Struktura i svojstva kompozita sa slojevitim nanopunilima

Jurič, Tena

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:587402

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tena Jurič

STRUKTURA I SVOJSTAVA KOMPOZITA SA SLOJEVITIM PUNILIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
2. Dr. sc. Zrinka Buhin
3. Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi, stručnom vodstvu te pomoći prilikom izrade ovog završnog rada. Zahvaljujem dr. sc. Zrinki Buhin na susretljivosti i savjetima prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem prijateljima i kolegama na bezuvjetnoj podršci, savjetima, strpljenju i smijehu kojim su mi uljepšali dane.

Od srca najveće hvala mojoj obitelji koja mi je pružila neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je upoznavanje sa strukturom, pripravom i svojstvima polimer/slojevito punilo nanokompozita te pregled rezultata istraživanja svojstava na koje dodatak slojevitih punila ima znatan učinak. Polimerni nanokompoziti sve više privlače pozornost jer pokazuju dramatično poboljšanje svojstava pri vrlo niskim sadržajima punila, u usporedbi s klasičnim mikrokompozitima.

U ovom radu navedene su najznačajnije skupine slojevitih punila, te su objašnjeni načini njihove modifikacije. U većini slučajeva, organska modifikacija slojevitih silikata nužna je kako bi oni postali mješljivi s polimernim matricama. Ovisno o različitim faktorima, kao što su vrsta polimera, slojevitog silikata, organskog modifikatora, način priprave te uvjeti obrade ovisi hoće li se nanokompozit formirati ili ne, te hoće li nastati interkalirana ili eksfolirana struktura.

Osnovni načini priprave uključuju interkalaciju polimera ili pretpolimera iz otopine, in situ interkalacijsku polimerizaciju i interkalaciju taline.

Općenito, nanokompozitni materijali, osobito oni eksfolirane strukture pokazuju značajna poboljšanja modula i čvrstoće, dok su suprotni rezultati dobiveni za istezanje i žilavost. Značajna dostignuća u svojstvima ovih materijala dodatkom slojevitih nanopunila uključuju poboljšana barijerna svojstva, svojstva toplinske stabilnosti i gorenja, kristalnosti te fotostabilnosti.

Zbog specifičnih svojstava koja se mogu postići dodatkom nanopunila u polimer, polimerni nanokompoziti su u zadnjih dvadesetak godina predmet brojnih istraživanja.

Ključne riječi:

- polimerni nanokompoziti, slojevito punilo, polimerna matrica, mikrokompozit, organska modifikacija, interkalirana struktura, eksfolirana struktura, barijerna svojstva, toplinska stabilnost, svojstva gorivosti, kristalnost, fotostabilnost

ABSTRACT

The main objective of this study was to learn about the structure and properties of the polymer / layered silicate nanocomposites and the review of the results of research on the properties that the addition of layered silicate has a significant effect. Polymer nanocomposites are increasingly attracting attention because they show dramatically increased performance at very low contents of fillers, compared with conventional microcomposites.

This work summarizes the most important groups of layered fillers, and explains the ways of their modification. In most cases, organic modification of layered silicate is necessary to make them miscible with the polymer matrix. Whether a nanocomposite will form or not, and whether this will be intercalated or exfoliated, depends on a variety of factors, such as the type of polymer, layered silicate, organic modifier, modes of preparation and processing conditions. General methods of preparation include intercalation of a polymer or prepolymer of a solution, in situ intercalation polymerization and melt intercalation.

Generally, nanocomposite materials, particularly those with exfoliated structures show significant improvements of modulus and strength, whereas contradictory results are reported concerning their elongation and toughness. Significant achievements in the properties of these materials by the addition of layered filler include improved barrier properties, thermal properties and flame retardancy, as well as crystallinity and photostability.

Key words:

- polymer nanocomposites, layered filler, polymer matrix, microcomposites, organic modification, intercalated structure, exfoliated structure, barrier properties, thermal stability, flame retardancy , crystallinity, photostability

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 2

2.1. Polimerni materijali 2

2.1.1. Podjela polimernih materijala 2

2.1.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija) 4

2.1.3. Nadmolekulska struktura polimera 11

2.1.4. Dodaci polimernim materijalima 13

2.2. Polimerni nanokompoziti 14

2.2.1. Vrste nanopunila 15

2.2.2. Razlike između mikro i nanokopozita 16

3. PREGLEDNI DIO 19

3.1. VRSTE I STRUKTURA SLOJEVITIH NANOPUNILA 19

3.1.1. Struktura slojevitih nanopunila 19

3.1.2. Organska modifikacija slojevitih nanopunila 21

3.2. Priprava nanokompozita sa slojevitim nanopunilima 23

3.2.1. Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine 23

3.2.2. *In situ* interkalacija polimera 24

3.2.3. Interkalacija taline 25

3.3. Morfologija slojevitih nanopunila 25

3.4. Utjecaj slojevitih punila na svojstva polimera 29

3.4.1. Utjecaj slojevitog punila na mehanička svojstva polimera 29

3.4.2. Utjecaj slojevitih punila na barijerna svojstva polimera 40

3.4.3. Utjecaj slojevitih punila na toplinsku stabilnost polimera 45

3.4.4. Utjecaj slojevitih punila na gorivost polimera 49

3.4.5. Utjecaj slojevitih punila na kristalnost polimera 55

3.4.6. Utjecaj slojevitih punila na fotostabilnost polimera 58

4. ZAKLJUČCI 61

5. LITERATURA 64

1. UVOD

Tradicionalno polimernim materijalima se dodaju sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala ili jednostavno smanje troškovi. Međutim, nedostatak dodatka mikropunila jest da obično rezultira u narušavanju nekih svojstava kao što su povećanje težine, lomljivosti i neprozirnosti.[1] Nanokompoziti su iz temelja novi materijali u kojima komponente nanometarskih dimenzija pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti ili čiste komponente.

Pod polimernim nanokompozitima razumijevaju se tvorevine kod kojih su punila nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici.[2] Tipična nanopunila uključuju slojevita nanopunila, nanovlakna i nanočestice. Za tradicionalne polimerne kompozite, kao i za nanokompozite, preduvjet dobrih svojstava je dobra raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže zajedno jakim silama te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Pri nedostatku dobrog raspršenja ni nanometarska geometrija punila ni njihova izrazito velika površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita.

Pošto su slojevita punila u svom izvornom obliku mješljivi samo s hidrofilnim polimerima, kako bi ih se učinilo mješljivim i s drugim polimerima, nužna je organska modifikacija, odnosno anorganski kationi koji se nalaze u galeriji (međusloju) moraju se zamijeniti organskim površinski aktivnim kationima. Daljnji proces interkalacije s polimerom ili monomerom može se odvijati na nekoliko načina: in situ polimerizacijom, procesom u otopini ili interkalacijom taline. Poboljšana svojstva mogu se dobiti dodatkom male količine punila zbog čega su nanokompoziti lakši od većine mikrokompozita.

Polimerni nanokompoziti zbog svojih jedinstvenih svojstava imaju golem tržišni potencijal, od primjene u automobilskoj industriji na temelju svojstva toplinske stabilnosti do ambalaža na temelju svojstva nepropusnosti. Međutim, njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija je i dalje velik izazov jer raspršenje nanočestica i kemijska kompatibilnost s matricom predstavljaju velik problem.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

2.1.1. Podjela polimernih materijala[3]

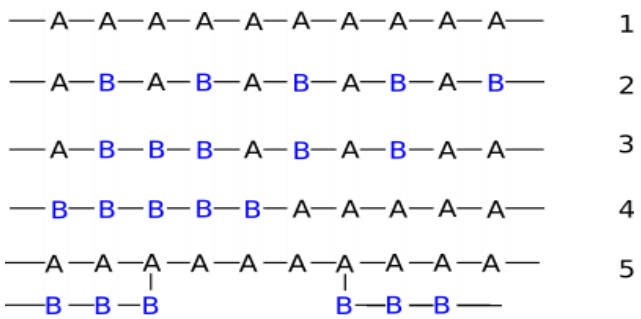
Polimerni materijali razvrstani su prema podrijetlu i prema primjenskim svojstvima u nekoliko skupina. S obzirom na podrijetlo polimeri mogu biti prirodni i sintetski. Prirodni polimeri u koje ubrajamo celulozu, škrob, kaučuk, svilu, vunu i biopolimere nalazimo u prirodi.

Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi (bjelančevine, nukleinske kiseline, hormoni).

Sintetske polimere možemo podijeliti prema reakcijskom mehanizmu nastajanja na stupnjevite i lančane, prema vrsti ponavljanih jedinica na homopolimere i kopolimere, te prema oblicima makromolekula na linearne, granate, umrežene i trodimenzionalne.

2.1.1.1. Podjela polimera prema vrsti ponavljanih jedinica

Homopolimeri se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica (slika 1-1). Kopolimeri se sastoje od dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica, a svojstva im ovise o kemijskoj prirodi i udjelu pojedinih monomera, te njihovom rasporedu uzduž lanaca makromolekula. Temeljna četiri rasporeda ponavljanih jedinica daju nazive kopolimerima i prikazani su shematski (na slici 1, oznake 2-5) :

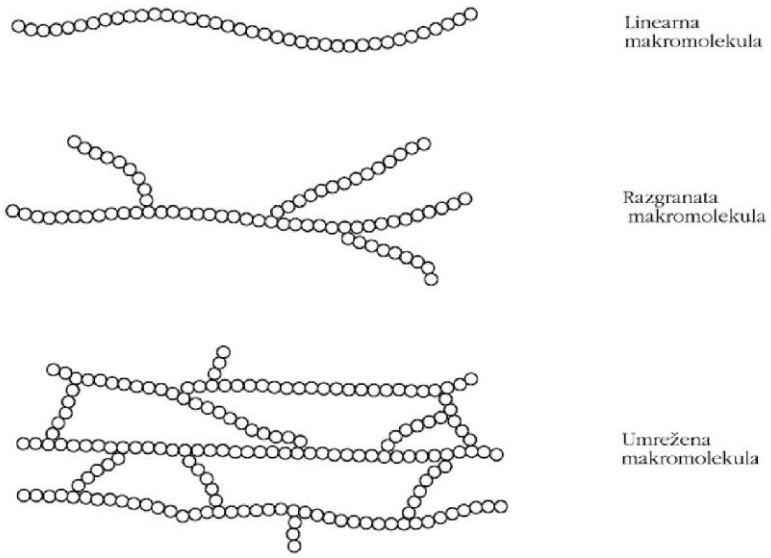


Slika 1. Shematski prikaz homopolimera 1 i kopolimera: 2-alternirajući, 3- statistički, 4- blok-kopolimer, 5-cijepljeni kopolimer

Alternirajući kopolimeri se sastoje od različitih monomera koji imaju određeni naizmjenični raspored, statistički kopolimeri od proizvoljno raspoređenih različitih monomera (A i B) unutar polimernog lanca, blok-kopolimer od različitih monomera skupljenih u blokove naizmjenično raspoređene duž lanca, dok cijepljeni kopolimer nastaje cijepljenjem jednog homopolimera na lanac drugog homopolimera.

2.1.1.2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca

Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca prikazana je na slici 2. Linearni polimeri nastaju povezivanjem monomera u jedan kontinuiran niz ili lanac, tako da je svaki mer povezan samo s dva susjedna mera. Razgranati polimeri imaju na neke od mera u glavnom lancu vezane kraće bočne lance. Umreženi polimeri imaju trodimenzionalnu prostornu strukturu. Sastoje se od dugačkih lanaca koji su međusobno povezani kraćim poprečnim lancima.



Slika 2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca

2.1.1.3. Podjela polimera s obzirom na primjenska svojstva

S obzirom na primjenska svojstva razlikuju se poliplasti (plastični materijali)-plastomeri i duromeri, elastomeri, vlakna te premazi, ljepila i funkcionalni polimeri.

Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl., a mogu sadržavati i anorganske elemente kao B, Si, P, S, F, Cl. Ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Poluorganski polimeri imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koji sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Većina sintetskih polimera su neutralne molekule, no ako imaju ionizirajuće skupine u ponavljanim jedinicama nazivamo ih polielektrolitima, i pri disocijaciji stvaraju polianione. Poliamfoliti su makromolekulne tvari koje sadrže i pozitivne i negativne naboje.[3]

2.1.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija)[3,4]

Ugljikovi atomi najčešće grade polimerne molekule, te uvelike utječu na njihovu strukturu. Ugljikov atom je tetraedarskog oblika s četiri ekvivalentne sp^3 orbitale, koje su pod kutem od 109^o. Mogućnost rotacije oko jednostrukih C-C veza omogućuje gotovo neizmjerni broj oblika, tj. konformacija. Stabilan oblik makromolekule je onaj u kojem je potencijalna energija minimalna.

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a makromolekulna priroda polimernih molekula omogućuje velik broj strukturnih prostornih oblika. Makromolekule su najčešće lančane strukture jer se sastoje od niza povezanih ponavljanih jedinica, a položaj atoma u molekulama određen je njihovim prostornim razmještajem ili stereoizomerima. Prostorni razmještaj polimernih molekula uključuje strukture koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji. Konfiguracija makromolekule definira prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, a pojam konformacije oblik cijele molekule.[3]

2.1.2.1. Konfiguracija makromolekule

Pojam konfiguracija makromolekula označava broj tipova, kemijsku strukturu, te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica.

Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja, a to su konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski

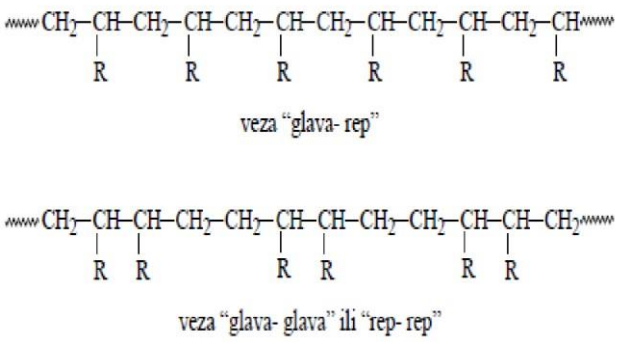
poredak te konfiguracija makromolekula kao cjeline. Različitost konfiguracija, već u pojedinim razinama strukturiranja, dovodi do razlika u fizičkim svojstvima polimera.

Konfiguracija ponavljane jedinice definira u prvom redu konfiguraciju bočnih skupina (primjerice orto- ili para- izomeri), ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekulnog lanca. Konfiguracija ponavljane jedinice pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera.

Bliski konfiguracijski poredak opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Moguće su sljedeće konfiguracijske strukture:

a) *Regularne veze* predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri.

Vezivanje može biti po tipu "*glava-rep*" te "*glava-glava*" ili "*rep-rep":* (slika 3.)



Slika 3. Modeli vezanja ponavljanih jedinica tijekom polimerizacije

Ponavljane jedinice tijekom polimerizacije povezuju se uglavnom po modelu "glavarep", a uzroci tomu su rezonantna stabilizacija radikala u reakciji propagacije radikalnih polimerizacija, te steričke smetnje pri reakciji adicije monomera na rastuće polimerne molekule.

Regularne polimere djelimo na taktne, ataktne i stereoregularne. *Taktni polimer* je regularni polimer kojemu se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih jedinica povezanih istim slijedom, tj. imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru. Obzirom na oblik ponavljane konfiguracijske jedinice taktni polimeri mogu biti izotaktni i sindiotaktni. *Izotaktni*

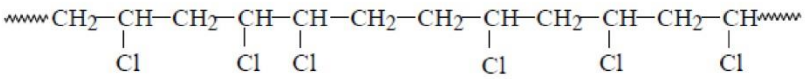
polimeri su oni čija osnovna jedinica ima kao komponentu osnovnog lanca ugljikov atom s dva supstituenta koji se nalaze s jedne strane polimernog lanca. *Sindiotaktni polimer* sadrži ponavljane jedinice čiji ugljikovi atomi temeljnog lanca naizmjence zauzimaju suprotne konfiguracije, odnosno supstituenti se nalaze na suprotnim stranama.

Stereoregularni polimer je regularni polimer kojega se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, ali stereoregularnih, jedinica povezanih istim slijedom. Ako se makromolekule sastoje od duljih sekvencija taktne ili stereoregularne konfiguracije (blokovi s jednom vrstom stereoponavljanih jedinica u istom slijedu vezivanja) polimer se označava kao taktni blok ili stereo blok polimer. Blokovi s dvije sukcesivne taktne odnosno stereoponavljane jedinice su diade, s tri jedinice triade, s četiri jedinice tetrade itd.

Ataktni polimer ima nepravilno raspoređene supstituente. Polimeri s većim brojem kiralnih mjesta u osnovnoj konfiguracijskoj jedinici mogu biti ataktni s obzirom na pojedinačna kiralna mjesta ili s obzirom na sva kiralna mjesta, ovisno o tipu njihove raspodjele u lancu.

Makromolekulni lanac regularnih, taktnih ili stereoregularnih polimera zbog simetrične strukture može se uklopiti u model kristalne rešetke. Zato se polimeri s takvim makromolekulama odlikuju većim stupnjem kristalnosti, većom gustoćom, višim talištem i boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na neregularne polimere.

b) *Neregularne veze (slika 4.)* nastaju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s vezama primjerice "glava-rep" pojavi veza "glava-glava" čime se remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica u lancu. Primjer je neregularni poli(vinil-klorid):



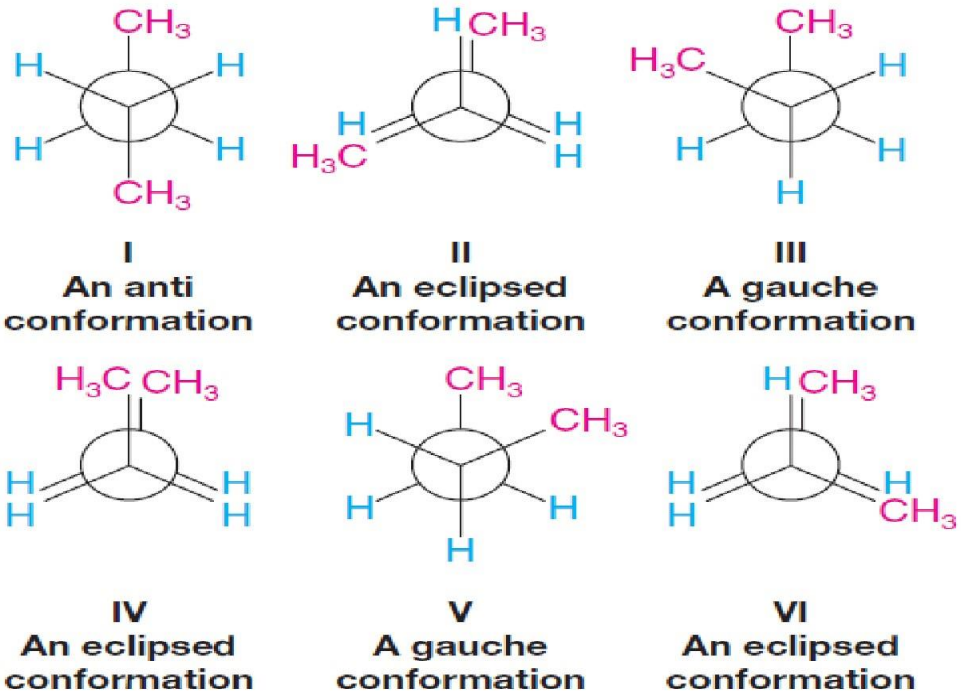
Slika 4. Primjer polimernog lanca s neregularnim vezama

Daleki konfiguracijski poredak opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica. Konfiguracija makromolekule kao cjeline opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.).

