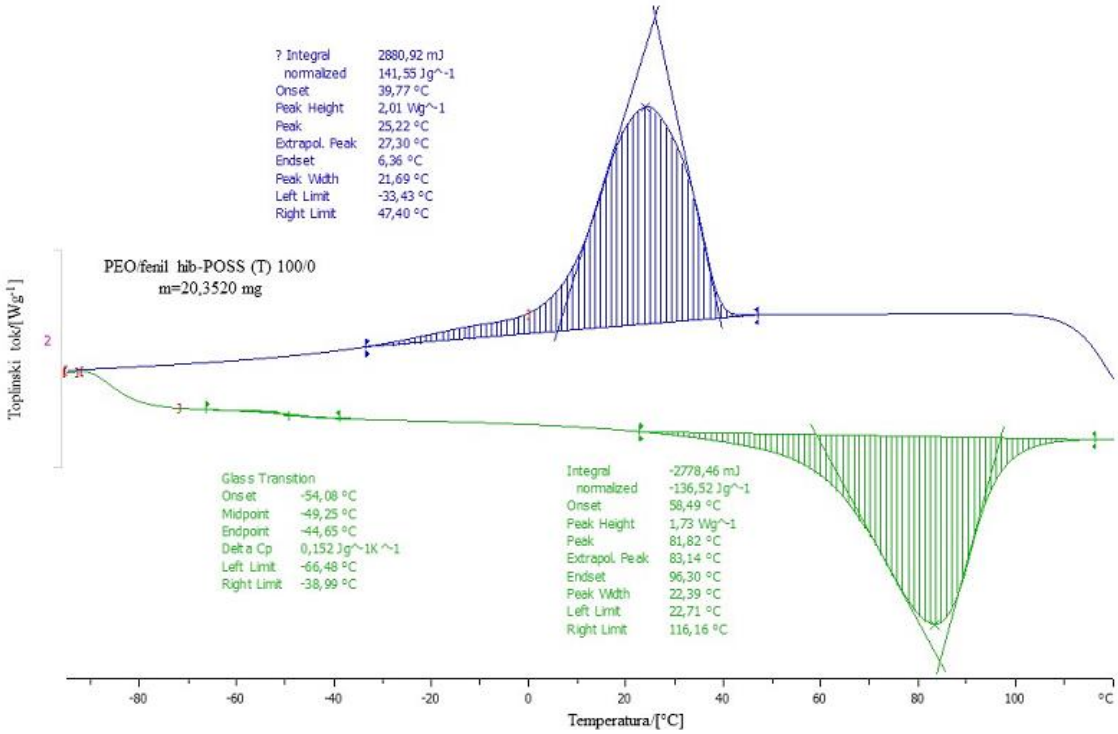
Slika 26. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 95/5** nanokompozita; 2. mjerenje

Tablica 5. Značajke normaliziranih DSC krivulja uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma.

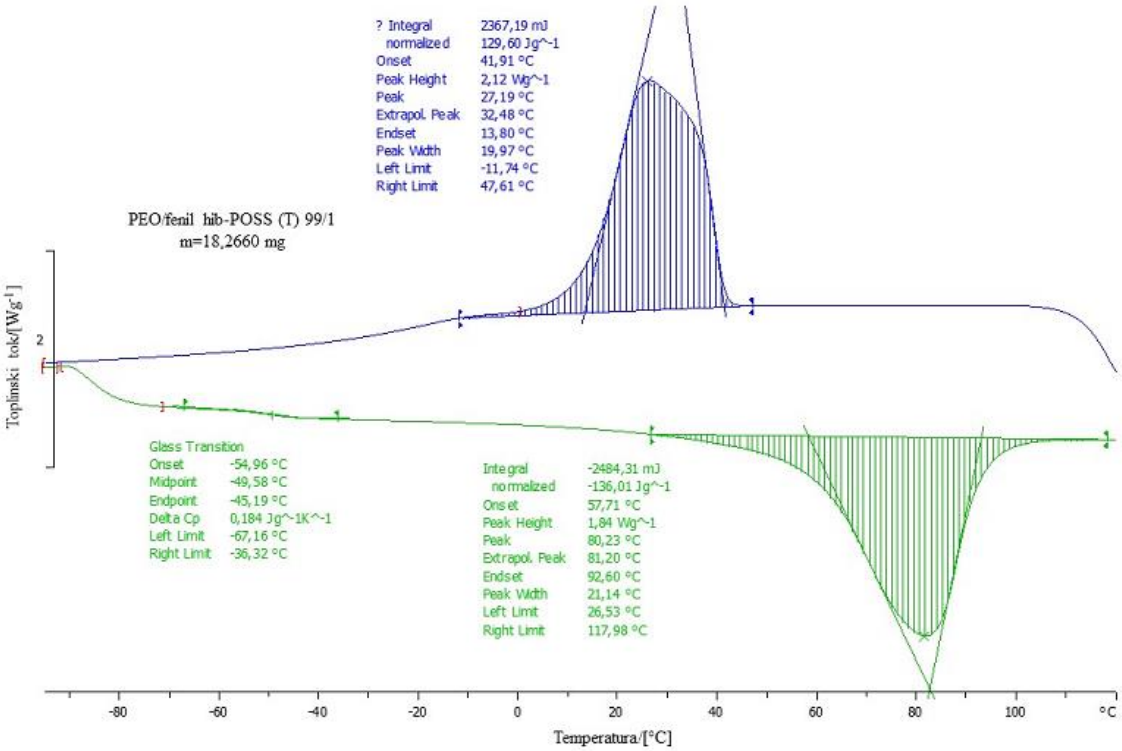
Značajke		PEO/fenil hib-POSS ($CHCl_3$)											
		100/0			99/1			97/3			95/5		
		1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost
T_g/[°C]	T_{eig}	-60	-56	-58	-51	-55	-53	-56	-54	-55	-55	-54	-55
	T_{mg}	-55	-50	-53	-43	-49	-46	-50	-48	-49	-50	-48	-49
	T_{efg}	-51	-47	-49	-41	-44	-42	-44	-43	-44	-46	-44	-45
Δc_p/[J/g°C]		0,17	0,16	0,17	0,16	0,18	0,17	0,20	0,13	0,16	0,16	0,17	0,16
T_m/[°C]	T_{eim}	57	59	58	61	58	59	59	59	59	58	56	57
	T_{pm}	66	79	73	83	80	82	79	81	80	77	80	78
	T_{efm}	83	91	87	99	94	97	93	93	93	89	93	91
ΔH_m/[J/g]		-151,5	-151,8	-151,6	-131,5	-151,2	-141,3	-144,5	-127,7	-136,1	-141,4	-145,0	-143,2
T_c/[°C]	T_{eic}	47	49	48	47	49	48	48	48	48	48	48	48
	T_{pc}	41	36	38	28	35	32	36	33	34	34	31	33
	T_{efc}	26	20	23	10	17	14	19	17	18	20	17	19
ΔH_c/[J/g]		151,9	141,9	146,9	123,7	145,1	134,4	132,3	117,0	124,7	133,5	136,8	135,2
χ_c/[%]		74	74	74	65	74	70	73	64	68	73	74	74