2.1.2.2. Konformacija makromolekule

Toplinska gibanja ili sekundarne veze mogu izazvati promjenu oblika molekule, rotacijom CC veza. Takvu promjenu oblika molekule bez kidanja kemijskih veza nazivamo konformacijskom promjenom. Rotacija je zapravo zakretanje jednog dijela molekule u odnosu na drugi. Tipovi konformacija su zvjezdasta, zasjenjena i kosa, a prelazak iz jedne u drugu ostvaruje se rotacijom molekule za 60^{o}. Na primjeru molekule butana C_4H_{10} (slika 5.) vidljivo je da postoje šest najvažnijih konformera koji nastaju rotacijom oko C_2-C_3 veze u butanu:

Anti konformacija (I) nema steričkih ometanja jer su metilne grupe maksimalno udaljene jedna od druge, kod gauche (kosih) konformacija (III i V) postoje manja elektronska odbijanja i steričke smetnje jer su metilne grupe bliže jedna drugoj, one se nalaze između zvjezdaste i zasjenjene, dok zasjenjene konformacije (II, IV i VI) karakterizira najveća potencijalna energija i elektronska odbijanja jer su metilne grupe maksimalno približene.



Slika 5. Šest najvažnijih konformera butana

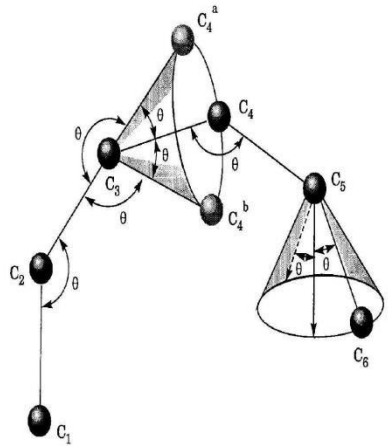
Za razliku od konformacije monomera, na konformaciju makromolekula utječu međusobne interakcije susjednih ponavljanih jedinica koje su odgovorne za veća ograničenja rotacije oko C-C veza.

Konformacija ponavljane jedinice opisana je rotacijom (bočnih) skupina u ponavljanoj jedinici ili kod složenijih ponavljanih jedinica rotacijom oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca.

Bliski konformacijski poredak opisan je rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, odnosno oko veza među ponavljanim jedinicama. Sposobnost makromolekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem ponavljanih jedinica oko C-C veze naziva se gipkost ili fleksibilnost makromolekule. Gibanje ponavljane jedinice oko C-C veze može biti ograničeno i zbog strukturnih posebnosti kao u granatim, u umreženim molekulama ili u makromolekulama s vrlo krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Linearne molekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, ograničenu najviše tetraedarskom strukturom ugljikova atoma koja uvjetuje određene energijski povoljnije pravce gibanja. Kod makromolekula je, slično niskomolekulnim spojevima, zvjezdasta konformacija energijski povoljnija od zasjenjene.

Daleki konformacijski poredak određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.

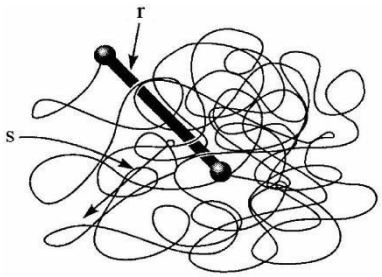
Konformacija makromolekule kao cjeline ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljanim jedinicama. Broj mogućih konformacija linearne polimerne molekule može se predočiti promatranjem segmenta (slika 6.) sastavljenog od pet uzastopnih veza lančane makromolekule:



Slika 6. Lančana makromolekula

Uz pretpostavku da su dvije veze označene kao C_1-C_2 i C_2-C_3 potpuno planarne, pod kutom $109^o28'$ tada C_3-C_4 može slobodno rotirati po zamišljenom stošcu, zauzimajući gotovo neizmjeran broj položaja. Ako se također pretpostave tri opisana povoljnija položaja zvjezdastih konformacija i to: C_3-C_4 trans i dvije kose zvjezdaste C_3-C_4 i C_3-C_4 konformacije, tada će porastom broja kemijskih veza naglo porasti broj mogućih položaja čitave makromolekule. Za samo tri navedena položaja broj konformacija makromolekule za *n* kemijskih veza iznosi teorijski 3^n. Tako se za polimernu molekulu sastavljenu od 10000 kemijskih veza među ugljikovim atomima dobiva gotovo neizmjerni broj mogućih konformacija od 3^{10000}. Međutim, u realnim sustavima, osim navedenih povoljnih položaja, dolazi i do intramolekulnih i posebice međumolekulnih utjecaja, tako da gibanja ponavljanih jedinica imaju karakter rotacijskog titranja. Makromolekula se, zbog toplinskih gibanja, u većini slučajeva savija i postaje sklupčanom.

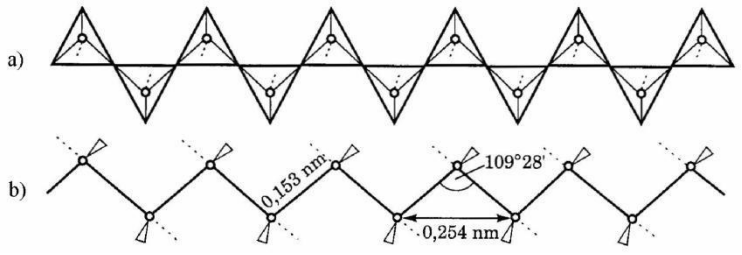
Statistički je najvjerojatniji, neodređen oblik nazvan statistička konformacija, koja se zbog svojstvenog oblika naziva i statističko klupko (slika 7.). Američki znanstvenik Artur Tobolsky zorno zamišlja skup makromolekula u statističkoj, sklupčanoj konformaciji kao zdjelu kuhanih, potpuno isprepletenih špageta.



Slika 7. Model statističkog klupka

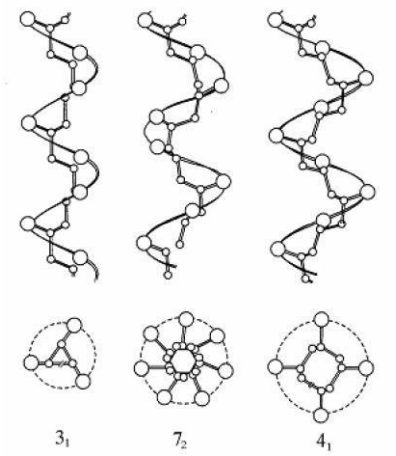
Konformacije ograničenog kuta rotacije oko jednostrukih veza su *ispružene (ukrućene* ili *štapićaste) konformacije***.** Usporediti se mogu ponovno sa skupom špageta, ali ovaj put u štapićastom, nekuhanom obliku. Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica i/ili s jakim sekundarnim međumolekulnim vezama. Tako je ispružena konformacija svojstvena mnogim polimerima iz skupine poliestera i poliamida.

Česti oblik ispružene konformacije linearnih makromolekula je planarna, ispružena *cikcak konformacija* gdje su svi kutevi jednostrukih veza u *trans*-položaju, kako je to prikazano u slučaju molekule polietilena na slici 8. To je npr. tipična konformacija sindiotaktnih polimera s preferiranom, -T-T-T- konfiguracijom ponavljanih jedinica.



Slika 8. Model ispružene cik-cak konformacije molekule polietilena:
a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz

Najmanje steričke smetnje i najstabilniji prostorni razmještaj, uz minimum potencijalne energije međudjelovanja bočnih skupina i nastojanja da se zadrže tetraedarski kutovi, kod većine polimera postižu se uvijanjem molekule oko smjera protezanja stvarajući *spiralnu (vijčanu* ili *helikoidnu) konformaciju*. U ovisnosti o vrsti i veličini supstituenata mogući su različiti tipovi spiralnih konformacija (slika 9.):



Slika 9. Prikaz spiralnih konformacija izotaktnih vinilnih polimera
s različitim bočnim skupinama; $X_n = 3_1, 7_2, 4_1$

Najmanji segment spiralne konformacije, uvojnica ili heliks, označava se brojem jedinica *X* po zavoju *n*, tj. oznakom X_n. Primjerice oznaka 7_2 pokazuje da nakon dva zavoja dolazi do poklapanja sedmog supstituenta, i definira se kao *period identiteta.*

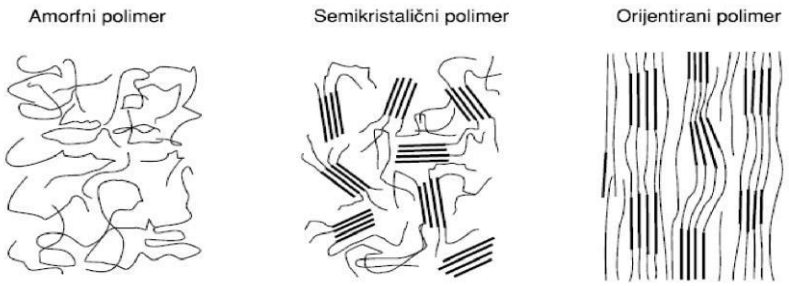
U spiralnoj konformaciji sa segmentom 3_1 nalaze se npr. polipropilen, poli(1-buten), polistiren i dr. Veličina zavoja ovisi o veličini, krutosti i polarnosti supstituenata. Fizikalna, kemijska i biološka svojstva tih polimera ovise o spiralnom rasporedu.[4]

2.1.3. Nadmolekulska struktura polimera[3,4]

Nadmolekulske strukture se sastoje od strukturnih elemenata većeg reda od atoma u molekulama. Makromolekule mogu u prostoru biti različito raspoređene i povezane pa nastaju amorfne i kristalične strukture kao osnovne nadmolekulske strukture polimera, a razlikuju se prema stupnju uređenosti.

2.1.3.1. Podjela polimera s obzirom na nadmolekulsku strukturu

S obzirom na nadmolekulsku strukturu polimere dijelimo na amorfne, kristalične (semikristalične) i orijentirane (slika 10.).

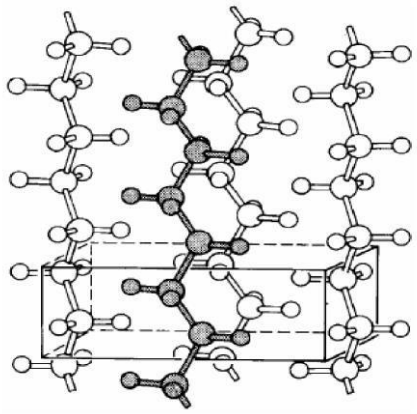


Slika 10. Podjela polimera s obzirom na nadmolekulsku strukturu

Amorfni polimeri imaju nesređenu strukturu, dakle nema geometrijske pravilnosti u rasporedu molekulskih lanaca. Sustav se i u čvstom stanju nalazi u stanju nereda, kao u taljevini, pa govorimo o pothlađenoj kapljevini, slično anorganskom staklu, ukoliko su makromolekule povezane poprečnim vezama. Može nastati kao posljedica vrlo velike elastičnosti makromolekula. Sustav atoma ima najnižu energiju kad su atomi pravilno raspoređeni u kristalnoj rešetci, pa je s termodinamičkog gledišta amorfna tvar uvijek u privremeno zamrznutom neravnotežnom, metastabilnom stanju koje će prijeći u kristalno

stanje kad se ostvare povoljni sterički uvjeti, odgovarajuća gibljivost atoma i molekula, regularna struktura i povezanost molekula intermolekulnim silama. Nepovoljni uvjeti u tom smislu razlog su da kapljevina hlađenjem ne kristalizira obvezatno, nego se na nekoj nižoj temperaturi samo fiksira jedna trenutna struktura kapljevine. Stoga se amorfnu tvar može smatrati pothlađenom kapljevinom. Postoje razni modeli koji opisuju stanje amorfne tvari, jedan od njih je već spomenut oblik statističkog klupka.

Kod kristaličnih polimera postoji određeni stupanj sređenosti molekulskih lanaca u prostoru. Stvaranju kristalnih područja pogoduje mogućnost pravilnog poretka makromolekulnih segmenata te što jače sekundarne veze u linearnim makromolekulama. Kao primjer linearne molekule koja ima sklonost međusobnom pakiranju je polietilen (slika 11.). Elastičnost njegovih molekula omogućuje zauzimanje pogodnih konformacija za proces kristalizacije. Međutim, većina polimera ima ili amorfnu strukturu ili djelomično kristaličnu strukturu. Polimeri ove druge vrste se nazivaju *semikristalični*, a imaju naizmjenično amorfnu, odnosno kristaličnu strukturu molekulskih lanaca. Omjer kristalne prema amorfnoj fazi i struktura tih područja određuju većinu polimernih svojstava. Veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.



Slika 11. Uređenost polimernih lanaca u kristalitima polietilena

Djelovanjem vanjskih sila na polimer može doći do orijentacije makromolekulskih lanaca u smjeru djelovanja vanjske sile pa nastaje *orijentirani polimer*, koji može imati uređenost u jednoj ili dvije dimenzije.[4]

2.1.4. Dodaci polimernim materijalima

Gotovi proizvodi od polimernih materijala često se nazivaju „plastične mase”. Sastoje se pretežno od polimera, te manje količine dodataka (aditiva) koji poboljšavaju ili modificiraju svojstva polimernog materijala.

Dodaci ili aditivi, pogodni za primjenu, moraju biti djelotvorni u poboljšavanju određenog svojstva, što osim o njihovoj vrsti ovisi i o vrsti polimera kojima se dodaju, te o procesu homogenizacije i ukupnom mehanizmu djelovanja. Također, aditivi ne smiju hlapiti ili difundirati prema površini ili stvarati agregate ili kristalne nakupine, a poželjno je da su i male toksičnosti. Poboljšanje određenog svojstva polimera dodatkom aditiva vrlo često pogoršava neka druga svojstva, pa je za odabir aditiva važno njegovo ukupno djelovanje. Zbog navedenih specifičnosti, vrsta, primjena i učinak pojedinog aditiva određuju se posebno za svaki polimerni materijal. Inertni dodaci se dodaju u većoj količini, s ciljem da se smanji cijena gotovih proizvoda.

2.1.4.1. Podjela dodataka polimernim materijalima[3]

Najčešći dodaci u toku prerade su omekšavala, stabilizatori, dodaci za sprečavanje gorenja, antistatici, pjenila, punila, ojačala, pigmenti i bojila.

Omekšavala ili plastifikatori snizuju temperaturu staklišta i time olakšavaju preradu polimera. Druga vrsta omekšavala su oni koji povećavaju rastezljivost, savitljivost i žilavost.

Stabilizatori produžavaju vijek trajanja gotovog proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju toplinski stabilizatori i svjetlosni stabilizatori, koji povećavaju toplinsku stabilnost, odnosno otpornost prema djelovanju svjetlosti, posebno ultraljubičastih zraka.

Dodaci za sprečavanje gorenja sprečavaju proces izgaranja su aluminijev oksid i silicijev dioksid. Spojevi halogenih elemenata (klor, brom, jod) stvaraju zaštitni sloj na površini gotovog proizvoda izloženog plamenu.

Od ostalih dodataka koriste se još i antistatici koji sprečavaju nabijanje površine polimera statičkim elektricitetom, za neke namjene pjenila koji stvaraju veliku količinu zatvorenih ili otvorenih pora i mjehurića u polimernom materijalu.

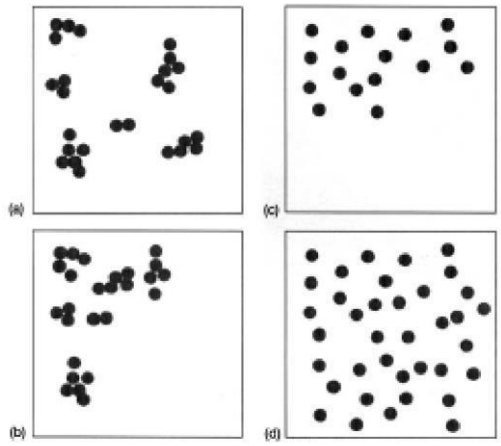
Pigmenti i bojila daju boju gotovom proizvodu. Mogu biti organskog ili anorganskog porijekla.

Punila su inertni dodaci u obliku praha ili kratkih vlakana koji se dodaju polimerima u količini do 25 % ukupnog volumena. Ojačala u obliku vlakana ugrađuju se u polimernu osnovu u količini 50- 80 % ukupnog volumena i bitno poboljšavaju mehaničke karakteristike proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju staklena i ugljikova vlakna.[3]

2.2. Polimerni nanokompoziti[1]

Nanokompozit je višefazni materijal u kojem punilo ima submikronske dimenzije (< 100 nm), uslijed čega često ima posebna svojstva koja ne posjeduju klasični (mikro)kompoziti ili komponente zasebno. Polimerni nanokompoziti su tvorevine kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Najznačajnije skupine nanopunila su nanočestice (kvantne točke), slojevita nanopunila i nanocjevčice.

Primarni cilj koji je teško doseći u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila (slika 12.). Raspodjela punila (*engl*. distribution) opisuje homogenost kroz uzorak. Dispergiranost punila (*engl*. dispersion) opisuje nivo aglomeriranosti punila.

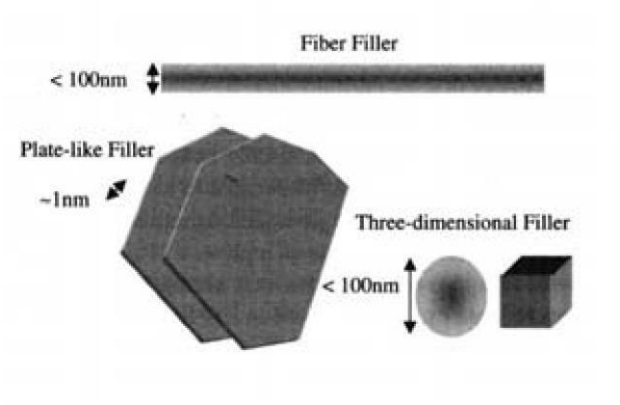


Slika 12. Moguće morfologije nanokompozita

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

2.2.1. Vrste nanopunila

Pod nanopunilima podrazumijevaju se anorganske čestice koje imaju najmanje jednu dimenziju reda veličine nanometra. Najčešće korištena nanopunila se dijele na pločasta punila, nanovlakna i nanocjevčice, te istoosna punila (slika 13).



Slika 13. Vrste nanopunila

Nanovlakna i nanocjevčice su punila u obliku vlakana i cjevčica koje imaju promjer manji od 100 nm, a omjer dimezija duljine i promjera l/d = 100 – 10^6 (nanocjevčice). Najvažniji predstavnik su ugljikove nanocjevčice koje su proizvedene i karakterizirane početkom 90-tih god 20 st. prilikom proučavanja površine ugljikovih elektroda koje su koristile pri proizvodnji fulerena (ugljikova struktura s 60 C atoma, sferične građe, kombinacija heksagonskih i pentagonskih struktura). Razlikuju se nanocjevčice s više stijenki (*engl. Multi-wall nanotubes – MWNT*) koje se sastoje od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena (jedan sloj grafita) koaksijalno smještenih oko centalne šuplje sredine, i nanocjevčice s jednom stijenkom (engl. SWNT).

Slojevita ili pločasta nanopunila uključuju slojevite silikate (filosilikati ili smestične gline) i slojevite silikatne kiseline. Filosilikate karakteriziraju slabe veze između slojeva koji su zapravo male pločice, širine oko 1 nm. Nanokompoziti s ovom vrstom punila predmet su ovog završnog rada te će o njima biti više biti rečeno u preglednom dijelu.

Za primjenu istoosnih nanopunila nanočestica metala (Ag, Au …) ili metalnih oksida (TiO_2, ZnO…) u polimerima važno je sintetizirati čestice punila s kontroliranom veličinom čestica i stupnjem agregacije.[1]

2.2.2. Razlike između mikro i nanokopozita[1]

Značajne razlike između mikro i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita, udjelu matrice u međufaznom sloju.

2.2.2.1. Razlika u veličini čestica punila

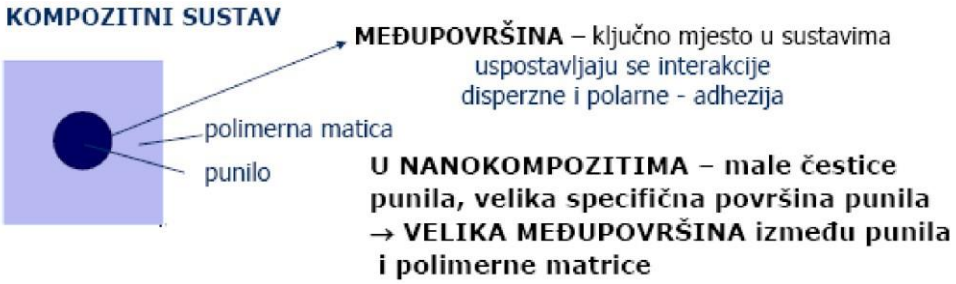
Neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Na primjer, male čestice ne skreću značajno svjetlo pa je moguće održati optičku prozirnost (čistoću) i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima, ne utječu na stvaranje velike koncentarcije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja, pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita, također mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Npr. nanocjevčice s jednostrukom stjenkom su u osnovi molekule bez defekata u strukturi (modul im dostiže vrijednost 1 TPa, a čvrstoća 500GPa).

S druge strane, čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesne za rukovanje, ali mogu se kombinirati s polimerom. Tako se može dobiti optički kvalitetan materijal, a i jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

2.2.2.2. Razlike u veličini međupovršine

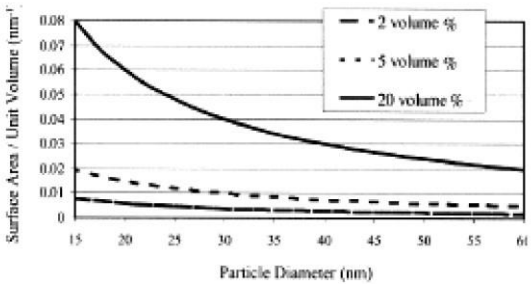
Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlike u veličini međupovršine između polimera i punila koja se formira u kompozitu. Međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja (interakcije; disperzne polarne ili kemijske veze) (slika 14). O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će

međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju.



Slika 14. Struktura kompozitnog sustava

Dakle, za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) sa okolnom polimernom matricom (slika 15).

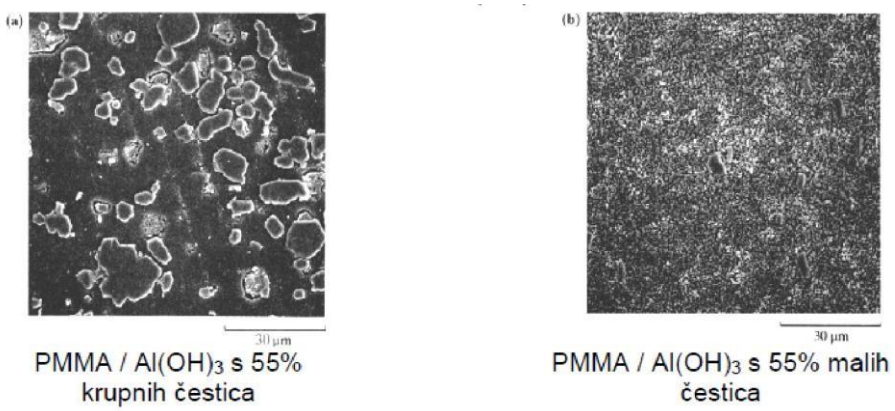


Slika 15. Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini

sferičnih čestica koje su idealno dispergirane – ispod 100 nm značajno povećanje specifične površine. Međupovršina kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva kompozita.

2.2.2.3. Razlika u morfologiji kompozita

Sniženjem veličine čestica na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita (slika 16.). Dakle, smanjenjem veličina čestica punila, povećava se broj čestica punila u sustavu, a time posljedično smanjuje udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila.



Slika 16. Morfologija mikro i nano PMMA /$Al(OH)_3$ kompozita

2.2.2.4. Razlika u udjelu matrice u međufaznom sloju

Kontakt između faza u kompozitnom sustavu nije dvodimenzionalan, već se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza sustava trodimenzionalan odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza (slika 17.). Rezultati istraživanja pokazuju da debljina međufaze može biti od 2 do 50 nm. U nanokompozitnim susutavima, u odnosu na sustave s mikro punilima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju. Npr. Za 15 nm čestice i volumni udio punila 10%, razmak među česticama je oko 10 nm. U takvom sustavu čak ukoliko je međufaza debljine samo nekoliko nm, gotovo čitava polimerna matrica je pod utjecajem punila, odnosno u međufazi. Stoga se većina utjecaja postiže već pri malim volumnim udjelima punila,

a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala.[1]



Slika 17. Međufaza

3. PREGLEDNI DIO

Kako je navedeno u teorijskom dijelu polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza, a anorgansko punilo, koje ima najmanje jednu dimenziju reda veličine nanometra, dispergirana faza sustava. Zbog specifičnih svojstava koja se mogu postići dodatkom nanopunila u polimer, polimerni nanokompoziti su u zadnjih dvadesetak godina predmet brojnih istraživanja.

Cilj preglednog dijela ovog završnog rada su polimerni nanokompoziti sa slojevitim punilima, koji predstavljaju vrlo značajnu skupinu polimernih nanokompozita. U okviru ovog preglednog dijela prvo će se navesti najznačajnije skupine slojevitih punila, te će se objasniti načini njihove modifikacije. Potom će se objasniti moguće morfologije nanokompozita koje mogu nastati dodatkom slojevitih nanopunila i objasniti osnovni načini priprave nanokompozita. Na posljetku biti će objašnjena s dostignuća u svojstvima koja se mogu ostvariti dodatkom slojevitih nanopunila s naglaskom na pristupe koji objašnjavaju učinak ovih punila na pojedina svojstva.

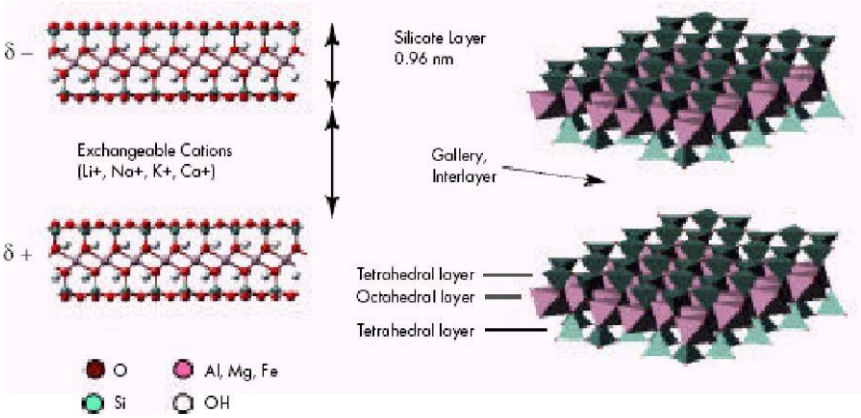
3.1. VRSTE I STRUKTURA SLOJEVITIH NANOPUNILA

3.1.1. Struktura slojevitih nanopunila[5]

Slojeviti silikati su kristalne strukture, a osnovni građevni blokovi su tetraedarski listovi izgrađeni od Si atoma koji je okružen s četiri atoma kisika i oktaedarskih listova koji su izgrađeni od Al atoma koji je okružen s osam atoma kisika.

Filosilikati su najvažnija skupina slojevitih silikata, koji se često nazivaju i gline, uglavnom su prirodnog porijekla. Karakterizira ih troslojna struktura u kojoj se oktaedarski list, u kojem metal poput aluminija okružuje osam atoma kisika, nalazi između dva tetraedarska lista u kojima silicij okružuju četiri atoma kisika, pri čemu se atomi kisika dijele. Debljina sloja je oko 1 nm, omjer dužine i širine je oko 1000, a bočne dimenzije mogu varirati ovisno o vrsti čestica silikata, izvoru gline i postupku priprave. Nanokompozit sa slojevitim nanopunilima dobiva se raslojavanjem jediničnih slagalina (slojeva) filosilikata. Na

slici 18. je prikazana struktura filosilikata iz koje se može vidjeti kako se svaki sloj sastoji od dvije ploče silika tetraedara i oktaedralnih ploča aluminosilikata ili magnezij silikata.



Slika 18. Struktura filosilikata

Ova osnovna 2:1 struktura sa silicijem u tetraedralnim listovima i aluminijem u oktaedarskim listovima, bez ikakvih zamjena atoma, naziva se pirofilit. Djelomičnom zamjenom Si^{2+} u tetraedarskom sloju s Al^{3+} formira se Mica. U takvoj formi na površini jedinične slagaline javlja se negativni naboj koji se kompenzira K^+ ionima u galeriji (međusloju) između dvije jedinične slagaline. Postoje relativno jake elektrostatske privlačne sile između jediničnih slagalina (slojeva), te stoga Mica ne bubri u vodi, odnosno nije moguće razdvojiti slojeve.

Kada je u izvornoj pirofilit strukturi trovalentni Al-kation u oktaedarskom sloju djelomično supstituiran s dvovalentnim Mg-kationom, formira se struktura montmorilonita (MMT), koji je najpoznatiji član skupine minerala gline, uz hektorit i saponit (hektorit: $M_x(Mg_6\text{-}xLi_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, saponit: $M_xMg_6(Si_8\text{-}xAl_x)O_{20}(OH)_4$; M – monovalentni kation). MMT spada u skupinu prirodnih smektičnih glina (**engl.* smectic: stanje u kojem je raspored molekula u slojevima ili ravninama).

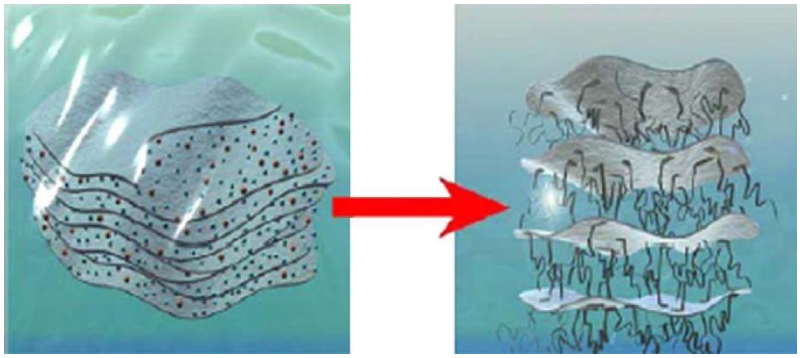
Zbog izomorfne zamjene Al^{3+} sa Mg^{2+} svaka jedinična slagalina ima negativan naboj između 0.5 i 1.3. U tom je slučaju između slojeva međusloj u kojem se nalaze kationi Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} (hidraizirani) koji kompenziraju negativni naboj slojeva (slika 12). Dimenzija međusloja je određena kristalnom strukturom silikata.

Posebna značajka ovakve strukture je da su slojevi vezani slabim elektrostatskim interakcijama, pa voda i druge polarne molekule mogu ući između slojeva, te dolazi do ekspanzije rešetke, što omogućava proces interkalacije i površinske modifikacije potrebne za dispergiranje slojevitog punila na nanorazini.

3.1.2. Organska modifikacija slojevitih nanopunila[5]

Nužan uvjet nastanka nanokompozita pri relativno niskim koncentracijama punila je dobra raspodjeljenost i dispergiranost nanočestica u matrici (slika 12.). Bez dobre homogenosti polimernog kompozita ni nanometarska geometrija punila ni njihova vrlo velika površina ne dolaze do izražaja te se rezultirajući kompozit ubraja u klasu klasičnih kompozita unatoč nanometarskoj veličini čestica.

Problem predstavlja činjenica da je površina silikatnih slojeva hidrofilna, a polimerne molekule hidrofobne. Stoga su, u svom izvornom obliku slojeviti silikati mješljivi samo s hidrofilnim polimerima, kao što su poli (etilen oksid) i poli (vinil alkohol), a kako bi ih se učinilo mješljivim i s drugim polimerima, moraju se anorganski kationi (alkalijski kationi) koji se nalaze u galeriji (međusloju) zamijeniti organskim površinski aktivnim kationima (alkilamonijevim ili alkilsulfonijevim). To se postiže reakcijama izmjene iona koji glinu čine organofilnom, a najčešće se koriste alkil-amonijevi ioni (slika 19.). Kako bi se omogućila razmjena kationa u galerijama, potrebno je bubrenje slojevitog nanopunila u vodi, a zatim izmjena anorganskih s organskim kationima. Anorganski, relativno mali ioni (natrija) zanjenjuju se s voluminoznijim organskim (alkilamonijevim) kationima. Ova ionska reakcija izmjene ima dvije posljedice: prvo, razmak između pojedinih slojeva se povećava, i drugo, površinska svojstva svakog sloja se mijenjaju iz hidrofilnih u hidrofobne. Alkalijski kationi su poželjni u galerijama jer dvovalentni, i više valentni kationi sprječavaju bubrenje vodom. Zaključno, modifikacijom površine snižava se površinska energija punila, poboljšava se kvašenje s polimernom matricom (mijenja se polarnost slojeva), mogu se osigurati funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom ili iniciraju polimerizaciju monomera, povećava se razmak između slojeva gline i služi kao kompatibilizator između hidrofilne gline i hidrofobnog polimera.[5]



Slika 19. Shematski prikaz učinka reakcije izmjene iona

Wang i suradnici[6] otkrili su da se međuplošni razmak između silikatnih slojeva povećava s povećanjem dužine alkilnog lanca na organskom modifikatoru. Povećanjem alkilnog lanca u nizu 12, 16 i 18 C atoma razmak između slojeva raste u nizu 1.36, 1.79, i 1,85 nm.

Višak negativnog naboja slojevitih silikata i njihova sposobnost za razmjenu iona može se iskazati specifičnom veličinom poznatom kao kapacitet izmjenjivih kationa (*engl.* CEC cation ex-change capacity), koja se obično se izražava u jedinici mEq/100g. Ova veličina zapravo predstavlja broj izmijenjenih iona, a vrlo je ovisna o prirodi izomorfne zamjene u tetraedarskim ili oktaedarskim slojevima i prirodnom okruženju u kojem je nastala glina.
Ovisno o funkcionalnosti, gustoći pakiranja i duljini organskih modifikatora, organski modificirani slojeviti silikati mogu biti projektirani za njihovu optimalnu kompatibilnost s obzirom na polimernu matricu. Općenito, što veća duljina površinskog lanca i veća gustoća naboja gline, to će više slojevi gline biti prisiljeni da se razdvoje. Naboj se razlikuje od sloja do sloja, pa je CEC prosječna vrijednost. Broj alkilamonij iona koji mogu ući u međuprostor (galeriju) ovisi o gustoći naboja filosilikata i kapacitetu izmjenjivih kationa CEC. Broj iona kao i dužina lanca organskog kationa određuju konačnu udaljenost između slojeva. Između slojeva punila organski kationi mogu se slagati na različite načine koji ovise o vrijednosti CEC slojevitog punila. Kod niže gustoće naboja površinski aktivno sredstvo pakira se u monosloj, a porastom naboja u dislojeve ili trislojeve. Kod visoke vrijednosti CEC ($\geq$ 120 mEq/100g) i dugih lanaca površinski aktivnog sredstva (broj C atoma > 15) pakiranje molekula može biti u parafinskoj strukturi.

Zaključno, postoje dvije posebne karakteristike slojevitih silikata koje se koriste u polimer-slojeviti silikat nanokompozitima. Prva je sposobnost silikatnih čestica da se raspršе u pojedinačne slojeve. Druga karakteristika je sposobnost finog podešavanja kemije površine kroz ionske reakcije izmjene s organskim i anorganskim kationima. Ove dvije karakteristike su, naravno, povezane budući da stupanj dispergiranosti u odgovarajućoj matrici, koji određuje omjer ovisi o kationima međusloja.

Osim slojevitih silikata kao slojevita punila mogu se koristiti i slojevite silikatne kiseline i slojeviti dvostruki hidroksidi. Slojevite silikatne kiseline mogu se koristiti kao alternativa filosilikatima, a za dispergiranje se koristi mehanizam interkalacije, slično kao u filosilikatima. Sastoje se od SiO_4 tetraedara s brojnim hidroksisiloksanima na površini. Predstavnici su *kanemit:* $NaHSi_2O_5$, *makatit* $(Na_2Si_4)_9 \cdot nH_2O$, *oktosilikat* $Na_2Si_8O_{17}$ nH_2O, *magadiit* $Na_2Si_{13}O_{29} \cdot nH_2O$ i *keniait* $NaSi_2O_{41} \cdot nH_2O$. Debljina slojeva iznosi 0.5 nm (*makatit*) do 1.77 nm (*keniait*).