3.1.2. Toplinske karakteristike uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine

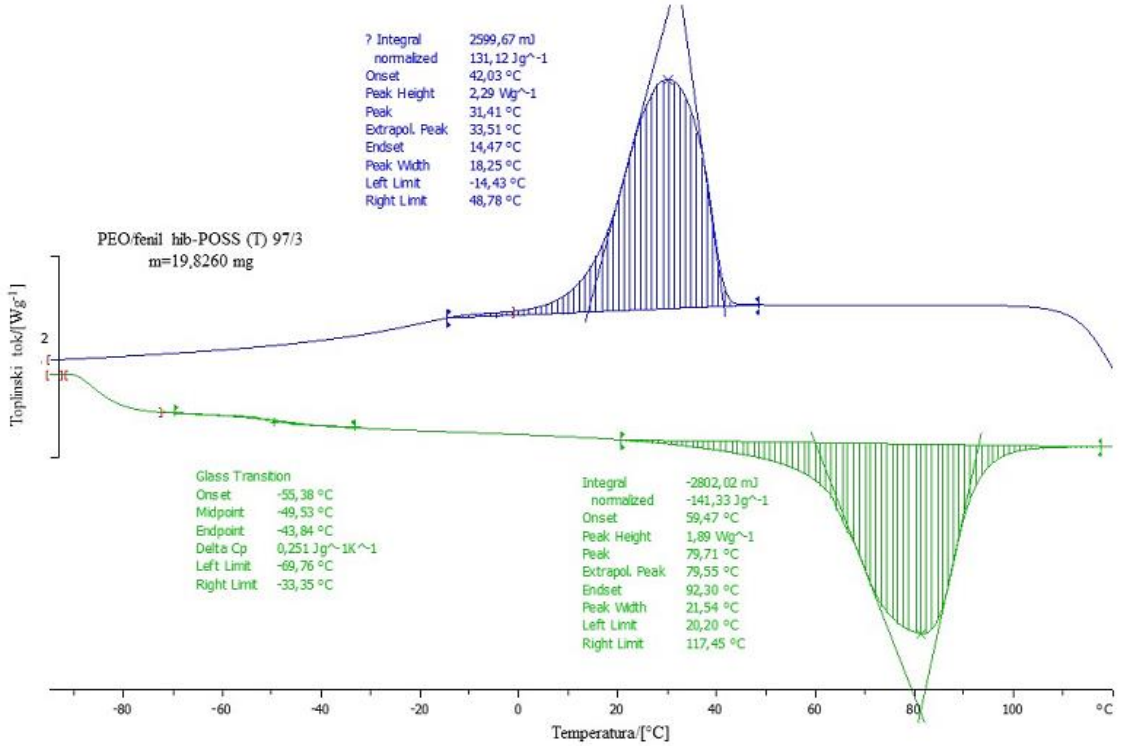
Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita različitog sastava pripremljenih iz taljevine snimljene u inertnom plinu dušiku prikazane su na slikama 27–34. Na slikama 27–30 prikazane su DSC krivulje i njihove značajke dobivene prvim mjerenjem, a na slikama 31–34 prikazane su DSC krivulje i njihove značajke dobivene drugim mjerenjem. Značajke DSC krivulja dvaju mjerenja, te njihova srednja vrijednost određene prema slici 9 prikazane su u tablici 6.



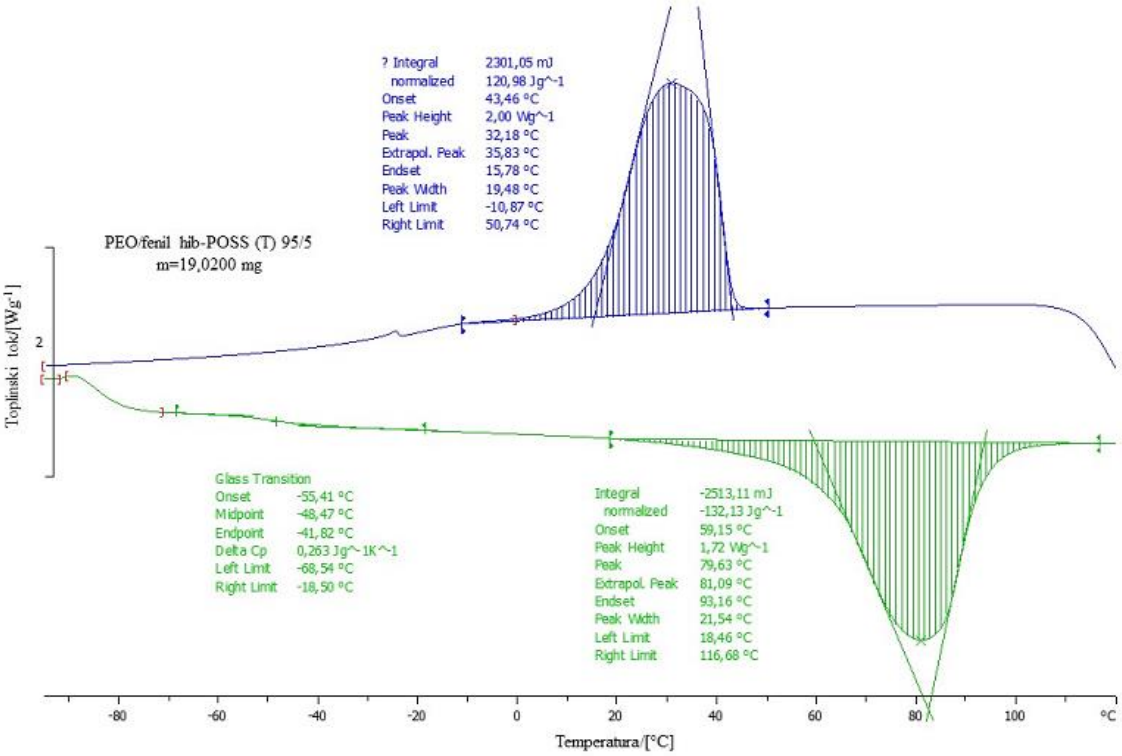
Slika 27. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 100/0** nanokompozita; 1. mjerenje



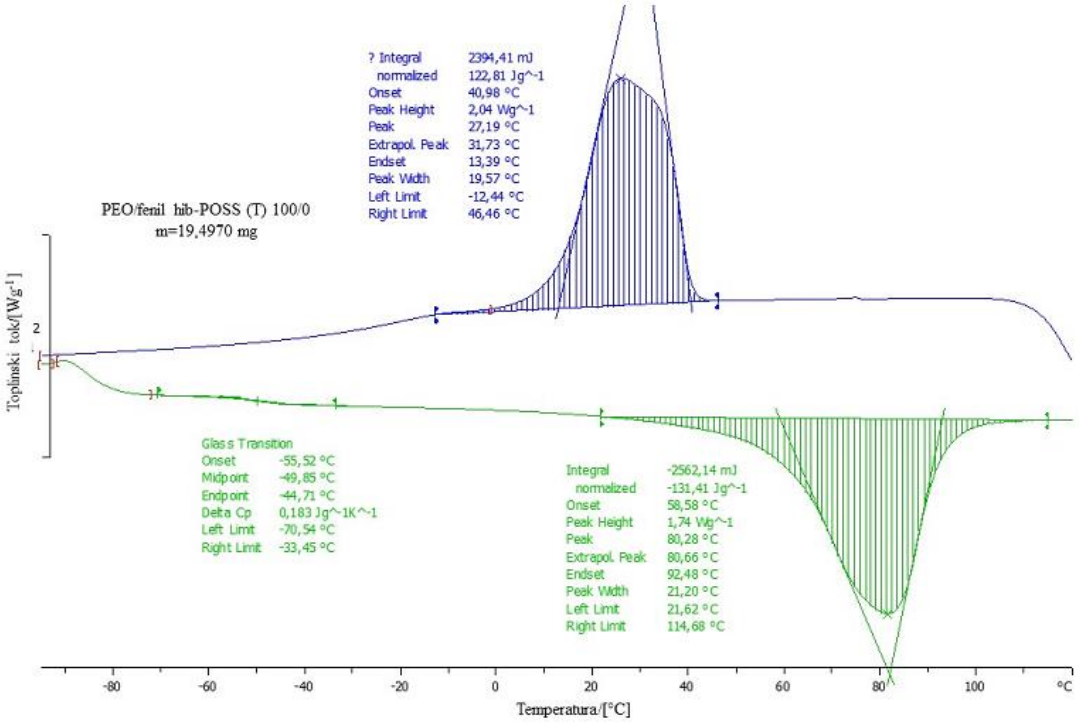
Slika 28. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 99/1** nanokompozita; 1. mjerenje