Slojeviti dvostruki hidroksidi (engl. LDH-*layered double hydroxides*) proizvode se sintetskim putem, a kao primjer se može uzeti $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ gdje imamo pozitivni naboj na $Mg(OH)_2$ slojevima.

3.2. Priprava nanokompozita sa slojevitim nanopunilima[5]

Trenutno postoje tri glavne metode za proizvodnju slojeviti silikat/polimer nanokompozita, a to su interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine, in situ interkalacijska polimerizacija i interkalacija taline.

3.2.1. Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine

Interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine uključuje postupak u kojem se slojeviti silikat odvaja u pojedinačne slojeve upotrebom otapala u kojem je polimer (ili pretpolimer u slučaju netopljivih polimera, kao što su poliamidi) topljiv. Poznato je da se organski modificirani slojeviti silikati, zbog slabih privlačnih sila koji slojeve drže zajedno, mogu lako

dispergirati u odgovarajućem otapalu. Postupak se odvija u dva stupnja u kojem polimer zamjenjuje odgovarajuće, prethodno umetnuto, otapalo.

Nakon što je organski modificirana glina nabubrila u otapalu, otopini se doda otopina polimera nakon čega polimerne molekule ulaze između slojeva gline. Završni korak sastoji se od uklanjanja otapala, ili isparavanjem, obično u vakuumu, ili taloženjem. Nakon uklanjanja otapala polimerne makromolekule ostaju zarobljene između slojeva silikata.

Ova metoda priprave najčešće se koristi s polimerima topljivim u vodi, ali poznata je priprema i s polimerima netopljivim u vodi. U slučaju polimernih materijala koji nisu topljivi ni u vodi ni u organskim otapalima, jedini mogući način proizvodnje nanokompozita je korištenje polimernih prekursora koji se mogu interkalirati u slojeviti silikat, a zatim termički ili kemijski pretvoriti u polimer.

Najveća prednost ove metode je mogućnost sinteze interkaliranih nanokompozita koji se temelje na polimerima niske polarnosti ili čak nepolarnih polimera. Međutim, princip je teško primjenjiv u industriji zbog problema povezanih s korištenjem velikih količina organskih otapala, što je ekološki i ekonomski neprihvatljivo.

Važno je napomenuti da u ovoj metodi do interkaliranja dolazi samo kod određenog sustava polimer/ glina / otapalo, što znači da se za određen polimer mora pronaći odgovarajuća glina, organski modifikator i otapalo.

3.2.2. *In situ* interkalacija polimera

In situ polimerizacija je prva metoda upotrjebljena za sintezu nanokompozita polimer/glina na temelju poliamida. Tijekom postupka priprave ovom metodom dolazi do interkalacije monomera u galerije organski modificirane gline, nakon čega se monomer ili adsorbira na površinu sloja gline ili se veže slobodno radikalskim mehanizmom. Slijedi polimerizacija monomera koja može započeti bilo posredstvom topline ili zračenja, difuzijom pogodnog inicijatora, organskim inicijatorom ili preko katalizatora napravljenog kroz izmjenu kationa unutar međusloja prije bubrenja. Polimerizacijom nastaju dugolančani polimeri unutar galerija

gline. Pod uvjetima u kojima je brzina polimerizacije unutar i izvan galerija izjednačena, glineni slojevi se odvajaju i nastaje nanokompozitna struktura.

Glavni nedostatak ove metode priprave je činjenica da je za komercijalnu pripravu nanokompozita potrebno imati polimerizacijske reaktore.

3.2.3. Interkalacija taline

Ova metoda priprave uključuje miješanje organski modificiranog slojevitog silikata sa polimernom matricom u rastaljenom stanju s ili bez djelovanja smične sile. U takvim uvjetima, ako su površine slojeva dovoljno kompatibilne s odabranim polimerom, polimer se može uvući u prostor međusloja i formirati bilo interkalirani ili eksfolirani nanokompozit. Interkalacija polimernih lanaca je moguća unatoč činjenici da je širina galerije samo oko 2 nm, a veličina lanca makromolekule značajno veća. Brzina interkalacije taline je čak veća od brzine samodifuzije polimernih lanaca i obrnuto je proporcionalna molekulnoj masi polimera. Porast međuplošnog razmaka može se pratiti širokokutnom rendgenskom difrakcijskom tehnikom.

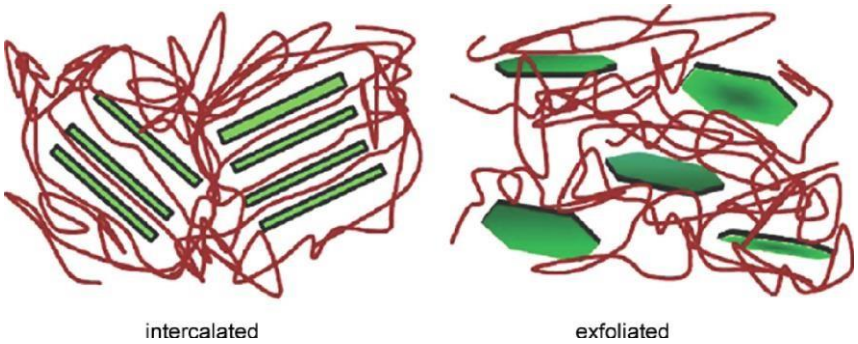
Od gore navedenih postupaka, *in situ* polimerizacija i interkalacija taline smatraju se komercijalno atraktivnim pristupima za pripremu nanokompozita polimer /slojevito punilo.

3.3. Morfologija slojevitih nanopunila[5]

Morfologija slojevitih nanopunila daje uvid o vrstama nanokompozita sa slojevitim nanopunilima koje mogu nastati u procesu priprave. Bilo koja fizička smjesa polimera i silikata (ili anorganskog materijala općenito) ne mora nužno formirati nanokompozit. U većini slučajeva, dolazi do razdvajanja u odvojene faze.

U nemješljivim sustavima, slaba fizikalna privlačnost između organske i anorganske komponente dovodi do relativno slabih mehaničkih svojstva. Nadalje, aglomeracija čestica smanjuje čvrstoću i čini materijal slabijim. Na taj način, kada polimer nije u stanju interkalirati između slojeva silikata, dobiva se fazno odijeljeni kompozit, čija svojstva su u istom rasponu kao i za tradicionalne mikrokompozite.

Pokraj ovih tradicionalnih polimer-punilo kompozita, mogu se dobiti dvije vrste nanokompozita, ovisno o načinu pripreme i prirodi komponenata koje se koriste, uključujući polimerne matrice, slojevite silikate i organske katione. Ove dvije vrste polimer-slojeviti silikat nanokompozita prikazane su na slici 20.



Slika 20. Morfologija slojevitih nanopunila

Interkalirane strukture nastaju kada se jedan (ili ponekad i više) izduženi polimerni lanac umetne između silikatnih slojeva. Rezultat je dobro uređena višeslojna struktura izmjeničnih polimernih i anorganskih slojeva, s ponovljenom udaljenosti između njih. Umetanje polimernih lanaca izaziva razmak između anorganskih slojeva od 20-30Å.

S druge strane, eksfolirane strukture uključuju da su slojevi gline odvojeni jedan od drugoga i pojedinačno raspršeni u kontinuiranoj polimernoj matrici. U ovom slučaju, polimer dijeli glinene pločice po 80-100 Å ili više. Polimerni lanci između slojeva nanopunila mogu zauzeti konformacije statističkog klupka (slika 7). Eksfolirana struktura je posebno interesantna jer povećava interakcije između polimera i gline, te čini cijelu površinu slojeva dostupnu za polimer, što dovodi do najznačajnijih promjena mehaničkih i fizičkih osobina. Zapravo, općenito je prihvaćeno da eksfolirani sustavi daju bolja mehanička svojstva od onih interkalirani. Potpuno dispergirani slojevi nanopunila u polimeru optimiziraju broj raspoloživih ojačavajućih elemenata za nošenje opterećenja i skretanje pukotine. Osim toga, velika međupovršina između slojeva punila i polimerne matrice olakšava prijenos naprezanja kroz sustav pri djelovanju vanjskog opterećenja, čime se omogućuje poboljšanje mehaničkih svojstava.

Međutim, nije lako postići potpuno eksfoliranu strukturu i štoviše, uz nekoliko iznimaka, utvrđeno je da su većina polimernih nanokompozitima interkalirani ili mješoviti interkalirani-eksfolirani sustavi, iz razloga što su silikatni slojevi vrlo anizotropni, s bočnim

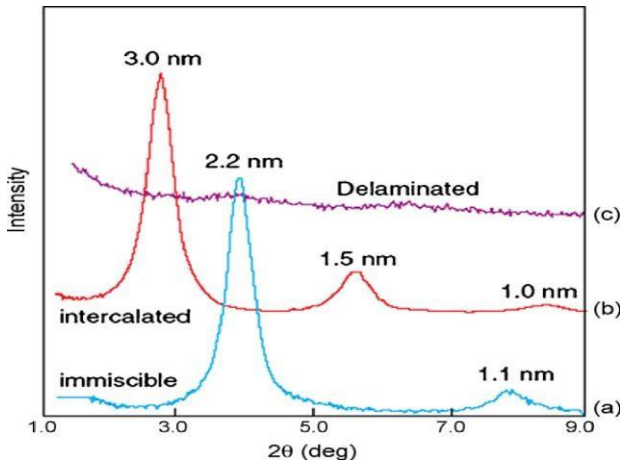
dimenzijama u rasponu 100 do 1000 nm, pa čak i kad su razdvojeni na velike udaljenosti (kod eksfolirane strukture) ne mogu se potpuno nasumično rasporediti u masi polimera.

Strukturne karakteristike po kojima se razlikuju polimer-silikat nanokompoziti od konvencionalno ispunjenih sustava odnosno mikrokompozita pripisuju se nano dimenzijama i velikom omjeru dimenzija slojevitih silikata. Osnovne strukturne razlike između mikrokompozita i nanokompozita koje proizlaze iz navedenih karakteristika slojevitih punila su niski optimalni volumni udio nanopunila, veliki broj nanočestica po volumenu čestice, velika međupovršina po volumenu čestica, mala udaljenost između čestica te usporediva skala veličina između krutih anorganskih slojeva i relaksacijskog volumena polimernih lanaca.

Za određivanje strukture odnosno morfologije nanokompozita danas se koriste dvije komplementarne tehnike: difrakcija rendgenskih zraka (XRD) i transmisijski elektronski mikroskop (TEM). Zbog svoje jednostavnosti korištenja i dostupnosti, XRD se obično koristi za istraživanje nanokompozitnih struktura i povremeno za proučavanje kinetike interkaliranja polimera iz taline. Ova tehnika omogućuje određivanje prostora između strukturnih slojeva silikata korištenjem Braggovog zakona:

$$\sin \theta = n\lambda/2d \qquad (1)$$

gdje λ odgovara valnoj duljini zračenja x-zraka korištenih u eksperimentu difrakcije, d razmaku između difrakcijskih rešetki slojeva i θ izmjerenom kutu difrakcije. Praćenjem položaja, oblika i intenziteta difrakcijskih maksimuma silikatnih slojeva organski modificiranog slojevitog punila (OMSL), može se definirati nanokompozitna struktura (slika 21).

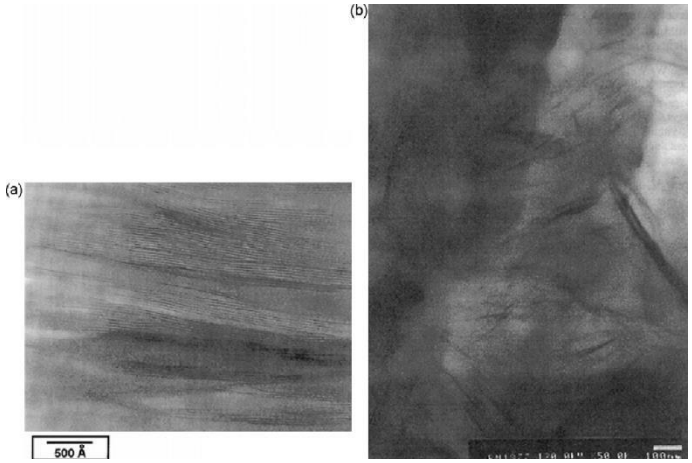


Slika 21. Difraktogrami: a) PE+OMLS – mikrokompozit, b) PE+OMLS – interkalirani nanokompozit, c) PE+OMLS – eksfolirani

Za nemješljive polimer / OMLS smjese, struktura silikata se ne mijenja, te se ne mijenjaju ni karakteristike difrakcijskih maksimuma OMLS. S druge strane, u usporedbi s razmakom između slojeva kod OMLS, umetanje polimernih lanaca (interkaliranje) povećava međuslojni razmak, što prema Braggovog zakonu dovodi do pomaka difrakcijskih maksimuma prema nižem kutu. U takvim interkaliranim nanokompozitima, dobro je očuvana ponavljajuća višeslojna struktura, što omogućava određivanje međuslojnog razmaka. Nasuprot tome, potpuno odvajanje slojeva povezano s eksfoliranim strukturama narušava koherentno slaganje slojeva i rezultira u vrlo maloj difrakciji. Tako, za eksfolirane strukture nisu više vidljivi difrakcijski maksimumi na XRD spektru ili zbog suviše velikog razmaka između slojeva ili zato što nanokompozit ne prikazuje raspored.

Međutim, iako je XRD uobičajena metoda određivanja razmaka međuslojeva u izvornim slojevitim silikatima i interkaliranim nanokompozitima (unutar 1-4 nm), na temelju rezultata malo se može reći o prostornoj raspodjeli silikatnih slojeva ili o bilo kakvoj strukturnoj nehomogenosti u nanokompozitima. Osim toga, neki slojeviti silikati u početku ne pokazuju dobro definirane primarne difrakcijske maksimume. Stoga, zaključci koji se odnose o mehanizmu formiranja nanokompozita i strukturi, a temelje se isključivo na XRD vrijede samo uz određene uvjete.

S druge strane, TEM omogućuje kvalitativno razumijevanje interne strukture i može izravno pružiti informacije u realnom prostoru, u lokaliziranom području, o morfologiji i strukturnim greškama. Budući da su silikatni sloj sastavljeni od težih elemenata (Al, Si i O) od međusloja i okolne matrice (C, H i N), pojavljuju se u tamnijoj boji na svjetlom polju slike. Stoga, kada se formiraju nanokompoziti, presjeci silikatnih slojeva su vidljivi i kao tamne linije 1 nm debljine. Slika 22. prikazuje TEM mikrografije dobivene za interkalirani i eksfolirani nanokompozit.



Slika 22. TEM mikrografije za: a) interkalirani i b) eksfolirani nanokompozit

Kao što je već spomenuto, osim definiranih struktura mogu postojati strukture koje imaju i interkalirane i eksfolirane dijelove. Nuklearna magnetska rezonanca (NMR) koristi se za stjecanje boljeg uvida o morfologiji, kemiji površine, i u vrlo ograničenoj mjeri, dinamici eksfoliranih polimer/slojevito punilo nanokompozita. Konačno, diferencijalna pregledna kalorimetrija (DSC) daje daljnje informacije o interkaliranju, budući da neke od interakcija na međupovršini polimer/slojevito nanopunilo ograničavaju rotacijsku i translacijsku pokretljivost polimernih lanaca što se može očitovati u porastu staklišta. Do danas, spomenute pomoćne metode koriste se za kao dokazi primarnih metoda. Međutim, grade jasniju sliku o promjenama koje se događaju kada se formira nanokompozit i mogu ukazivati na nove metode sinteze.

3.4. Utjecaj slojevitih punila na svojstva polimera

U ovom dijelu rada dan je pregled svojstava na koje dodatak slojevitih punila ima znatan učinak.

Obuhvaćena su učinci koje slojevito punilo ima na mehanička i barijerna svojstva, na svojstva gorivosti, toplinske i fotostabilnosti te na kristalnu strukturu polimera.

3.4.1. Utjecaj slojevitog punila na mehanička svojstva polimera

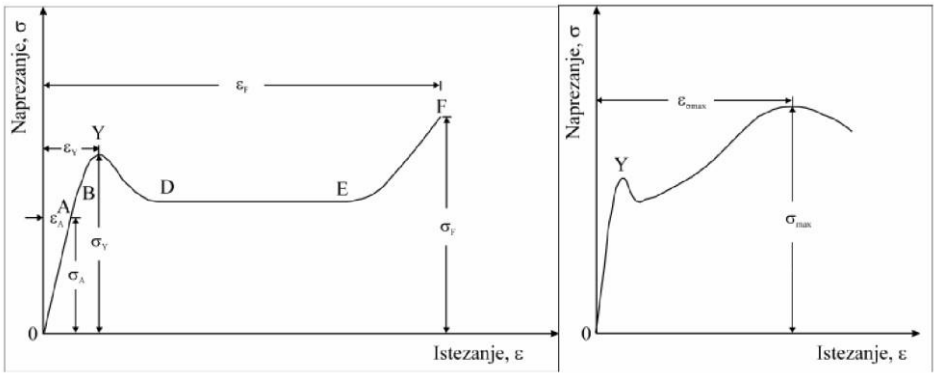
Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje – deformacija. Opća metoda ispitivanja utjecaja sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera od elastičnog istezanja do loma uključujući i sam lom, jest metoda ispitivanja rastezanjem. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika, rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila, *F* ili produljenje, Δl ne dosegnu predodređenu vrijednost.

Utjecaj sile naprezanja (σ) određuje se na ukupno produljenje (ε) :

$$\varepsilon = l - l_0 / l_0 \qquad (2)$$

gdje je l_0 početna, a l konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.

Na slici 23. prikazan je opći oblik krivulje naprezanje – istezanje.



Slika 23. Opći oblik rastezne krivulje naprezanje-istezanje i krivulja s istaknutom rasteznom čvrstoćom (σ_{max}); 0A-područje proporcionalnosti, 0B-područje elastičnosti, Y-granica popuštanja, DE-područje hladnog razvlačenja, F-kidanje materijala

Područje proporcionalnosti (0A) obuhvaća deformaciju koja se u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu, tj. naprezanje je proporcionalno istezanju

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \qquad (3)$$

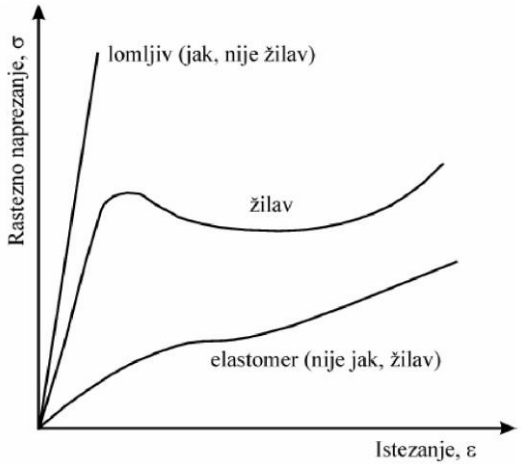
gdje je *E* konstanta proporcionalnosti, poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti.

Područje elastičnosti (0B) je područje unutar kojega materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile koja izaziva deformaciju materijal će se trenutačno vratiti u prvobitno stanje. Granicu elastičnosti eksperimentalno je teško odrediti.

Granica popuštanja (Y) izrazita je točka na krivulji. To je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture (promjene konformacije te orijentacije makromolekulnih lanaca). Taj ireverzibilan proces nastao nakon granice popuštanja rezultira nepovratnom, plastičnom deformacijom polimera.

U području EF (slika 23.), naprezanje se povećava tj. materijal očvršćuje zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije do loma (F).

Tri tipična tipa krivulje naprezanje-istezanje za polimere dana su na slici 24.



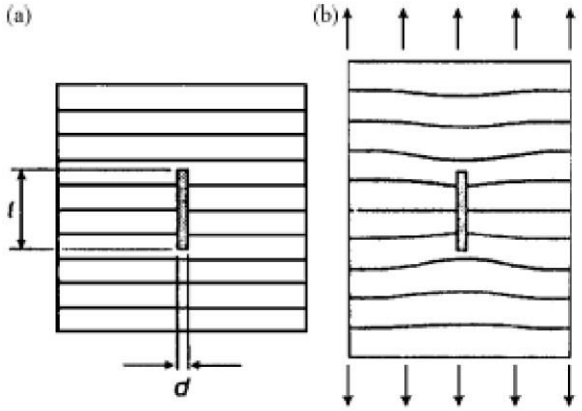
Slika 24. Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera

3.4.1.1. Modul i čvrstoća

Dodatak slojevitog punila utječe na ojačanje polimera tj. povećanje Youngovog modula elastičnosti. Predviđanja upućuju da modul sustava s dobro usmjerenim pločicama slojevitih punila može biti i do tri puta veći od modula sustava s dobro usmjerenim vlaknima.

Primjerice, istraživanje Gorrasia i sur.[7] pokazuje da se dodatkom 10 mas.% organski modificiranog montmorilonita (OMMT) u PCL polimernu matricu postignulo povećanje Youngovg modula od 216 na 390 MPa. Pri drugom istraživanju[8] dodatkom 8 mas.% OMMT PCL polimernoj matrici postignuto je povećanje Youngov modula sa 120 na 445 MPa.

Postoje nekoliko mogućih objašnjenja pozitivnog učinka dodatka nanopunila na mehanička svojstva polimera, tj. promjena modula ovisi o nekoliko značajki.[5] Jedno od mogućih objašnjenja je da vrijedi sličan mehanizam kao kod konvencionalnih mikrokompozita, kako je prikazano na slici 25.



Slika 25. Učinak ojačavanja u nanokompozitima

Modul punila (vlakna kod mikrokompozita) viši je od modula matrice što pridonosi povećanju modula kompozita[5]. Stoga, do poboljšanja mehaničkih svojstava matrice dolazi kada je relativno mekša matrica ojačana punilom, što se osobito očituje kod onog dijela polimerne matrice koji je u neposrednoj blizini čestica punila (međufaza). Time se omogućuje da se značajan dio primijenjenog opterećenja prenese na punilo, što uzrokuje porast modula kompozita. Moduli ne rastu isključivo zbog porasta prijenosa opterećenja već i zbog velikog udjela polimera koji je pod utjecajem pločica nanopunila, pa prema tome stupanj dispergiranosti treba optimirati tako da se maksimalno poveća stupanj interakcija na međupovršini

matrica/punilo, što osigurava porast modula. Dakle, što je veća površina punila u kontaktu s polimerom, to će biti veći učinak ojačanja polimera. To bi moglo djelomično objasniti zašto slojeviti silikati, koji ima izuzetno veliku specifičnu površinu (reda veličine 800 m^2/g) pokazuju

dramatična poboljšanja modula nanokompozita, čak i kada su u vrlo malim količinama u polimeru. U većini konvencionalno ispunjenih polimernih sustava, modul raste linearno s volumnim udjelom punila, dok se za nanokompozite modul naglo povećava i to znatnije pri mnogo nižim koncentracijama punila.

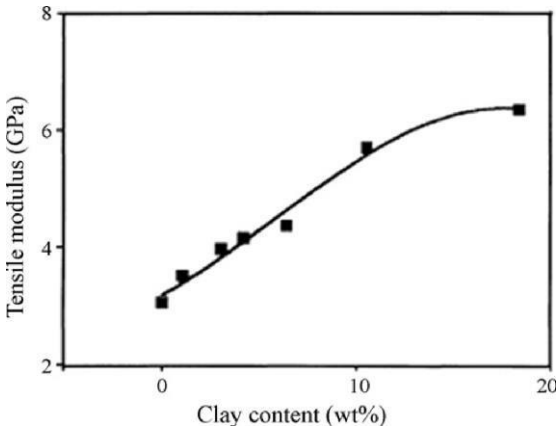
Međutim, neka istraživanja[5] pokazuju da se dramatično poboljšanje modula za takve izrazito niske koncentracije slojevitih nanopunila (2-5 mas.%) ne može pripisati samo dodatku slojevitih punila viših modula. Dodatno objašnjenje pretpostavlja sloj polimera na površini punila, s mnogo većim modulom od ostatka polimera. Dakle, učinak nanopunila ovisi i o udjelu matrice u međufaznom sloju (u kojem je smanjena gibljivost makromolekula), što povećava staklište (Tg), a time i modul matrice. Konačno, veći omjer dimenzija slojevitih punila l/d osigurava veću dužinu punila koji prenosi maksimalno opterećenje i veći modul kompozita. Stoga, značajno povećanje modula može se očekivati dodatkom niskih sadržaja slojevitih punila. Dakako, treba uzeti u obzir da neka istraživanja pokazuju da je iznad određenih udjela slojevitog punila, povećanje modula manje izraženo jer se silikatni slojevi dodaju u polimer
koji je već pod utjecajem drugih slojeva silikata.

Unatoč tome što do danas nisu objašnjeni razlozi, dodatak slojevitog punila generalno utječe na povećanje čvrstoće. Osim modula, dodatak slojevitih punila u polimernu matricu također povećava čvrstoću u usporedbi s čvrstoćom čistog polimernog materijala. Na primjer, istraživanje Shelleya i sur. [9] pokazuje poboljšanje od 175% u prijenosu opterećenja popraćeno povećanjem modula od 200% za PA6 nanokompozit koji sadrži 5 mas.% slojevitog punila u odnosu na čistu PA6 polimernu matricu. Međutim, potrebno je naglasiti da je učinak slojevitog punila na čvrstoću složeniji problem od učinka na modul, pošto je za određene sustave uočen i suprotan učinak tj. sniženje čvrstoće.

Dosadašnja istraživanja pokazala su da na promjene modula i čvrstoće utječu slijedeći čimbenici:

A) Volumni udio punila

Pri većini istraživanja mehaničkih svojstava nanokompozita polimer/slojevito punilo, određeno mehaničko svojstvo, primjerice Youngov modul elastičnosti, prikazuje se u ovisnosti o sadržaju slojevitog nanopunila, kao što je prikazano na slici 26.



Slika 26. Modul elastičnosti u odnosu na sadržaj slojevitog punila[10]

Iz slike 26. vidljivo je da modul elastičnosti PA6 nanokompozita raste gotovo linearno s povećanjem masenog udjela nanopunila do sadržaja od otprilike 10 mas.% nanopunila, a iznad te vrijednosti primjećeno povećanje je znatno manje. Ova promjena odgovara prijelazu iz potpuno eksfolirane strukture (ispod 10 mas.%) prema djelomično eksfoliranoj-interkaliranoj strukturi (za 10 tež.% gline i više), što je određeno metodama difrakcije rentgenskih zraka (XRD) i transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM).

B) Morfologija nanokompozita tj. stupanj eksfoliranosti

Na morfologiju nanokompozita može se utjecati načinom priprave nanokompozita ili izborom jedinice za zamješavanje polimera i slojevitih punila te optimiranjem procesnih parametara zamješavanja u talini. Primjerice, pripravom *in situ* dobiva se sustav s visokim stupnjem eksfolijacije, čime se znatno povećava Youngov modul, dok je kod interkalirane morfologije, koje imaju manji omjer dimenzija, ovakvo povećanje modula manje izraženo.

Dodatno, Cho i Paul[11] su istraživali učinak izbora uređaja za miješanje i procesnih parametara obrade tijekom procesa priprave iz taline na mehanička svojstva PA nanokompozita. Nanokompozit pripravljen u ekstruderu s jednim vijkom, nije imao velik stupanj eksfolijacije slojeva punila. Čak i nakon drugog prolaza kroz ovakav ekstruder, još uvijek su se mogli uočiti nedispergirani slojevi punila. Međutim, nakon drugog prolaza kroz

ekstruder vlačna čvrstoća i modul su se neznatno poboljšali. S druge strane, PA6 nanokompoziti s poželjnim mehaničkim svojstvima mogu se dobiti u dvopužnom ekstruderu, u različitim uvjetima obrade. Konačna svojstva PA6 nanokompozita su gotovo neovisna o temperaturi cijevi ekstrudera, ali su neznatno poboljšana povećanjem brzine vijka ili drugim prolazom kroz ekstruder. Stoga, uvjeti obrade moraju biti optimizirani kako bi se omogućila potpunija eksfolijacija slojevitog punila te time pojačao učinak nanopunila na mehanička svojstva.

C) Utjecaj organskog modifikatora i kompatibilizatora slojevitog punila

Na poboljšanje mehaničkih svojstava nanokompozita veliki utjecaj također imaju organski modifikator i kompatibilizator slojevitog punila. Primjerice, Hotta i Pavao[12] su provodili ispitivanje udarne čvrstoće na raznim nanokompozitima PE i PE-MA sa slojevitim punilima modificiranim s organskim modifikatorom koji imaju jedan ili dva alkilna lanca. Povećanje modula s dodatkom MMT je puno veće za slojevito punilo s dva alkilna lanca nego za one s jednim lancem, što se može očekivati s obzirom na bolju disperziju slojevitog punila. Sličan učinak uočen je i kod ispitivanja čvrstoće u točki popuštanja nanokompozita.

D) Interakcije na međupovršini polimer/slojevito punilo

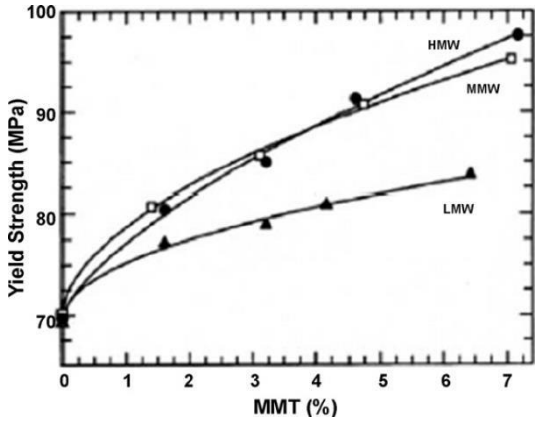
Kao što je prethodno navedeno, međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze (polimer/ slojevito punilo) uspostavljaju međudjelovanja (disperzne, polarne ili kemijske veze).

O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Generalno, prekidna čvrstoća se u prisutnosti polarnih ili ionskih međudjelovanja između polimera i slojeva nanopunila povećava, dok je pri nedostatku interakcija poboljšanje vlačne čvrstoće neznatno ili čak uopće nije izraženo.

E) Molekulska masa polimera

Pri istraživanjima PA6/MMT nanokompozita[13] pokazano je da s povećanjem molekulske mase matrice krutost raste bez obzira na koncentraciju, iako su moduli nanokompozita vrlo slični modulima čistih PA6. Slični rezultati dobiveni su pri istraživanju čvrstoće u točki popuštanja, pri čemu su u odnos dovedeni sadržaj slojevitog punila i molekulska masa polimera. Iz slike

27. vidljivo je da sa porastom sadržaja MMT raste i čvrstoća u točki popuštanja. Međutim, dok nanokompoziti čije su matrice veće molekulske mase (high molecular weight-HMW) ili srednje molekulske mase (medium molecular weight-MMW) pokazuju stalni porast čvrstoće u točki popuštanja s porastom sadržaja MMT, nanokompoziti čije su matrice male molekulske mase (low molecular weight-LMW) pokazuju manje izražen porast čvrstoće u točki popuštanja s porastom sadržaja MMT. Te razlike s obzirom na molekulske mase polimernih matrica se pripisuju boljoj eksfolijaciji koja se postiže u sustavima s matricom veće molekulske mase.



Slika 27. Utjecaj sadržaja MMT na čvrstoću u točki popuštanja za različite nanokompozite

F) Duljini slojeva slojevitog punila

Poboljšanje mehaničkih svojstava nanokompozita izravno ovisi o prosječnoj duljini dispergiranih čestica slojevitog punila, pošto to određuje njihov omjer dimenzija, pa prema tome i njihovu površinu.

G) Učinke koje punilo ima na stupanj kristalnosti polimerne matrice

U nekim sustavima punilo utječe i na stupanj kristalnosti polimerne matrice, kako je opisano u poglavlju 3.4.5, što također treba uzeti u obzir jer mehanička svojstva nanokompozitnih sustava ovise o kristalnosti polimerne matrice, te o stupnju ojačanja punila.

U nekim sustavima treba uzeti u obzir učinke od kojih istovremeno neki djeluju na povećanje, a neki na sniženje modula i čvrstoće. Primjerice, Chaudhary i sur.[14] su istraživali svojstva vlačne čvrstoće etilen-vinil acetat (EVA) nanokompozita, s različitim sadržajem vinil acetata (VA) i dva slojevita nanopunila. S povećanjem sadržaja VA u EVA-u stupanj kristalnosti se snižava što smanjuje krutost polimera, međutim istovremeno se povećava polarnost polimera uslijed čega se povećava stupanj interkalacije slojevitog punila. Stoga je za razmatranje učinka udjela VA važno uzeti u obzir da su krutost i žilavost posljedica dva faktora: (a) povećanja "krute" amorfne faze interkalacijom polimer/ slojevito punilo i (b) porasta
"mobilne" amorfne faze kao posljedica povećanja sadržaja VA. Eksperimentalni rezultati su pokazali da je utjecaj povećanja koncentracije slojevitog punila na mehanička svojstva EVA matrice značajan samo kod EVA matrice niske ili umjerene polarnosti (9 i 18% VA).

Zaključno, prisutnost silikatnih slojeva može povisiti modul i čvrstoću polimerne matrice. Uzrok porasta modula i čvrstoće može biti prijenos opterećenja s matrice na punilo, porast omjera dimenzija pločica čime se osigurava veća dužina punila koji prenosi maksimalno opterećenje, te veliki udio matrice u međufaznom sloju (u kojem je smanjena gibljivost makromolekula). Istovremeno, treba uzeti u obzir učinak volumnog udjela punila, morfologije nanokompozita, organskog modifikatora i kompatibilizatora slojevitog punila, interakcija na međupovršini polimer/slojevito punilo i ostale učinke koji bi mogli imati pozitivan ili negativan utjecaj na mehanička svojstva. Povećanje modula i čvrstoće nanokompozita omogućuje širu upotrebu polimernih materijala pri različitim uvjetima.

3.4.1.2. Žilavost i istezanje

Pri razmatranju učinka slojevitog punila na žilavost i istezanje važno je uzeti u razmatranje da do smanjenja prekidnog istezanja dolazi iz dva razloga[1]:

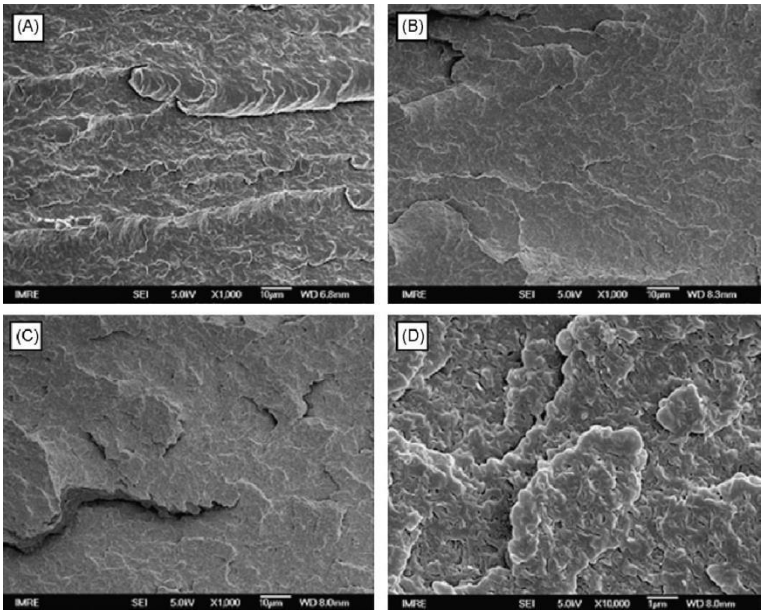
- smanjuje se volumni udio polimera - faze koja pridonosi istezljivosti,
- makropunila ili agregati predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja, uslijed čega se stvaraju defekti koji brzo postaju veći od kritične napukline koja uzrokuje kidanje. Dobro

dispergirane čestice nanopunila puno su manje od kritične napukline te stoga ne iniciraju popuštanje. Stoga je nužno je osigurati dobru raspodjelu nanopunila bez agregata.