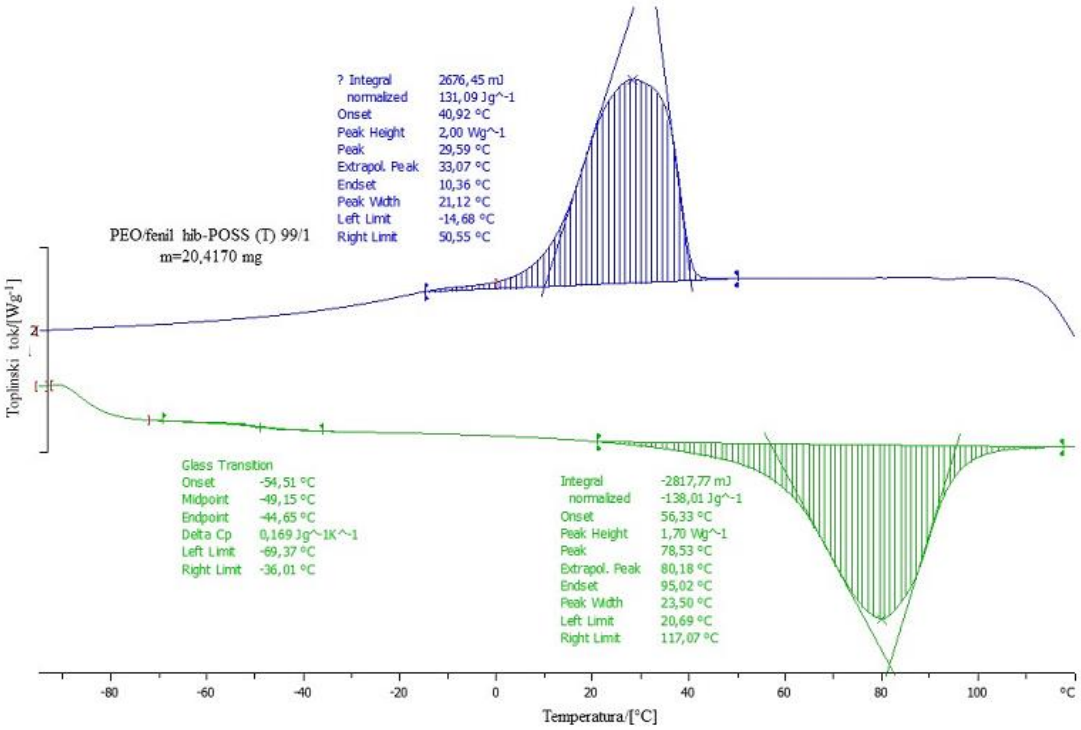
Slika 29. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 97/3** nanokompozita; 1. mjerenje



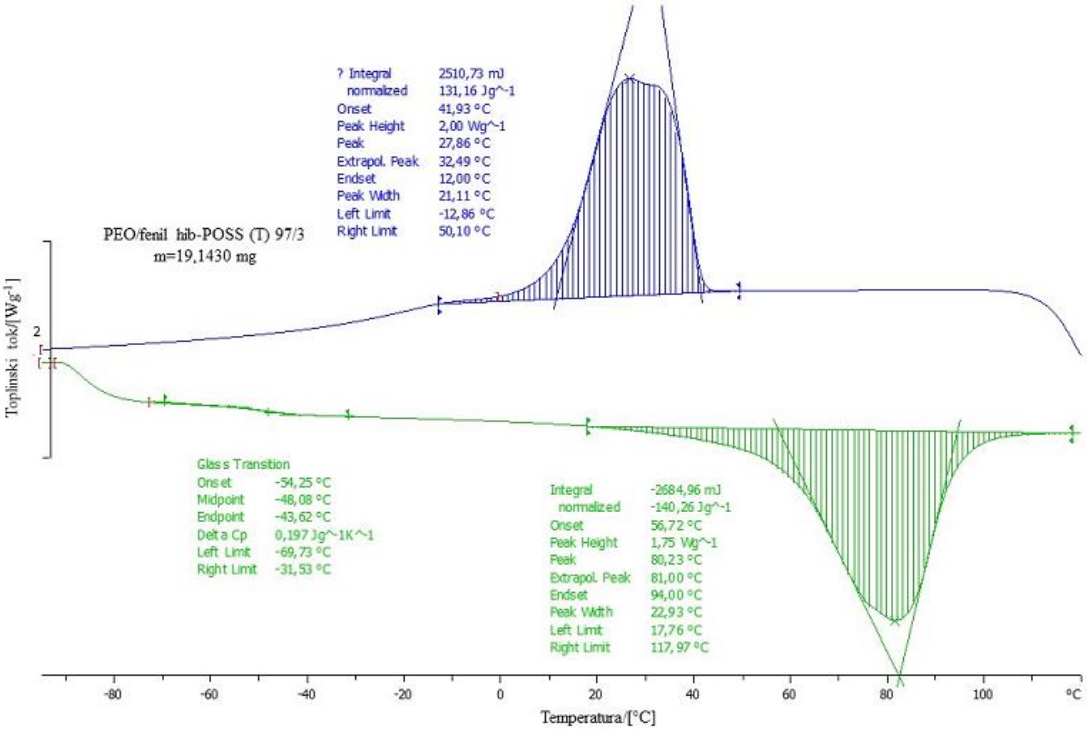
Slika 30. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 95/5** nanokompozita; 1. mjerenje



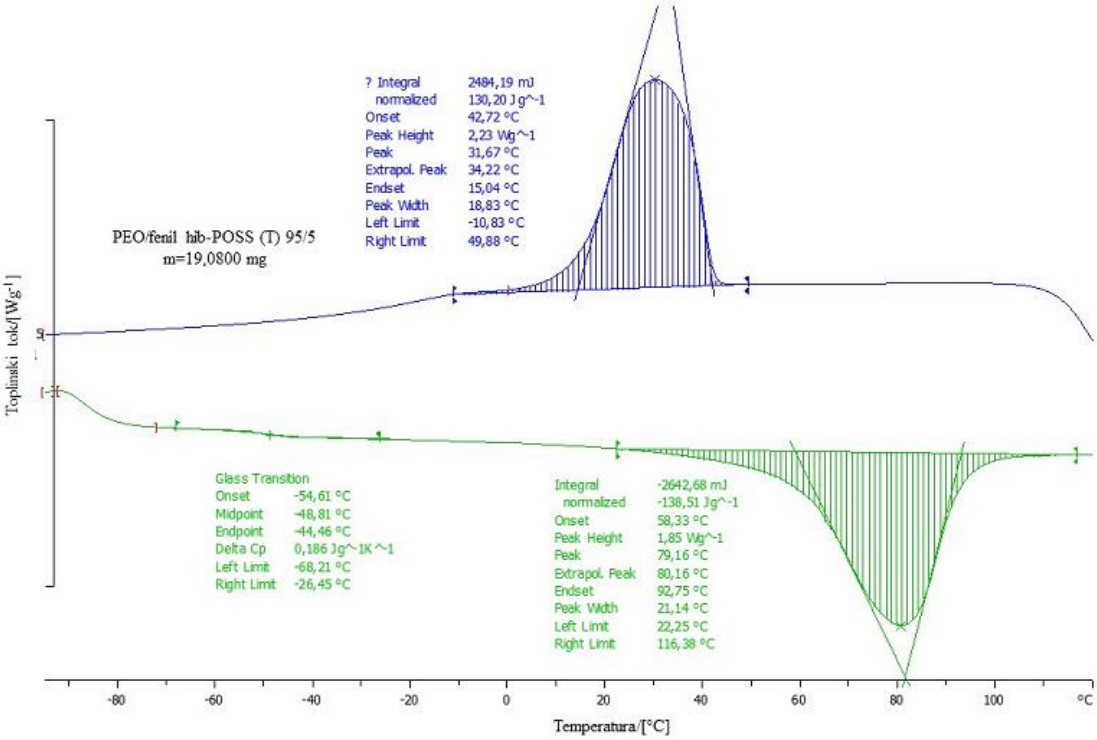
Slika 31. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 100/0** nanokompozita; 2. mjerenje