Dodatkom punila obično dolazi do povećanja čvrstoće, ali i smanjenja žilavosti jer se snižava prekidno istezanje. Kidanje polimera može se odvijati prema dva mehanizma, krutom i duktilnom lomu. Dosadašnja istraživanja pretpostavljaju da je krti lom polimera posljedica stvaranja mikrošupljina, koje nastaju odvajanjem polimera od pločica nanopunila prilikom popuštanja. Dodatak slojevitog punila može promijeniti mehanizam kidanja i u konačnici utjecati na žilavost kao primjerice u sustavu PA/slojevito punilo[15]. Analizom površine loma pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) (slika 28.) može se uočiti:

(a) morfologija prijeloma u čistoj polimernoj matrici PA12 i duktilni prijelom nastao zbog plastične deformacije;

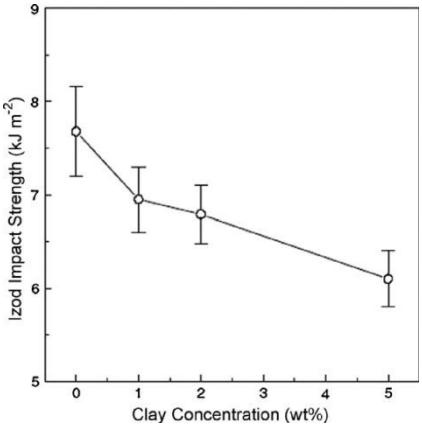
(b) i (c) za površine loma u nanokompozitima koji sadrže 1 i 5 mas.% slojevitog punila uočava se slijedeće. Pažljivim pregledom površine loma pri većem povećanju slike, kod nanokompozita koji sadrži 5 mas.% slojevitog punila (slika 28.(d)) uočen je nastanak mikropukotina zbog odvajanja pločica slojevitih punila od matrice. Mikropukotine najčešće nastaju oko velike nehomogenosti, koja je posebno izražena kod visokih sadržaja slojevitog nanopunila. Ove mikropukotine će međusobnim povezivanjem stvarati veće pukotine koje uzrokuju krtost, te u konačnici rezultiraju smanjenom žilavošću. Dobro dispergirane čestice nanopunila puno su manje od kritične napukline te stoga ne iniciraju popuštanje te je stoga nužno je osigurati dobru raspodjelu nanopunila bez agregata.



Slika 28. Rezultati SEM metode prikazuju površine loma nakon ispitivanja udarne čvrstoće : (a) čisti PA12; (b) i (c) PA12 nanokompoziti koji sadrže 1 i 5 mas% slojevitog nanopunila (d) isti uzorak kao (c) ali pod većim povećanjem

Dosadašnja istraživanja su pokazala da dodatak slojevitog nanopunila može smanjiti udarnu žilavost (energija koju uzorak adsorbira tijekom procesa kidanja), ne mijenjati je ili pak

povećavati. Primjerice, istraživanje udarne čvrstoće (Izod impact strength) PA12 nanokompozita[15], pokazuje kako se udarna čvrstoća linearno smanjuje s povećanjem koncentracije slojevitog punila, što je i vidljivo iz slike 29. Međutim, udarna žilavost se smanjuje za oko 25% kada je polimernoj matrici dodano 5 mas.% slojevitog punila. Ovakav učinak smanjenja otpornosti na udar također je primijećen kod nanokompozita s polimernim matricama PA6 i PE, što znači da se dodatkom slojevitog punila u kristalaste termoplastične materijale najčešće smanjuje udarna žilavost. Kao što je prethodno navedeno, smanjenje udarne žilavosti je posljedica mehanizma krtog loma koji nastaje dodatkom slojevitog punila.



Slika 29. Udarna čvrstoća nanokompozita PA12 / slojevito punilo u ovisnosti o koncentraciji slojevitog punila

S druge strane, neka istraživanja pokazuju da dodatak slojevitog punila kod nekih nanokompozita ne utječe, ili ima neznatan utjecaj na udarnu čvrstoću. Na primjer, dok vlačna čvrstoća i modul PP nanokompozita naglo rastu s povećanjem sadržaja slojevitog punila 0-5 mas.%, udarna čvrstoća se ne mijenja, odnosno kreće se u unutar eksperimentalne pogreške pri sadržaju slojevitog punila u rasponu između 0 i 7 mas.%[16].

Na kraju, postoje istraživanja koja pokazuju povećanje udarne žilavosti dodatkom slojevitog punila, što je velika prednost u odnosu na tradicionalne mikrokompozite gdje dodatak punila (imaju visoki modul) povećava modul, a u nekim sustavima i čvrstoću kompozita, ali često značajno snižava prekidno istezanje kompozita i udarnu čvrstoću. Na primjer, Liu i Wu[17] su istraživali udarnu žilavost PA66CN nanokompozita. Udarna čvrstoća se povećala od 96 do 146 J / m nakon dodatka 5 mas.% slojevitog punila, te ostala veća od one čistog PA66, čak i pri višim sadržajima slojevitog punila.

Dosadašnja istraživanja, pokazala su da žilavost nanokompozita, slično kao modul i čvrstoća, ovisi o brojnim čimbenicima kao što su morfologija nanokompozita, vrsta i količina organskog modifikatora, molekulska masa polimera i dr. Prilikom istraživanja istezanja također su nađeni oprečni rezultati. Istezanje se uglavnom smanjilo dodatkom slojevitog punila, ali neka istraživanja pokazuju da može doći i do povećanja. Na primjer, dodatak montmorilonita u EVA12 polimernu matricu pokazao je značajan porast čvrstoće i istezanja[18]. Međutim, ovo poboljšanje dostiže maksimum kada je koncentracija slojevitog punila samo 2

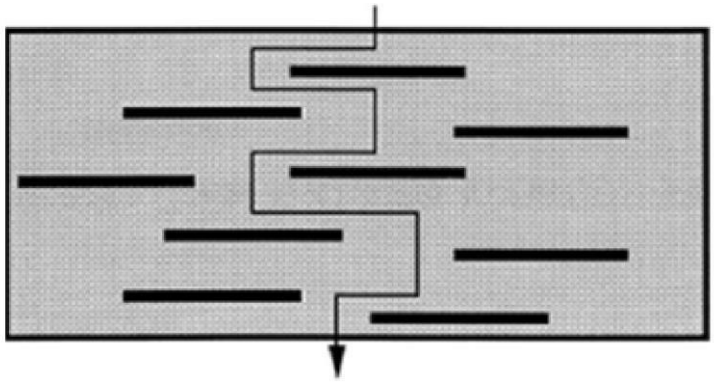
mas.%. Daljnjim povećanjem sadržaja slojevitog punila smanjuju se mehanička svojstva, vjerojatno zbog agregacije slojeva punila.

Zaključno, prisutnost silikatnih slojeva može smanjiti udarnu žilavost, ne mijenjati je ili pak povećavati. Uzrok smanjenja udarne žilavosti je krti lom polimera koji je posljedica stvaranja mikrošupljina, koje nastaju odvajanjem polimera od pločica nanopunila prilikom popuštanja. Međutim, mogućnost povećanja udarne žilavosti dodatkom slojevitog punila je velika prednost u odnosu na tradicionalne mikrokompozite, koja im omogućava širu upotrebu u različitim uvjetima. Istovremeno, treba uzeti u obzir da žilavost nanokompozita, slično kao modul i čvrstoća, ovisi o brojnim čimbenicima kao što su morfologija nanokompozita, vrsta i količina organskog modifikatora, molekulska masa polimera i dr.

3.4.2. Utjecaj slojevitih punila na barijerna svojstva polimera

Pod pojmom barijerna svojstva podrazumijeva se propusnost plinova primjerice, O_2 ili He te para, primjerice vodene pare kroz kompozit. Propusnost nekih nanokompozita sa slojevitim nanopunilima značajno je niža nego mikrokompozita, što znači da se dodatkom slojevitih nanopunila mogu značajnije poboljšati barijerna svojstva.

Značajno poboljšanje barijernih svojstava može se objasniti teorijom zavojitog puta. Unošenjem nepropusnih slojeva silikata u polimer, molekule koje prolaze kroz sustav moraju zaobilaziti silikatne slojeve nasumičnim putem, kao što je prikazano na slici 30.



Slika 30. Shematski prikaz teorije zavojitog puta

Difuzija molekula koje prolaze kroz sustav može se opisati dvjema jednadžbama. U prvoj jednadžbi faktor zavojitosti τ, definiran je kao omjer stvarne udaljenosti *d '*, koju molekula koja difundira mora prijeći naspram najkraćoj udaljenosti *d* koju bi prešla u odsutnosti silikatnih slojeva. Izražava se u smislu duljine L, širine W i volumnog udjela slojeva φ_s prema slijedećoj jednadžbi :

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W}\phi_s \tag{4}$$

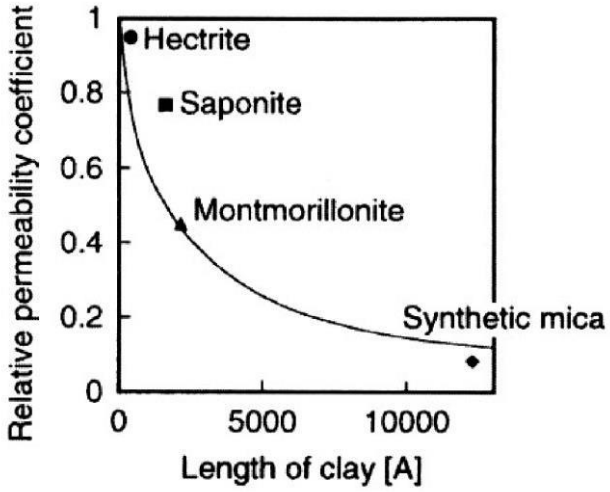
Iz ovog izraza očito je da je slojevita morfologija osobito učinkovita u povećanju duljine puta, zbog velikog omjera dužine naspram širine u odnosu na druge oblike nanopunila.

U drugoj jednadžbi učinak zavojitog puta na propusnost polimernog kompozita izražen je kao omjer propusnosti nanokompozita i propusnosti polimera u ovisnosti o volumnom udjelu punila i faktoru zavojitosti te se naziva relativni koeficijent propusnosti :

$$\frac{P_{PCN}}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau} \tag{5}$$

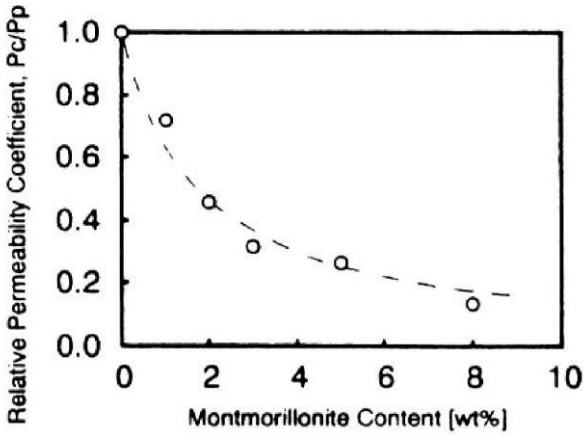
Dakle prema ovom modelu propusnost plinova ovisi o udjelu punila i o dimenzijama nanoslojeva. Na slici 31. prikazana je ovisnost koeficijenta propusnosti o duljini čestica punila.

Povećanjem duljine čestice punila, povećava se faktor krivudavosti, te dolazi do sniženja propusnosti.



Slika 31. Ovisnost relativnog koeficijenta propusnosti o duljini čestica u sustavu poliimid / slojevita punila

Kako predviđaju jednadžbe (4) i (5) povećanjem koncentracije punila snižava se propusnost kompozita do određene koncentracije koja je različita za različite sustave, nakon čega se daljnjim dodatkom nanopunila ovakav učinak smanjuje (slika 32)[1].



Slika 32. Sustav montmorilonit /poliimid; utjecaj sadržaja punila na relativni koeficijent propusnosti kompozita

Razlike između eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih prema teorijskom modelu zavojitog puta mogu se pripisati nedostatku modela iz dva slijedeća razloga[19].

Prvi razlog je činjenica da pločice slojevitog punila u realnim nanokompozitima nisu orijentirane potpuno okomito na smjer difuzije plinova ili para, kao je predviđeno modelom (slika 30). Najveća duljina puta ostvaruje se kada su pločice slojevitog punila orijentirane potpuno okomito na smjer difuzije plinova, pa će prema tome svako odstupanje od opisane orijentacije dovesti do razlike između teorijskih i eksperimentalnih podataka.

Drugi razlog neslaganja ekperimetalnih podataka s modelom jest da ovaj model ne uzima u obzir učinak koje slojevito punilo ima na promjene u polimernoj matrici, a to su:

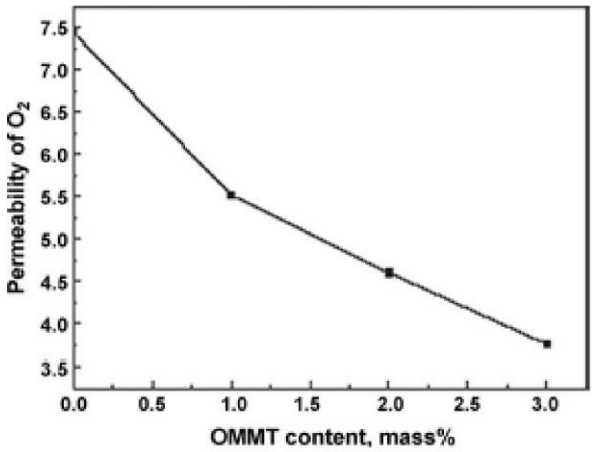
a) Udio matrice u međufaznom sloju (slika 16.) u kojem je zbog interakcija na međupovršini polimer/punilo spriječena gibljivost i povećana gustoća pakiranja molekula. Stoga je kroz matricu koja je u međufaznom sloju propusnost plinova manja

nego kroz matricu koja nije pod utjecajem punila. Obzirom da je u nanokompozitu sa slojevitim nanopunilom udio matrice u međufaznom sloju vrlo velik, jer je velika specifična površina punila, ovaj učinak svakako treba uzeti u razmatranje pri analizi učinaka slojevitog punila na barijerna svojstva.

b) Drugi učinak koji nije uzet u obzir u teoriji zavojitog puta je učinak koje slojevito punilo može imati na kristalnost polimerne matrice. Naime, slojevito nanopunilo može poticati kristalizaciju kristalastog polimera što kao posljedicu ima povećanje stupnja kristalnosti. Kako kristalna faza polimera, zbog uređenosti i gušćeg pakiranja dijelova lanaca, u odnosu na amorfnu ima slabiju propusnost, ovaj učinak također treba uzeti u obzir pri analizi učinka slojevitog punila na barijerna svojstva.

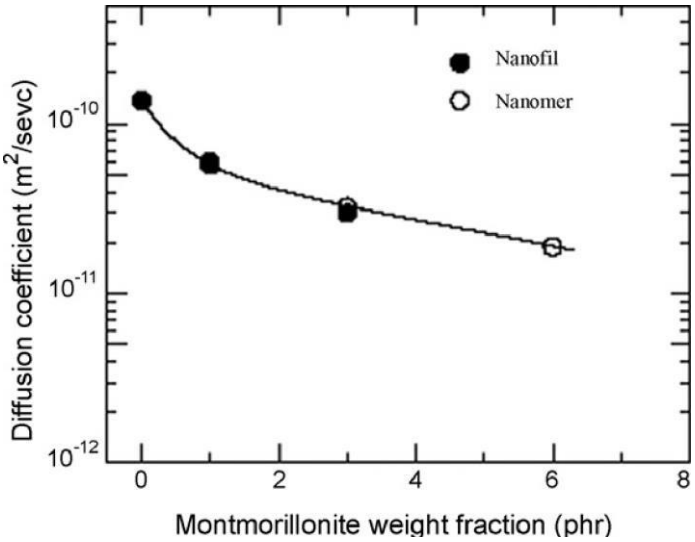
Kod brojnih polimernih matrica, kao što su poliamid 66 (PA66) , PU (poliuretan) i PET (polietilen tereftalat) uočeno je sniženje propusnosti, odnosno poboljšanje barijernih svojstava dodatkom slojevitog punila[5].

Ke i Yongping[20] su istraživali propusnost O_2 za interkalirane PET nanokompozite (slika 33.). Kao što je pokazano na slici, mala količina slojevitog nanopunila učinkovito smanjuje propusnost PET kompozita. U sustavu s 3 mas.% o-MMT propusnost O_2 je smanjena na polovicu propusnosti čiste PET polimerne matrice. Nanokompozit PET/ slojevito punilo čija je propusnost značajno niža od propusnosti čiste matrice može imati značajnu komercijalnu primjenu kao ambalažni materijal.



Slika 33. O_2 propusnost PET / O-MMT

Isto tako, Ogasawara i sur.[21] su istraživali propusnost plina He kroz epoksi /MMT nanokompozit i pronašli značajno poboljšanje barijernih svojstvava u odnosu na čistu polimernu matricu. Na slici 34. je prikazana ovisnost koeficijenta propusnosti s obzirom na količinu dodanog slojevitog nanopunila, u ovom slučaju montmorilonita.



Slika 34. Učinak koncentracije dodanog MMT na keoficijent difuzije epoksi/MMT nanokompozita

Slojevi MMT-a u epoksi matrici smanjuju vrijednost koeficijenta difuzije, D. Na primjer, nađeno je da je vrijednost koeficijenta difuzije nanokompozita koji sadrži 6 mas.% MMT-a otprilike jednaka jednoj desetini vrijednosti koeficijenta difuznosti čiste matrice.

Veliki broj istraživanja pokazuje da se najveće sniženje propusnosti postiže u rasponu nižih volumnih udjela, dok je daljnjim povećanjem količine punila ovaj učinak znatno manje izražen. Česta posljedica povećanja količine nanopunila je lošija raspodijeljenost nanoslojeva, odnosno niži stupanj interkalacije i eksfoliacije nanopunila, čime se snižava stupanj dispergiranosti punila i u konačnici umanjuje učinak slojevitog punila na propusnost.

Zaključno, prisutnost silikatnih slojeva uzrokuje smanjenje propusnosti kompozita. Molekule plina koje prolaze kroz sustav moraju zaobići slojeve silikata, što povećava duljinu puta difuzije molekula. Istovremeno, treba uzeti u obzir učinak koji slojevito punilo ima na polimernu matricu, odnosno udio matrice u međufazno sloju i mogući utjecaj na povećanje stupnja kristalnosti. Oba ova učinka dodatno smanjuju propusnost kroz polimerni nanokompozit.

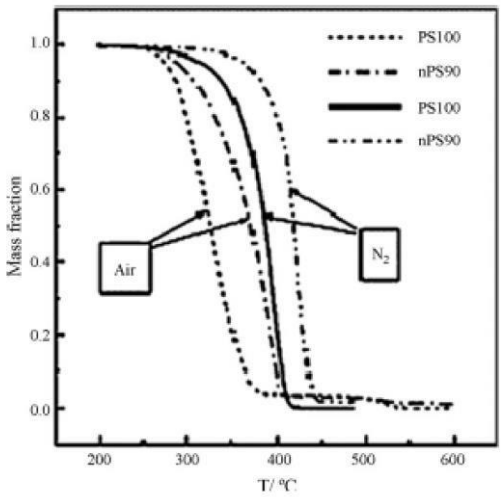
3.4.3. Utjecaj slojevitih punila na toplinsku stabilnost polimera

Toplinska stabilnost polimera izuzetno je važna za komercijalnu uporabu polimernih materijala, a podrazumijeva otpornost materijala na razgradnju pri djelovanju povišene temperature.

Toplinska stabilnost polimera istražuje se termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature T. Ovom analizom prati se gubitak mase polimera uzrokovanog toplinskom razgradnjom ovisno o temeraturi (neizotermna razgradnja) ili vremenu na konstantnoj temperaturi (izotermna razgradnja). Može se provoditi u struji inertnog plina (N_2), što se naziva neoksidativna razgradnja, te u struji kisika ili zraka, što se naziva oksidativna razgradnja.

Dodatak slojevitih punila najčešće ima pozitivan učinak na toplinsku stabilnost polimera. Punilo može djelovati kao snažni toplinski izolator, kao barijera za izlazak hlapljivih produkata razgradnje iz uzorka ili može pridonijeti stvaranju čađe nakon inicijalnog stupnja toplinske razgradnje. Anorganska faza može djelovati kao terminator radikala koji nastaju toplinskom razgradnjom. Osim toga, niža toplinska stabilnost alkilamonijevog iona u nekim sustavima poboljšava toplinsku stabilnost budući da ovi ioni terminiraju radikale polimera koji nastaju toplinskom razgradnjom. Svi navedeni učinci slojevitog punila usporavaju toplinsku razgradnju polimera.

Ovakav pozitivan učinak dodatka slojevitog nanopunila uočen je za brojne polimere, primjerice polietilen/etilen vinil acetat (PE/EVA), poliaktičnu kiselinu (PLA), polikaprolakton (PCL) te polistiren (PS). Tako su primjerice, Vyazovkin i sur.[22] uspoređivali toplinsku razgradnju PS nanokompozita s onom čistog polimera u struji dušika i zraka. Kao što se vidi na slici 35., i u struji dušika i u struji zraka, temperature razgradnje nanokompozita povećale su se za 30-40 ^{o}C.



Slika 35. Krivulje razgradnje

Važno je napomenuti kako temperatura razgradnje znatno više raste za eksfolirane nanokompozite nego za interkalirane nanokompozite.

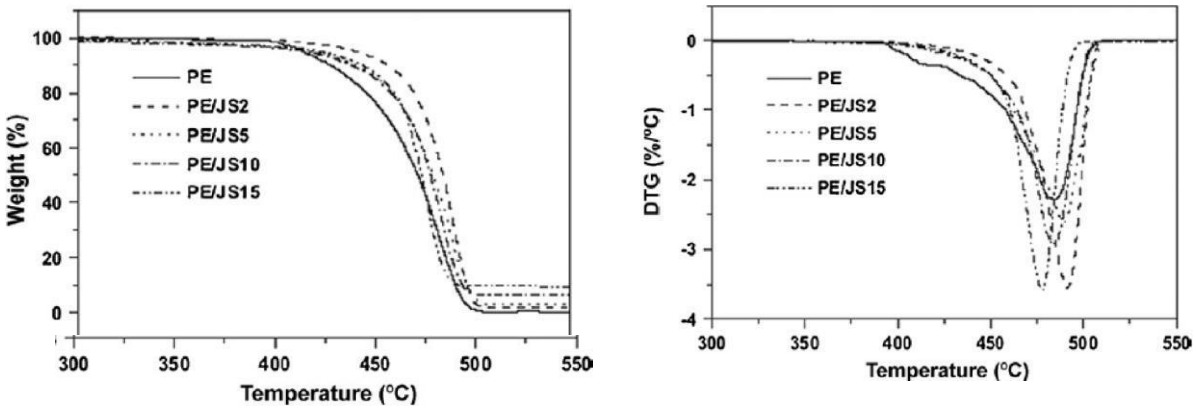
Međutim, neka istraživanja pokazuju da dodatak slojevitih nanopunila može imati neznatan ili negativan učinak, odnosno može pogoršati toplinsku stabilnost polimera. Primjerice, istraživanje Yanga i Wilkiea[23] pokazuje da gubitak mase PA6/slojeviti silikat nanokompozita nije značajno različit od onog za čisti polimer, odnosno da se kreće u rasponu eksperimentalne pogreške TGA metode. Osim toga, drugi znanstvenici[11] su pronašli kako PA6 nanokompoziti imaju nižu toplinsku stabilnost od čistog PA6.

Postoje nekoliko mogućih razloga negativnog učinka dodatka nanopunila na toplinsku stabilnost. Jedan od mogućih razloga je katalitički utjecaj slojevitih silikata na razgradnju polimera. Dodatno, u početnom dijelu razgradnje nakupine slojeva silikata mogu djelovati kao akumulator topline, te kasnije djelovati kao izvor topline što ubrzava proces degradacije. Isto tako, produkti razgradnje organskog kationa mogu katalitički utjecati na razgradnju polimera.

Dakle, organski modificirani silikatni slojevi mogu imati dva suprotna učinka na toplinsku stabilnost kompozita. Prvi je učinak barijere, koji djeluje pozitivno na toplinsku stabilnost. S druge strane, može imati katalitički utjecaj na razgradnju polimerne matrice, što u konačnici smanjuje toplinsku stabilnost.

U nekim sustavima ovisno o različitim uvjetima (temperaturnom području, količini punila, atmosferi u kojoj se odvija razgradnja, vrsti organskog modifikatora) uočen je različit

učinak dodatka slojevitog punila, odnosno poboljšanje ili pogoršanje toplinske stabilnosti. Na primjer, Zhao i sur.[24] su istraživali toplinsku stabilnost PE nanokompozita u struji dušika a rezultati su prikazani na slici 36.



Slika 36. TGA i DTG krivulje PE i PE / slojeviti silikat nanokompozita u struji dušika

Na prikazanoj slici 36. se može vidjeti kako se nanokompoziti u početnoj fazi razgradnje (prije 400 ^{o}C), razgrađuju brže od čiste matrice dok su iznad 400 ^{o}C nanokompoziti stabilniji od čistog PE, što se vidi iz pomaka krivulje na više temperature.

Iz rezultata istraživanja sustava EVA/slojevito nanopunilo (oksidacijska degradacija) prikazanih u tablici 1. vidljivo je da količina punila također utječe na toplinsku stabilnost kompozita[25]. Rezultati upućuju da za dobivanje maksimalnog poboljšanja toplinske stabilnosti treba optimizirati količinu dodanog slojevitog nanopunila. Razlog tomu je dobra dispergiranost slojevitog punila pri manjim udjelima punila te stoga prevladava spomenuti učinak barijera, dok se povećanjem količine dodanog punila, stupanj dispergiranosti smanjuje te se smanjuje i toplinska stabilnost nanokompozita.

Tablica 1. Ovisnost toplinske stabilnosti o dodanoj količini punila

Količina dodanog punila (mas.%)	Maksimalna temperatura degradacije (^{o}C)
0	452.0 **porast stabilnosti**
1	453.4
2.5	489.2
5	493.5 **Optimalna količina punila**
10	472.0 **smanjenje stabilnosti**
15	454.0

Atmosfera u kojoj se odvija razgradnja može utjecati na toplinsku stabilnost kompozita. Mjerenja se mogu provoditi u struji dušika (termička razgradnja) ili u struji zraka (termooksidativna razgradnja). Na primjer, Berta i sur.[26] su istraživali toplinsku stabilnost poliuretana (PU) i odgovarajućeg nanokompozita u struji dušika i u struji zraka. U struji dušika dodatak nanopunila ne utječe na stabilnost sustava, dok u uvjetima termooksidativne razgradnje, odnosno u struji zraka dodatak nanopunila značajno poboljšava termičku stabilnost. Prema istraživanju, temperatura toplinske razgradnje nanokompozita u oksidativnim uvjetima se povećala za 45 ^{o}C u odnosu na čisti PU. Objašnjenje za povećanu toplinsku stabilnost je formiranje zaštitnog sloja čađe pri oksidativnim uvjetima.

Toplinska stabilnost kompozita izravno je povezana sa vrstom korištenog organskog modifikatora, o kojem ovisi kakav će biti učinak na toplinsku stabilnost. Primjerice, pri istraživanju Yeia i sur.[27] korišteni su nanokompoziti kojih je polimerna matrica polistiren (PS), a kao slojevita nanopunila korišteni su cetilpiridinijev klorid (CPK) te kompleks cetilpiridinijevog klorida i ciklodekstrina (CPK /α - CD). Iz rezultata prikazanih u tablici 2. vidljivo je da su temperature razgradnje za oba nanokopozita veće u odnosu na čisti PS, s time da nanokompozit PS/(CPK /α - CD) pokazuje najveću toplinsku stabilnost od tri uzorka.

Tablica 2. Ovisnost toplinske stabilnosti o vrsti organskog modifikatora (a- temperatura staklastog prijelaza; b i c- temperature razgradnje pri 5% i 50%)

Uzorak	Količina dodanog punila (mas. %)	T_g (◦C)[a]	$T_{0.05}$ (◦C)[b]	$T_{0.5}$ (◦C)[c]	Čađa pri 600 ◦C (%)
PS	0	100	390	424	0
CPC/slojevito punilo/PS	3	102	408	424	2.9
a-CD/CPC/slojevito punilo/PS	3	106	423	452	5.8

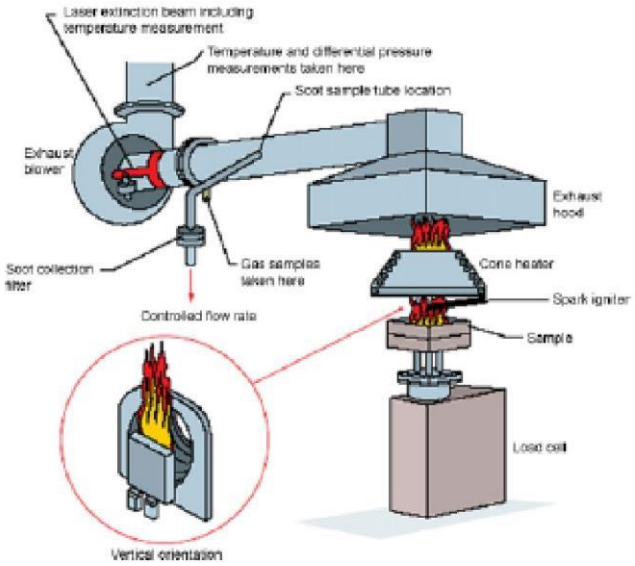
Zaključno, premda se kontradiktorni rezultati mogu naći u literaturi vezanoj za toplinsku stabilnost polimernih nanokompozita, vrlo je važna mogućnost postizanja značajnijeg poboljšanja toplinske stabilnosti niskim udjelom punila jer krajnji proizvodi mogu biti napravljeni jeftiniji, lakši i jednostavniji za obradu.

3.4.4. Utjecaj slojevitih punila na gorivost polimera

Polimeri su organski materijali koji su zapaljivi, a koji se sve više koriste za neke namjene gdje je svojstvo negorivosti od kritične važnosti (npr. za dijelove u električnim uređajima koje pod djelovanjem iskrenja ne smiju biti zapaljivi, za primjenu izolacija ekspandiranog PS kao izolacijskog materijala u graditeljstvu itd.)

Tradicionalni pristupi[28] koji se koriste za smanjenje gorivosti polimera su upotreba polimernih materijala koji su sami slabo gorivi, kao što su fluoropolimeri i PVC, ili ugradnjom usporavala gorenja, kao što je aluminij trihidrat, magnezijev hidroksid i halogenirani spojevi. Međutim, takva usporavala gorenja pokazuju značajne nedostatke. Primjerice, da bi aluminij trihidrat i magnezijev hidroksid djelovali kao učinkovita usporavala gorenja moraju se dodati u velikim količinama što utječe na povećanje gustoće materijala, sniženje fleksibilnosti, pogoršanje mehaničkih svojstva, a problematično je i njihovo zamješavanje u polimer. S druge strane, većina halogeniranih spojeva je ekološki neprihvatljiva. Štoviše, dodatak brojnih usporavala gorenja povećava proizvodnju čađe i ugljičnog monoksida tijekom izgaranja.
Konačno, intumescentna usporavala gorenja koja stvaraju karbonizirani male gustoće i male toplinske provodljivosti relativno su skupa i električni zahtjevi mogu ograničiti njihovu primjenu.

Najčešća metoda ispitivanja gorivosti koja se koristi u svrhu znanstvenih istraživanja je metoda konusnog kalorimetra, koji je prikazan na slici 37.[28]



Slika 37. Shematski prikaz konusnog kalorimetra

Metoda konusnog kalorimetra se zasniva na konstantnom mjerenju ovisnosti između mase kisika koji se troši iz zraka i količine oslobođene topline koja nastaje gorenjem polimera. Ovom tehnikom mogu se istovremeno određivati karakteristične veličine koje se dobivaju kao izlazni parametri, a to su: brzina oslobađanja topline (heat release rate-HRR), maksimum oslobođene topline (peak of heat release-PHRR), vrijeme do zapaljenja (time to ignition-TTI), ukupna oslobođena toplina (total heat released-THR) i brzina gubitka mase (mass loss rate-MLR)[29].

Generalno, dodatkom slojevitog nanopunila gorivost polimernih materijala se smanjuje. Iz tablice 3. dobivene kroz više istraživanja, vidljiv je utjecaj dodatka slojevitog nanopunila na navedene karakteristične veličine. Dodatkom slojevitog nanopunila značajno se smanjuju HRR i PHRR, pri čemu je smanjenje PHRR proporcionalno količini dodanog punila te ovisi o omjeru duljine i širine nanopunila.

Tablica 3. Karakteristične veličine različitih polimera i nanokompozita s OMLS dobivene konusnim kalorimetrom[30]

Uzorak	PHRR (kW/m^2)	HRR_{ave} (kW/m^2)	SEA_{ave} (m^2/kg)
PA6	1010	603	197
PA6/ 2% OMLS	686	390	271
PA6/ 5% OMLS	378	304	296
PS	1120	703	1460
PS silicate mix 3%	1080	715	1840
PS nanokompozit 3%	567	444	1730
PSw/DBDPO/Sb_2O_3 30%	491	318	2580

Primarni parametar koji pri gorenju nanokompozita utječe na smanjenje HRR je brzina gubitka mase (MLR) tijekom gorenja koji se također smanjuje u usporedbi s čistim polimerom. Ova razlika dolazi do izražaja kratko nakon početka izgaranja jer se na površini nanokompozita stvori sloj čađi (ostatci gorenja polimera i koncentrirane čestice slojevitog silikata) koji ima svojstva termičkog izolatora i niske je propusnosti. Zaštitna barijera utječe na smanjenje prijenosa topline iz vanjskog izvora na nanokompozit. Dodatno, sloj čađi s koncentriranim slojevitim punilom onemogućava dotok kisika i izlazak plinovitog produkata razgradnje iz
unutrašnjosti uzorka i tako utječe na gorenje.

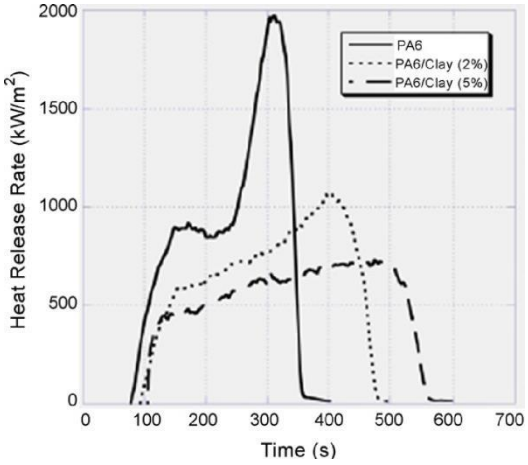
Učinak smanjenja gorivosti uočen je za brojne nanokompozitne sustave sa slojevitim punilima, primjerice EVA/slojevito nanopunilo i PA66/slojevito nanopunilo. Tako su primjerice, Duquesne i sur.[31] uspoređivali svojstva gorivosti EVA nanokompozita, koristeći dvije vrste montmorilonita, Cloisite Na^+ (nemodificirano slojevito punilo) i Cloisite 30B
(organski modificirano slojevito punilo). Istraživanje je pokazalo da se vrijednost veličine PHRR bitno smanjila kada se dodala bilo koja od navedenih vrsta MMT (relativno smanjenje od 25% za Cloisite Na^+ i 50% za Cloisite 30B). Vrijednost TTI se također smanjila, dok je vrijednost THR bila slična za čisti polimer i za polimer koji sadrži slojevito nanopunilo. Usporedba ostataka nakon pokusa konusnim kalorimetrom prikazana je na slici 38., iz koje je vidljivo da sva tri materijala pokazuju drugačije ponašanje. Čisti polimer nema ostatak, EVA / Na^+ -5 daje praškasti sivi "pepeo" , a sustav EVA / 30B-5 daje krhki, ugljični ostatak debljine oko 3mm.



Slika 38. Ostaci nakon pokusa konusnim kalorimetrom za sustave EVA, EVA / 30B-5 i EVA / Na^+-5

Postoje nekoliko mogućih učinka za koje se pokazalo da imaju svojstva na smanjenje gorivosti. Jedan od mogućih učinka je razlika u morfologiji mikrokompozita i nanokompozita. Neka istraživanja pokazuju da je PHRR nanokompozita koji sadrži 10 mas.% slojevitog nanopunila 37% niža od PHRR čistog polimera, dok mikrokompozit i čisti polimer daju međusobno slične rezultate. Na kraju izgaranja, čisti polimer nema ostatak, mikrokompozit ostavlja samo malo praha, dok nanokompozit stvara sloj čađi kao ostatak. Dodatno, razlike u morfologiji interkalirane i delaminirane strukture također treba uzeti u obzir pri proučavanju učinka na smanjenje gorivosti. Zapaženo je kako iako slojevito nanopunilo mora biti dispergirano da bi utjecalo na zapaljivost nanokompozita, ipak ne mora biti potpuno delaminirano. Drugim riječima, potvrđeno je da se nezamjetne razlike u smanjenju gorivosti mogu primjetiti kad je riječ o interkaliranoj i potpuno delaminiranoj strukturi.

Isto tako, istraživanje Kashiwagi i sur.[32] pokazuje da postoji učinak količine dodanog punila na smanjenje gorivosti. Na slici 39. prikazan je učinak količine dodanog slojevitog punila na brzinu oslobađanja topline. Dodatkom 2 mas% slojevitog punila HHR se značajnije snizio u odnosu na čisti polimer, a dodatkom 5% uzrokovano je dodatno sniženje koje nije tako jako izraženo u odnosu na sustav s 2 mas.% slojevitog punila. Smanjenje PHRR je proporcionalno količini dodanog punila.