Slika 32. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 99/1** nanokompozita; 2. mjerenje



Slika 33. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 97/3** nanokompozita; 2. mjerenje



Slika 34. Normalizirana DSC krivulja uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 95/5** nanokompozita; 2. mjerenje

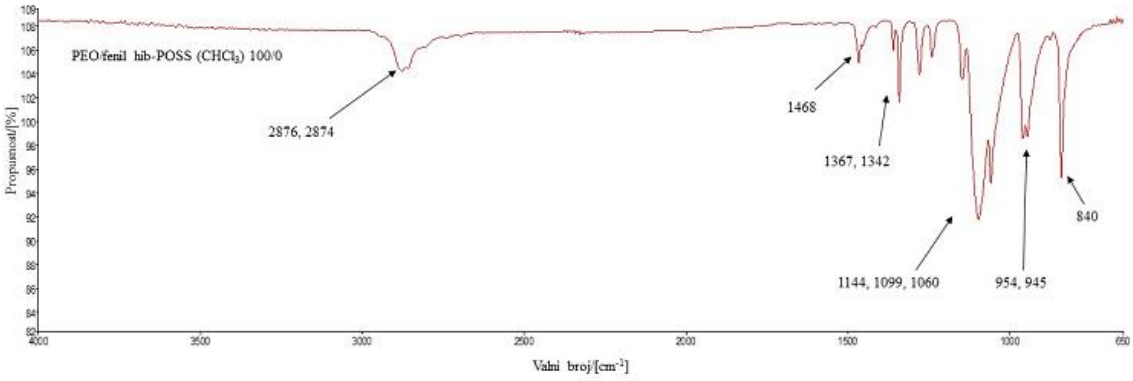
Tablica 6. Značajke normaliziranih DSC krivulja uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine.

Značajke		PEO/fenil hib-POSS (T)											
		100/0			99/1			97/3			95/5		
		1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost	1. mjerenje	2. mjerenje	Srednja vrijednost
T_g/[°C]	T_{eig}	-54	-56	-55	-55	-55	-55	-55	-54	-55	-55	-55	-55
	T_{mg}	-49	-50	-50	-50	-49	-49	-50	-48	-49	-48	-49	-49
	T_{efg}	-45	-45	-45	-45	-45	-45	-44	-44	-44	-42	-44	-43
Δc_p/[J/g°C]		0,15	0,18	0,17	0,18	0,17	0,18	0,25	0,20	0,22	0,26	0,19	0,22
T_m/[°C]	T_{eim}	58	59	59	58	56	57	59	57	58	59	58	59
	T_{pm}	82	80	81	80	79	79	80	80	80	79	79	79
	T_{efm}	96	92	94	93	95	94	92	94	93	93	93	93
ΔH_m/[J/g]		-136,5	-131,4	-134,0	-136,0	-138,0	-137,0	-141,3	-140,3	-140,8	-132,1	-138,5	-135,3
T_c/[°C]	T_{eic}	40	41	40	42	41	41	42	42	42	43	43	43
	T_{pc}	25	27	26	27	30	28	31	28	30	32	32	32
	T_{efc}	6	13	10	14	10	12	14	12	13	16	15	15
ΔH_c/[J/g]		141,6	122,8	132,2	129,6	131,1	130,3	131,1	131,2	131,1	121,0	130,2	125,6
χ_c/[%]		67	64	65	67	68	68	71	71	71	68	71	69

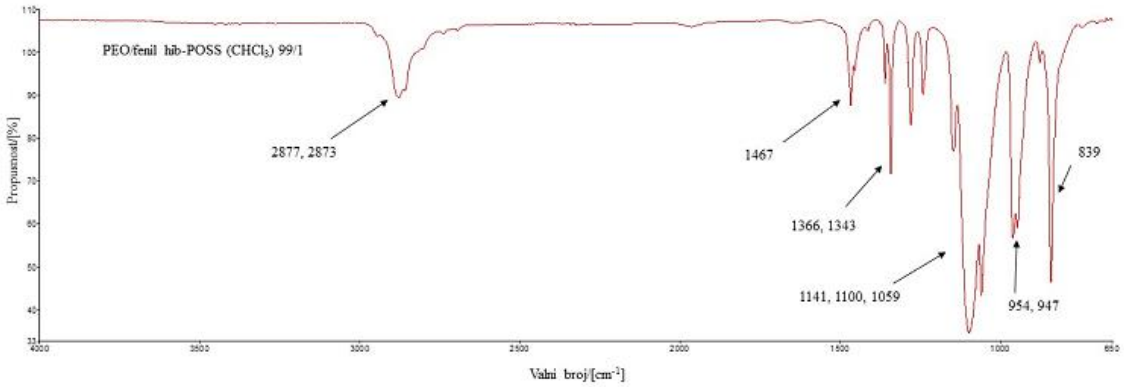
3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

3.2.1 FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma

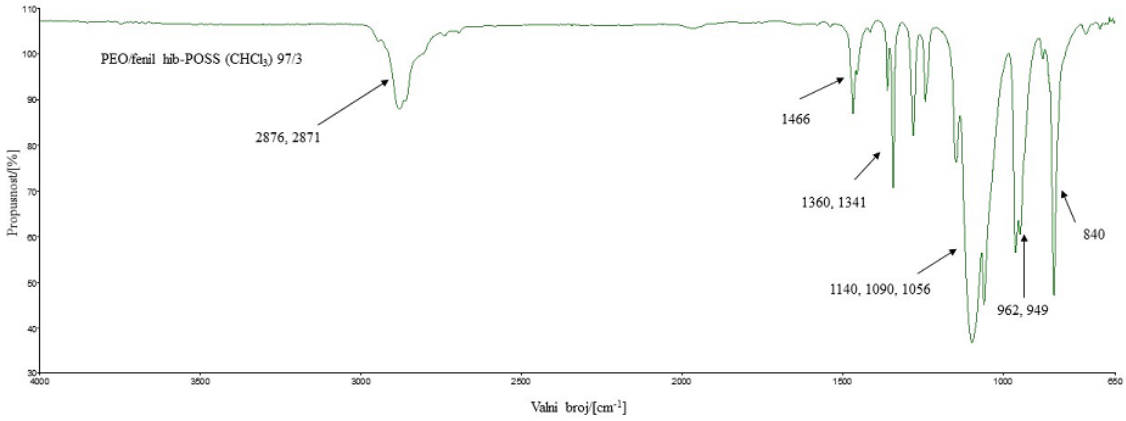
Na slikama 35–38 prikazani su FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma, a u tablici 7 navedeni su valni brojevi najvažnijih vibracijskih vrpci danih uzoraka.



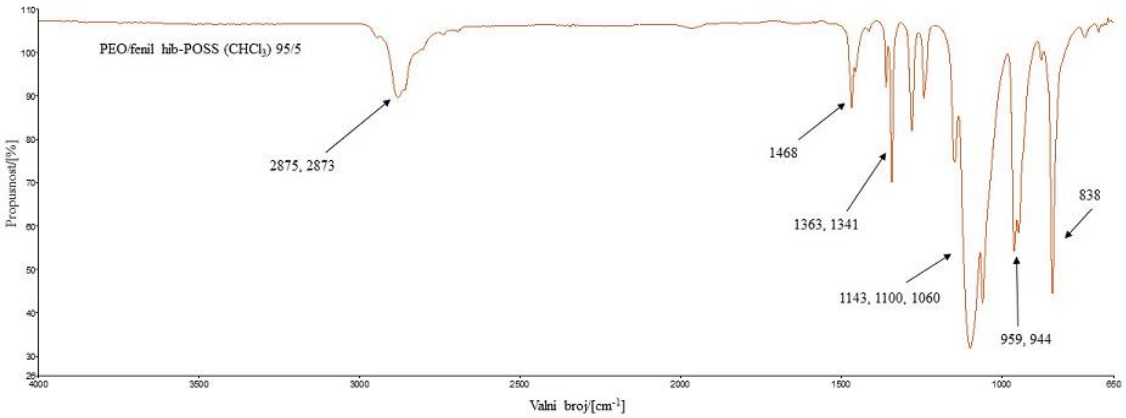
Slika 35. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 100/0** nanokompozita



Slika 36. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 99/1** nanokompozita



Slika 37. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 97/3** nanokompozita

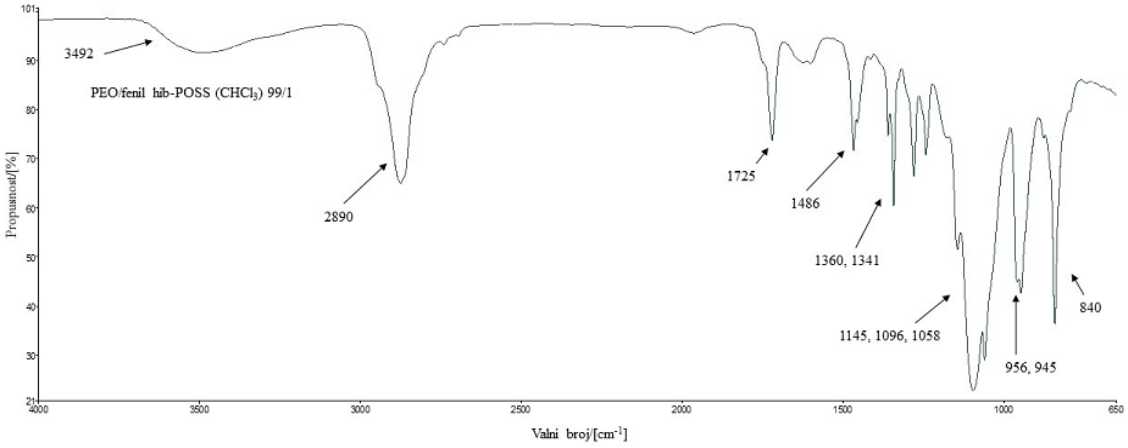


Slika 38. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 95/5** nanokompozita

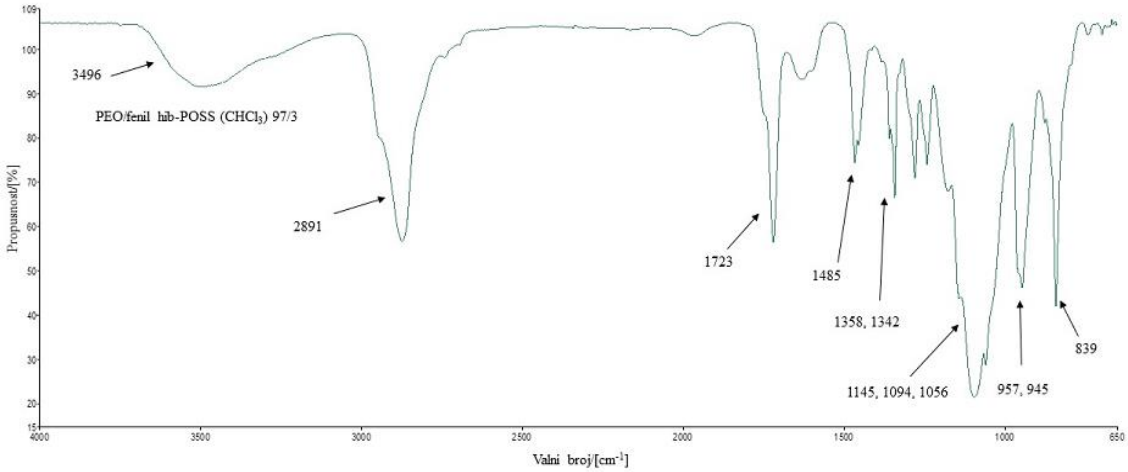
Tablica 7. Valni brojevi karakterističnih vibracijskih vrpci uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma.[46]

Oznaka	**CH_2 istezanje sim. / asim.**	**CH_2 strižna deformacija sim. / asim.**	**CH_2 njihanje (*doublet*)**	**C-O-C istezanje sim. (*triplet*)**	**CH_2 njihanje (sim. / asim.) / istezanje**	**CH_2 / C-O-C njihanje / strižna deformacija**
PEO/fenil hib-POSS ($CHCl_3$)						
100/0	2876, 2874	1468	1367, 1342	1144, 1099, 1060	954,945	840
99/1	2877, 2873	1467	1366, 1343	1141, 1100, 1059	954, 947	839
97/3	2876, 2871	1466	1360, 1341	1140, 1090, 1056	962, 949	840
95/5	2875, 2873	1468	1363, 1341	1143, 1100, 1060	959, 944	838

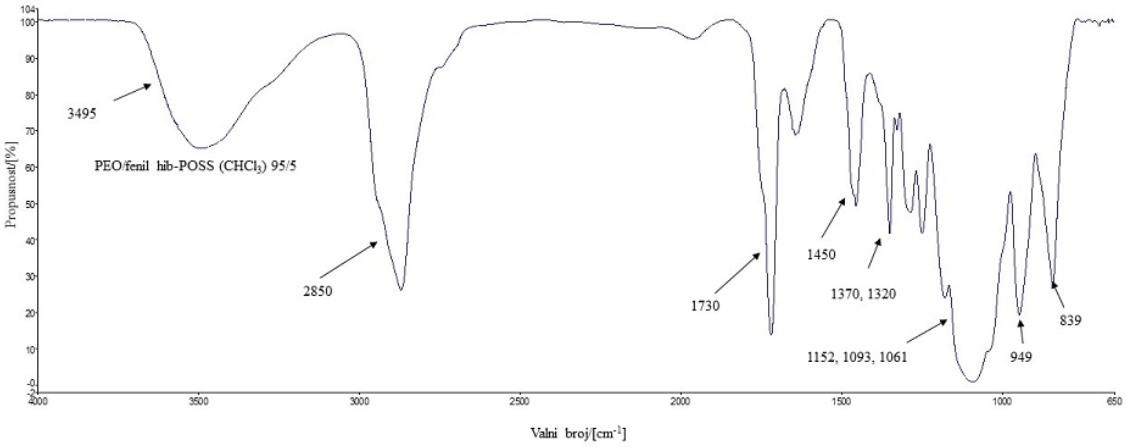
Na slikama 39–41 prikazani su FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma dobivenih nakon daljnjeg sušenja pri temperaturi iznad temperature tališta, a u tablici 8 valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpci danih uzoraka.



Slika 39. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 99/1** nanokompozita dodatno sušenog iznad temperature tališta



Slika 40. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 97/3** nanokompozita dodatno sušenog iznad temperature tališta



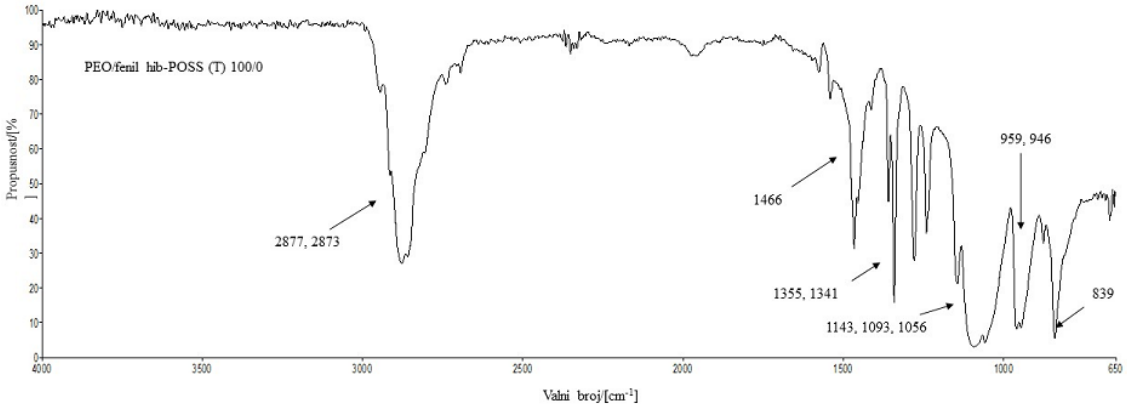
Slika 41. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **($CHCl_3$) 95/5** nanokompozita dodatno sušenog iznad temperature tališta

Tablica 8. Valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpci uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz otopine kloroforma dobivenih nakon daljnjeg sušenja pri temperaturi višoj od temperature taljenja kristalne faze PEO-a.[46]

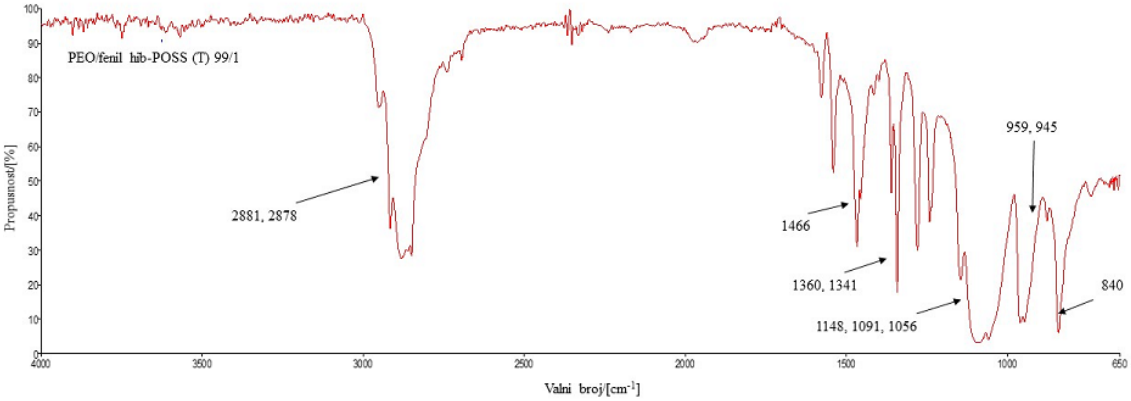
Oznaka	**O - H istezanje**	**CH istezanje sim. / asim.**	**C = O istezanje**	**CH_2 strižna deformacija sim. / asim.**	**CH_2 njihanje (*doublet*)**	**C-O-C istezanje sim. (*triplet*)**	**CH_2 njihanje (sim. / asim.) / istezanje**	**CH_2 / C-O-C njihanje / strižna deformacija**
PEO/fenil hib-POSS ($CHCl_3$)								
99/1	3492	2890	1725	1486	1360, 1341	1145, 1096, 1058	956, 945	840
97/3	3496	2891	1723	1485	1358, 1342	1145, 1094, 1056	957, 945	839
95/5	3495	2850	1730	1450	1370, 1320	1152, 1093, 1061	949	839

3.2.2 FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine

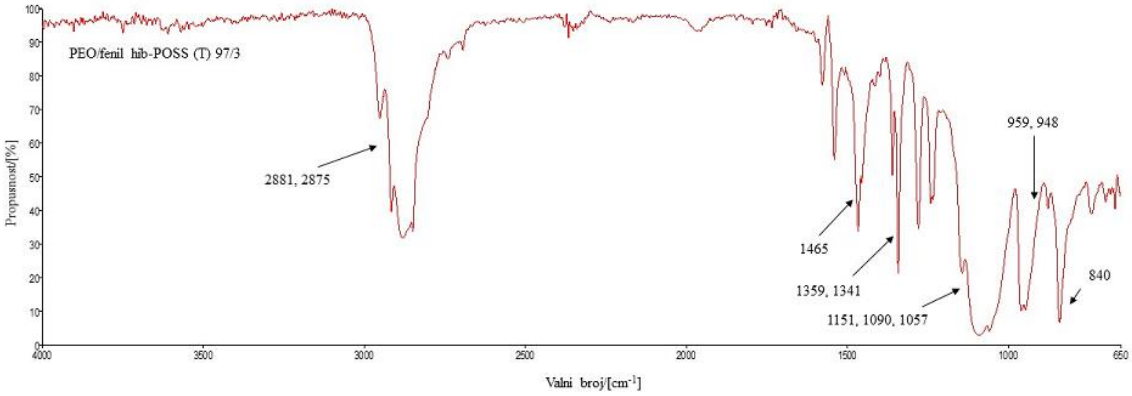
Na slikama 42–45 prikazani su FT-IR spektrogrami uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine, a u tablici 9 valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpci danih uzoraka.



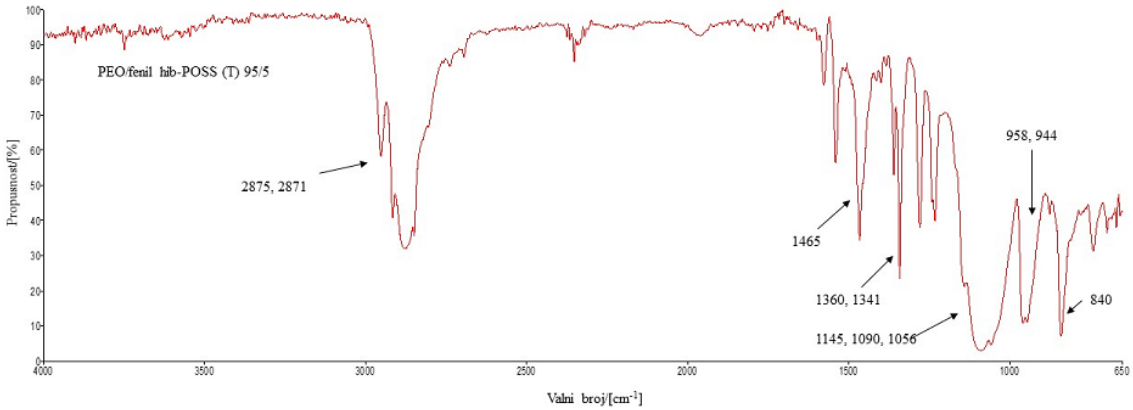
Slika 42. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 100/0** nanokompozita



Slika 43. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 99/1** nanokompozita



Slika 44. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 97/3** nanokompozita



Slika 45. FT-IR spektrogram uzorka PEO/fenil hib-POSS **(T) 95/5** nanokompozita

Tablica 9. Valni brojevi najistaknutijih vibracijskih vrpci uzoraka PEO/fenil hib-POSS nanokompozita pripremljenih iz taljevine.[46]

Oznaka	**CH_2 istezanje sim. / asim.**	**CH_2 strižna deformacija sim. / asim.**	**CH_2 njihanje (*doublet*)**	**C-O-C istezanje sim. (*triplet*)**	**CH_2 njihanje (sim. / asim.) / istezanje**	**CH_2 / C-O-C njihanje / strižna deformacija**
PEO/fenil hib-POSS (T)						
100/0	2877, 2873	1466	1355, 1341	1143, 1093, 1056	959, 946	839
99/1	2881, 2878	1466	1360, 1341	1148, 1091, 1056	959, 945	840
97/3	2881, 2875	1465	1359, 1341	1151, 1090, 1057	959, 948	840
95/5	2875, 2871	1465	1360, 1341	1145, 1090, 1056	958, 944	840

4. RASPRAVA

U ovome radu ispitani su načini priprave polimernog nanokompozita dobivenoga miješanjem poli(etilen-oksida) (PEO) i fenil hepta izobutil polihedralnog oligomernog silseskvioksana (fenil hib-POSS). Uzorci PEO-a modificirani dodatkom 1, 3 i 5% fenil hib-POSS nanopunila pripravljeni su različiti metodama: izlijevanjem filma iz vodene otopine, iz otopine kloroforma, te u obliku pastila dobivenih prešanjem i naknadnim taljenjem.

Tijekom pripreme uzoraka primijećeno je različito ponašanje polimerne matrice (PEO) i nanopunila (fenil hib-POSS), kao i dobivenih uzoraka mješavina. Tako je primjenom metode izlijevanja filma iz vodene otopine zapaženo stvaranje aglomerata fenil hib-POSS-a na njenoj površini. Utvrđeno je da je fenil hib-POSS izrazito hidrofoban te da se čestice fenil hib-POSS-a ne mogu jednoliko dispergirati u vodenoj otopini. Dispergiranje fenil hib-POSS-a u vodenoj otopini etanola je bolje, ali tijekom sušenja dolazi do taloženja i aglomeracije nanočestica. Nađeno je da je kloroform dobro otapalo za PEO i fenil hib-POSS, ali filmovi priređeni iz otopine kloroforma nakon sušenja također pokazuju aglomeriranje čestica nanopunila.

Druga serija uzoraka pripremljena je prešanjem u obliku pastila koje su taljenje 8 sati pri temperaturi 90 °C. Filmovi i pastile pripremljeni su dodatkom 1, 3 i 5% nanopunila (tablice 3 i 4).

Svim pripravljenim uzorcima određene su toplinske karakteristike (staklište, talište, kristalište, toplina taljenja i toplina kristalizacije) diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u inertu. Na rezultate DSC mjerenja znatan utjecaj ima toplinska prošlost materijala te se, prema normi ISO 11357-3:2011 (E) obavezno provodi preliminarno zagrijavanje, što je i ovdje učinjeno. Svi prikazani rezultati u ovom radu dobiveni su određivanjem toplinskih karakteristika uzoraka iz drugog ciklusa zagrijavanja, a radi uspoređivanja su normalizirani na masu od 1 g.

Uzorci pripremani iz vodene otopine PEO-a, kao i otopine voda/etanol nisu bili zadovoljavajuće kvalitete, stoga nisu ni analizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Normalizirane DSC krivulje PEO/fenil hib-POSS-a filmova različitog sastava pripremljenih iz otopine kloroforma prikazane su na slikama 19 do 22 i 23 do 26, a njihove toplinske karakteristike određene prvim i drugim mjerenjem te njihova srednja vrijednost u tablici 5. Na DSC krivuljama zagrijavanja uočava se staklasti prijelaz u

temperaturnom području od −60 °C do −40 °C koji odgovara staklištu PEO-a, te endotermni pik u području 56−99 °C s maksimumom pri temperaturi oko 50 °C, a koji odgovara taljenju kristalne faze djelomično kristalnog polimera, PEO. Na DSC krivuljama hlađenja uočava se jedan endotermni pik u području od 10 do 49 °C s pikom pri temperaturi oko 35 °C. PEO je djelomično kristalan polimer koji sadrži 74% kristalne faze. Dodatak fenil hib-POSS-a ne utječe na promjenu udijela kristalne faze PEO-a.

Usporedbom rezultata 1. i 2. mjerenja se može uočiti za pojedine uzorke znatno odstupanje. Stoga se izvođenje zaključaka na osnovu srednje vrijednosti ponovljenih mjerenja ne može smatrati pouzdanim.

Normalizirane DSC krivulje uzoraka PEO/fenil hib-POSS-a nanokompozita različitog sastava pripremljenih u obliku pastila iz taljevine, dobivene ponovljenim mjerenjima, prikazane su na slikama 27 do 30 i 31 do 34, a njihove toplinske karakteristike prikazane su u tablici 6. Na DSC krivuljama PEO/fenil hib-POSS pastila uočavaju se isti fazni prijelazi kao i kod uzoraka pripremljenih iz otopine. Također postoje znatna odstupanja pojedinih vrijednosti ponovljenih mjerenja. Dodatak nanopunila ne utječe na temperature faznih prijelaza PEO-a niti na promjenu udjela kristalne faze.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom upotrebljava se za određivanje strukture polimera te za ispitivanje interakcija između polimerne matrice i nanopunila u nanokompozitima. Utjecaj nanopunila na polimernu matricu karakterizira pomicanje karakterističnih vrpci čistoga polimera, u ovom slučaju PEO-a, prema većim ili manjim valnim duljinama te pojava novih vibracijskih vrpci karakterističnih nanopunilu. FT-IR spektri svih uzorak snimljeni su u području valnih duljina 650–4000 cm^{-1} uz rezoluciju 4 cm^{-1} tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

Uzorci pripremani iz vodene otopine PEO-a, kao i otopine voda/etanol nisu bili zadovoljavajuće kvalitete, stoga nisu ni analizirani infracrvenom spektroskopijom. Također, FT-IR spektar uzorka POSS-a bio je izrazito loše kvalitete te pokazuje velike šumove osim jednog izraženog pika pri 1180 cm^{-1} te niti on nije prikazan.

Na slikama 35 do 38 prikazani su FT-IR spektri uzoraka PEO/fenil hib-POSS filmova pripremljenih iz otopine kloroforma, dok su na slikama 42 do 45 prikazani spektri uzoraka

PEO/fenil hib-POSS pastila pripremljenih iz taljevine. Valne duljine karakterističnih vibracijskih vrpci prikazane u tablici 7, odnosno tablici 9.

Najznačajnije apsorpcijske vrpce uzorka PEO-a identificirane su u području valnih brojeva od 2500−3000cm^{-1} te području od 800−1500 cm^{-1}. Vrpce pri valnom broju 840 cm^{-1} pripisuju se njihajnoj vibracija CH_2 skupine i strižnoj deformaciji C-O-C skupine. Simetrična i asimetrična njihajna vibracija i vibracija istezanja CH_2 skupine, te istezanje C-C veze nalaze se pri 954 i 945 cm^{-1}. Pri 1144, 1099 i 1060 cm^{-1} nalazi se tzv. *triplet* koji se odnosi na simetrično istezanje C-O-C skupine, a ukazuje na postojanje kristalne faze PEO-a. Njihajna vibracija CH_2 skupine pri 1367 i 1342 cm^{-1} predstavlja tzv. *doublet* karakterističan za PEO, a vrpce pri 1468 i 1456 cm^{-1} odnose se na asimetričnu i simetričnu strižnu deformaciju CH_2 skupine. Asimetrično i simetrično istezanje CH_2 skupine pri 2876 i 2874 cm^{-1} predstavljeno je izrazitom vrpcom.[46]

Usporedbom snimljenih FT-IR spektara te njihovih vibracijskih vrpci primijećeno je da dodatak 1, 3 i 5% nanopunila fenil hib-POSS-a ne utječe na položaj vibracijskih vrpci, odnosno FT-IR spektroskopijom nisu uočene interakcije između polimerne matrice i nanopunila.

Kod uzoraka koji su pripremljeni iz otopine kloroforma, ali su dodatno sušeni u vakuumskom sušioniku pri temperaturi iznad temperature taljenja kristalne faze PEO, vidljiva je pojava novih vibracijskih vrpci u području 3490−3500 cm^{-1} i 1720–1730 cm^{-1} (slike 39 do 41, tablica 8). Ovi uzorci nakon hlađenja nisu prešli u čvrsto stanje već su ostali u formi gela, a također su imali miris na octenu kiselinu. Pored toga jasno je vidljiva široka vrpca istezanja hidroksilne (OH) skupine pri valnom broju 3446 cm^{-1}, C-H veze u CH_3 skupini pri 2874 cm^{-1} te C=O istezanje na 1720 cm^{-1} koje je karakteristično za karbonilnu skupinu, čime je potvrđena sumnja da je došlo do kemijske promjene uzorka, odnosno nastajanja octene kiseline.

5. ZAKLJUČCI

- ✓ Uzorak PEO-a modificiran s 1, 3 i 5 % fenil hib-POSS-a nije moguće prirediti tehnikom izlijevanja filma iz vodene otopine kao ni iz vodene otopine etanola budući da je fenil hib-POSS-a izrazito hidrofoban te se nanočestice aglomeriraju. Uzorci se mogu prirediti u obliku filma iz otopine kloroforma koji je zajedničko otapalo za obje komponente. U procesu sušenja polimernih filmova temperatura ne smije biti viša od temperature taljenja kristalne faze PEO-a. U protivnom dolazi do kemijske promjene na polimeru i ne mogu se dobiti filmovi u čvrstom stanju.

- ✓ Uzorci PEO/fenil hib-POSS nanokompozita dobiveni iz otopine i taljevine istraživani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u inertu. PEO je djelomično kristalni polimer s približno 70% kristalne faze. Dodatak fenil hib-POSS-a ne utječe na karakteristike DSC krivulja, odnosno na fazne prijelaze PEO-a, niti na udio kristalne faze polimera.

- ✓ FT-IR spektroskopijom također nije uočen utjecaj dodatka fenil hib-POSS-a na karakteristične apsorpcijske vrpce PEO-a.

6. LITERATURA

1. Z. Janović i B.Vidoša (ur.), Polimerizacija i polimeri, Vol. 1, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 1-9.
2. The Nobel Price. Nobel Media AB 2018. URL: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/index.html (29. rujna 2018.)
3. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8
URL: https://goldbook.iupac.org/html/M/M03667.html (23. rujna 2018.).
4. J. Kahovec, R. B. Fox, K. Hatada, Nomenclature of regular single-strand organic polymers (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 1921–1956.
5. S. Kim et al., Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 216-219.
6. N. S. 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, *Thermochimica Acta* **498** (2010) 71-80.
7. M. M. Crowley et al. Stability of polyethylene oxide in matrix talets prepared by hot-melt extrusion, *Biomaterials* **23** (2002) 4241-4248.
8. J. F. Pinto, K. F. Wunder and A. Okoloekwe, Evaluation of the Potential Use of Poly(ethylene oxide) as Tablet- and Extrudate-Forming Material, *AAPS PharmSci* **6** (2) Article 15 (2004).
9. B. Balakrishnan and A. Jayakrishnan, Chemical Modification of Poly(Vinyl Chloride) using Poly(Ethylene Glycol) to Improve Blood Compatibility, *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol **18** (2) (2005).
10. R. C. Agrawal, G. P. Pandey, Solid polymer electrolytes: materials designing and all.solid-state battery applications: an overview. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 223001.
11. A. M. Stephan and K. S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* **47** (2006) 5952-5964.

12. T. L. Krause and G. D. Bittner, Rapid morphological fusion of severed myelinated axons by polyethylene gycol, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87** (4) (1990) 1471-1475.
13. D. E. Corpet, G. Parnaud, M. Delverdier, G. Peiffer, S. Taché, Consistent and fast inhibition of colon carcinogenesis by poly/ethylene glycol) in mice and rats given various carcinogens, *Cancer res.* **60** (12) (2000) 3160-3164.
14. H. Ahn et al., Process simulation of a dual-stage Selexol unit for pre-combustion carbon capture at an IGCC power plant, *Energy Procedia* **63** (2014) 1751-1755.
15. Z. Janović i A. Jukić (ur.), Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Vol. 2, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str. 330-335.
16. Johannes Karl Fink, Handobook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Water Soluble Polymers, Vol. 2, Scrivener Publishing LLC, 2011., str. 1-37.
17. T. Palucka ans B. Bensaude-Vincent: Composites Overview; Origins of Composites, 2002. History of Recent Science & Technology. URL: https://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/composites/Composites_Overview.htm (16. rujna 2018.).
18. X. Lu, D. Wu, Z. Li i G. Chen, Polymer nanoparticles, *Progress in Molecular Biology and Translational Science* **104** (2011) 299-323.
19. S. Kurajica, S. L. Blagojević, Nenad Bolf (ur.), Uvod u nanotehnologiju, Vol 1, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., 411-419.
20. D. R. Paul i L. M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* **49** (2008) 3187-3204.
21. A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S. W. Joo, Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Res. Lett.* **9** (1) (2014) 393.
22. Z. Spitalsky et al., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 357-401.
23. S. Pavlidou et al., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* **33** (2008) 1119-1198.
24. J. Zhang et al., Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8** (2008) 1597-1615.

25. Unuversitat d'Alacant, Technology offer portal: Natural hybrids nanopigments synthesis for multiple industrial applications. URL: http://innoua.ua.es/Web/FichaOferta?pIdOferta=1562&language=en (24.9.2018.)
26. S. Kurajica, S. L. Blagojević, Nenad Bolf (ur.), Uvod u nanotehnologiju, Vol 1, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., 419-452.
27. M. Ivanković, Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (3) (2007) 156-167.
28. B. A. Rozenberg and R. Tenne, Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* **33** (2008) 40-112.
29. A. P. Kumar et al., Nanoscale particles for polymer degadation and stabilization-Trends and future perspectives, *Progress in Polymer Science* **34** (2009) 479-515.
30. S. Kurajica, S. L. Blagojević, Nenad Bolf (ur.), Uvod u nanotehnologiju, Vol 1, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., 452-484.
31. F. Laoutid et al., New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* **63** (2009) 100-125.
32. Thien-Phan Nguyen, Polymer-based nanocomposites for organic optoelectronic devices. A review, *Surface & Coatings Technology* **206** (2011) 742-752.
33. E. Ayandele et al., Polyhedral Oligomeric Silsesquixane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials* **2** (2012) 445-475.
34. I. Blanco et al., Synthesis and Characterization of Differently Substituted Phenyl Hepta Isobutyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polystyrene Nanocomposites, *Polymer Composites* (2014) 151-157.
35. URL: https://www.reade.com/images/product_images/polymeric_powders/POSS_molecule.png (22.9.2018.)
36. I. Blanco, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)s in Medicine, *Journal of Nanomedicine* (2018) **1** (1) 1002-1004.
37. J. Zhang et al., 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.
38. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Vol 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2010., 202-210.

39. M. Erceg, Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe, Sveučilište u Splitu (2015) 83-93.
40. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Sveučilište u Splitu (2014) 37.
41. ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height.
42. ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization.
43. M. Erceg, M. Omazić, N. S. Vrandečić, I. Banovac, Preparation and characterization of poly(ethylene oxide)/lithium montmorillonite composites, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italiy, 2012.
44. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Vol 1, Sveučilište u Splitu, Split, 2010., 176-197.
45. URL: https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm (14.10.2018.)
46. *K. Pielichowski, K. Fleytuch*, Non-oxidative thermal degradation of polyethylene oxide: kinetic and thermoanalytical study; J. Anal. Appl. Pyrolysis 73 (2005) 131-138