Slika 39. Učinak količine dodanog slojevitog punila na HRR

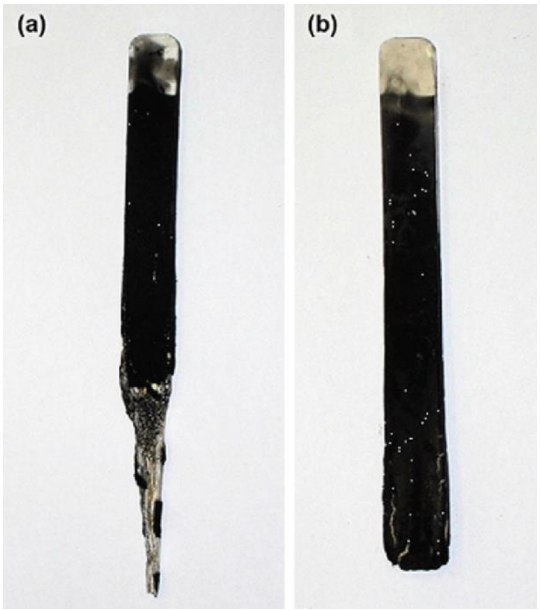
Zaključno, nanokompoziti pokazuju znatne prednosti u području smanjenja gorivosti polimera, koje postaju očitije kada nanokompozite usporedimo s konvencionalnim usporivačima gorenja. Prije svega, potrebne su samo vrlo male količine slojevitih nanopunila u nanokompozitima, što je prednost u komercijalnoj upotrebi zbog karakteristika kao što su niska gustoća, niski troškovi i laka priprema. Štoviše, ovi materijali su okolišno prihvatljiva alternativa bromiranim usporivačima gorenja, kako ne sadrže halogene, fosfate ili aromate osim onih koji mogu biti prisutni u polimernoj matrici. Isto tako ne utječu na porast CO i čađe tijekom gorenja poput onih koji su povezane s konvencionalnim usporivačima gorenja. Također, za razliku od tradicionalnih punila ne narušavaju fizikalna svojstva materijala i ne utječu na obojenje matrice, te ne potiču kapanje materijala koji gori (kao neki usporivači gorenja - što je dodatna opasnost za napredovanje vatre na okolne materijale). Važna karakteristika slojevitih nanopunila je ta da u kombinaciji s tradicionalnim usporivačima gorenja imaju potencijalni sinergijski efekt.

3.4.4.1. Sinergizam nanopunila i klasičnih usporavala gorenja

Postoji nekoliko nedostataka pločastih nanopunila pri usporenju gorenja kada se oni koriste kao jedini dodatak polimernim materijalima. Primjerice, dodatkom nanopunila vrijeme do zapaljenja (TTI) se snižava, što znači da se nanokompozit brže zapali od čistog polimera. Nadalje, ne mijenja se ukupna oslobođena toplina (THR), te je njihovo djelovanje ograničeno samo na masu polimera, što znači da ne inhibiraju plamen u plinskoj fazi. Dodatan nedostatak

predstavlja činjenica da slojevita punila slabo zadovoljavaju industrijski važne testove gorivosti UL-94V. S obzirom na navedene nedostatke, očito je potrebno razvijati nove sinergijske sustave koji posjeduju karakteristike visoke učinkovitosti i prihvatljivog utjecaja na okoliš.

Brojni primjeri su pokazali sinergijsko djelovanje konvencionalnih usporavala gorenja sa slojevitim nanopunilima. Primjerice, istraživanje Si i sur.[33] pokazalo je da se samogasivi (zapale se i sami ugase) polimetilmetakrilat (PMMA) nanokompoziti, koji prolaze spomenute testove gorivosti mogu uspješno pripraviti sinergijom organomodificiranih slojevitih nanopunila sa halogenim usporivačima gorenja. Kada su korišteni zasebno, i slojevita nanopunila (LS) i konvencionalni usporivači gorenja, dekabromodifenil eter (DBE) i antimon oksid (AO) , nisu zadovoljili testove gorivosti. Međutim, kada su uzorku slojevita nanopunila i konvencionalni usporivači gorenja dodani zajedno, uzorak je pokazao samogasivost nakon 1s djelovanja plamena, bez kapanja, kako je prikazano na slici 40.



Slika 40. Optičke slike PMMA nanokompozita: a) PMMA/DB/AO
(b) PMMA/DB/AO/LS

Iz slike 40. je vidljivo da je uzorak koji sadrži PMMA, slojevito nanopunilo i tradicionalne usporivače gorenja, pocrnio od plamena, ali je ostao nepromijenjen u formi.

Dakle, sinergijski učinak slojevitih nanopunila s drugim usporivačima pruža alternativu za poboljšanje svojstva gorivosti bez značajnog pogoršanja izgleda i mehaničkog ponašanja polimera, pa čak i otvara mogućnost postizanja samogasivosti materijala na bazi polimera.

3.4.5. Utjecaj slojevitih punila na kristalnost polimera

Većina polimera ima ili amorfnu strukturu ili kristalastu strukturu. Polimeri ove druge vrste se nazivaju *semikristalasti*, a imaju djelomično amorfnu, odnosno kristaličnu strukturu molekulskih lanaca. Omjer kristalne prema amorfnoj fazi i struktura tih područja određuje većinu polimernih svojstava. Veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.

Za istraživanje utjecaja slojevitog punila na navedene parametre kristalne strukture najčešće se koristi tehnika diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. differential scanning calorimetry DSC). Ovom tehnikom prati se razlika toplinskog toka između prazne aluminijske posudice i posudice u kojoj se nalazi uzorak, u funkciji temperature ili vremena. Ova tehnika omogućava istraživanje procesa kristalizacije u izotermnim uvjetima (pri konstantnoj temperaturi prati se kristalizacija u vremenu) ili pri neizotermnim uvjetima (prati se kristalizacija porastom ili sniženjem temperature).

Za razmatranje kristalnosti i utjecaja slojevitog punila važne su slijedeće karakteristične veličine:

A) Brzina kristalizacije (*engl.* crystallization rate) koja definira brzinu rasta kristala. Brzina rasta kristala uključuje dvije faze:

a) nukleaciju (*engl.* nucleation) nastajanje nukleusa odnosno centra kristalizacije
b) rast kristala *(engl.* cystal growth) iz nastalog nukleusa

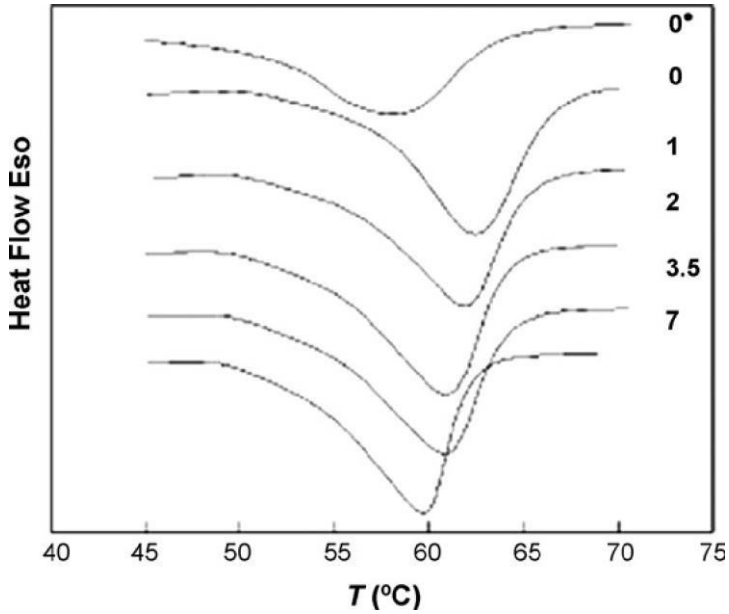
Porast brzine kristalizacije očituje se na DSC termogramu dobivenom u neizotermnim uvjetima tijekom zagrijavanja pomakom egzotermnog pika kristalizacije na niže temperature. Na DSC termogramu dobivenom tijekom izotermne kristalizacije povećanje brzine kristalizacije očituje se pomicanjem pika kristalizacije prema manjem vremenu.

B) Stupanj kristalnosti (*engl.* degree of crystallization) definira udio kristalne faze u polimeru. DSC tehnikom stupanj kristalnosti proporcionalan je entalpiji kristalizacije odnosno površini ispod pika kristalizacije, tj. što je površina ispod pika veća, veća je entalpija kristalizacije što znači da je veći stupanj kristalnosti.

C) Stupanj uređenosti kristalne faze (*engl.* degree of crystals perfection) definira kristalnu fazu u polimeru koja može biti više ili manje uređena. DSC tehnikom stupanj uređenosti kristalne faze može se odrediti iz pika taljenja kristalne faze. Što je temperatura maksimuma pika taljenja niža, to je lošija uređenost kristalne faze.

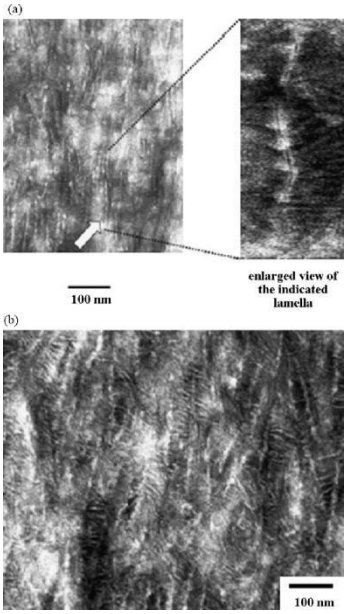
Dosadašnje spoznaje upućuju su da slojevita nanopunila djeluju kao učinkovita nukleacijska sredstva[34]. Međutim, ovisno o vrsti polimera različito djeluju na ukupnu brzinu kristalizacije odnosno rast kristala, stupanj kristalnosti i savršenost kristalne faze. Primjerice, Maiti i sur.[35] su otkrili da, iako slojevita nanopunila djeluju kao učinkovita nukleacijska sredstva za kristalizaciju PP-MA matrice, prisutnost slojevitih punila nije značajno utjecala na linearni rast kristala i ukupni stupanj kristalnosti.

Slično tome, istraživanje izotermne kristalizacije nanokompozita PCL / slojevito nanopunilo Di Maioa i sur.[36] pokazalo je da dispregirane pločice slojevitog nanopunila djeluju kao učinkovita nukleacijska sredstva u PCL matrici, odnosno da znatno smanjuju poluvrijeme kristalizacije, $t_{1/2}$. DSC analizom uzoraka nakon izotermne kristalizacije (slika 41) autori su istraživali smanjenje temperature taljenja, s porastom sadržaja slojevitog nanopunila, koje ukazuje na smanjeni stupanj savršenosti kristala i stupanj kristaliničnosti. Ovi rezultati objašnjeni su smanjenom gibljivošću lanaca i segmenta polimera koji se nalaze u međufaznom sloju, čime se ometa slaganje segmenata tijekom kristalizacije i smanjuje uređenost nastale kristalne faze polimera.

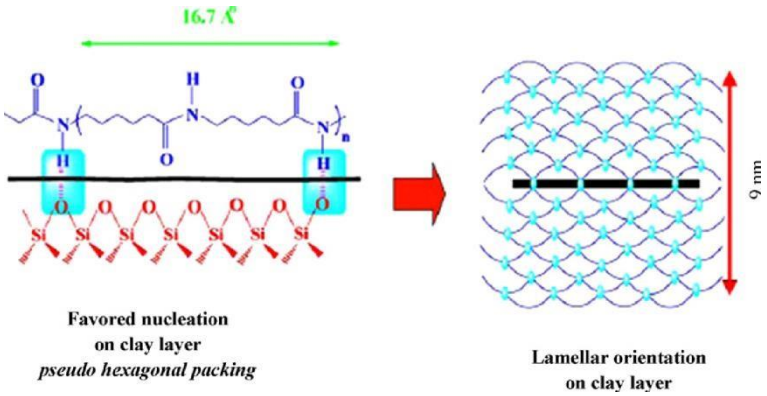


Slika 41. DSC termogrami taljenja PCL i odabranih nanokompozita PCL / slojevito nanopunilo nakon izotermne kristalizacije na 45 ^{o} C. Broj se odnosi na masenu koncentraciju slojevitog nanopunila; 0 * je DSC termogram neizotermnog kristaliziranog (-10 ◦ C. / min) čistog PCL

U polimerima koji mogu kristalizirati u dvije različite kristalne faze, dodatak slojevitog punila može različito djelovati na nastajanje jedne, odnosno druge faze. Primjerice, neki znanstvenici su se usredotočili na proučavanje učinka dodatka slojevitog nanopunila na morfologiju kristala poliamida, kao i na taljenje, staklasti prijelaz, temperaturu kristalizacije i brzinu kristalizacije. Općenito na sobnoj temperaturi postoje dvije faze u semi-kristaličnom PA6. α-faza i γ-faza su monoklinske, ali γ-faza se može predočiti i kao oblik pseudoortotropske rešetke, za koji je karakteristično da su svojstva jedinstvena, ali neovisna u tri međusobno okomita smjera. Općenito, uočeno je da se pri pripremi nanokompozita mijenja kristalnost PA6 matrice. Na primjer, Maiti i Okamoto[35] su pokazali da u prisutnosti slojevitog nanopunila, PA6 kristalizira brže i isključivo u γ-fazi (slika 42 i 43). Kako je prethodno navedeno u teorijskom dijelu, silikatni slojevi su izgrađeni od težih elemenata (Al, Si, O) nego međuslojevi i okolna matrica (C, H, N), te su stoga na transmisijskim mikrografijama vidljivi kao tamne linije (slika 42.). Procesi nukleacije i rasta PA6 u nanokompozitu, dobiveni TEM tehnikom, prikazani su na slici 43.



Slika 42. Slike PA6CN3.7 kristaliziranog pri (a) 170 i 210 ^{o}C dobivene transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) (b) Pokazuje tipičnu vrstu "šiš-kebab" strukture



Slika 43. Shematski prikaz mehanizma nukleacije i rasta u PA6 nanokompozitima

Prethodno navedene moguće karakteristike polimera da dodatkom slojevitog nanopunila kristaliziraju u dvije različite kristalne faze, vrlo je važno jer utječe i na ostala svojstva nanokompozita, primjerice mehanička. Naime, prilikom istraživanja Lincoln i sur[37]. su primijetili da što je više elastične γ-faze, to više može pridonijeti promjenama u svojstvima materijala, osobito u povećanju žilavosti. Također je pronađeno da slojevi ne utječu samo na stvaranje lamela, već i sferolita, koji također mogu imati učinak na poboljšanje svojstava materijala.

Iz navedenog pregleda dosadašnjih istraživanja može se zaključiti da slojevita nanopunila mogu znatno promijeniti brzinu kristalizacije i kristalnu formu polimera. Pokazalo

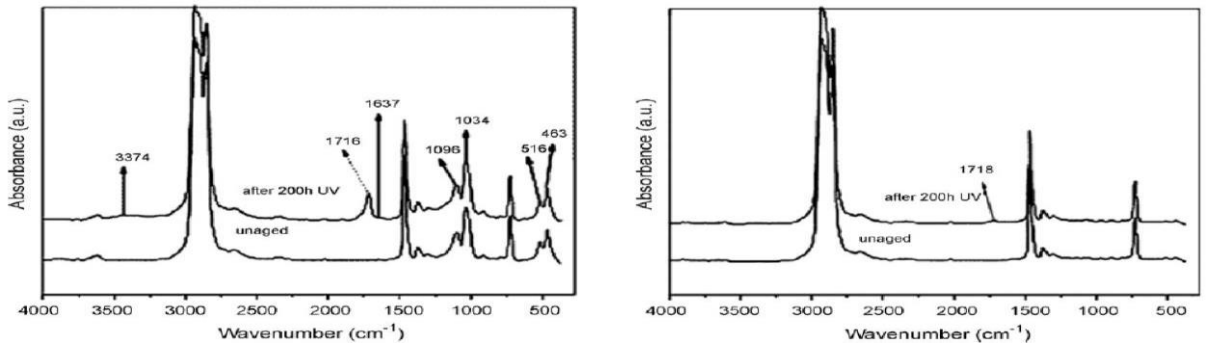
se da ova nanopunila uglavnom djeluju kao nukleacijska sredstva odnosno povećavaju brzinu kristalizacije. Također je pokazno da mogu smanjit uređenost kristalne faze i stupanj kristalnosti. Međutim, također se pokazalo da u poliamidu slojevita punila mogu potaknuti znatniju kristalizaciju kristalne γ-faze te tako utjecati na poboljšanje mehaničkih svojstava.

3.4.6. Utjecaj slojevitih punila na fotostabilnost polimera

Polimerni materijali su podložni razgradnji pod UV svjetlom, što za neke namjene ograničava njihovu uporabu, posebice u vanjskom okolišu. S obzirom da razgradnjom ugljikovodičnih lanaca nastaju hidroksilne i keto skupine učinak dodatka slojevitog punila, može se pratiti FTIR tehnikom, koja daje uvid u postojanje raznih kemijskih skupina u uzorku. FTIR spektar daje ovisnost adsorbancije uzorka o valnom broju, pri čemu je poznato na kojim valnim brojevima se pojavljuju pojedine kemijske skupine.

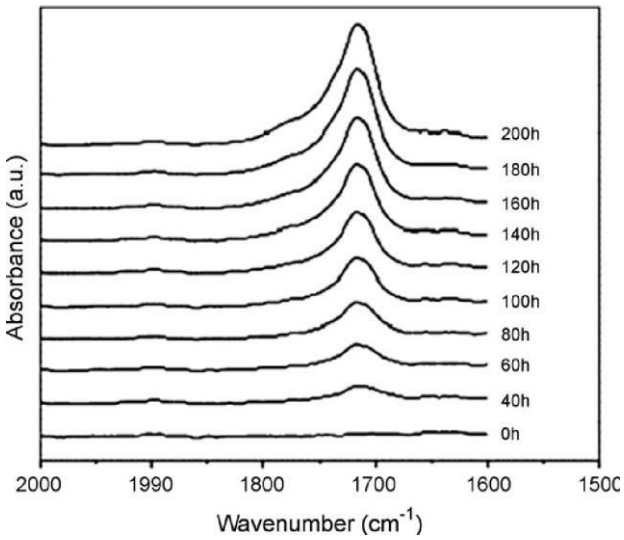
Dosadašnja istraživanja pokazala su da dodatak slojevitih nanopunila može imati pozitivni i negativni učinak na fotostabilnost polimera. Veliki broj istraživanja pokazuje da nanokompoziti pokazuju manju fotostabilnost u usporedbi s odgovarajućim čistim polimerom. Primjerice, Huaili i sur.[38] istraživali su fotooksidativnu razgradnju PE/MMT nanokompozita u usporedbi s fotooksidativnom razgradnjom čistog polietilena. Iz slike 44. vidljivo je da razgradnja PE / O-MMT nanokompozita bila veća od one čistog PE polimera nakon što su 200 h izloženi zračenju.

a) b)



Slika 44. (a) FTIR spektri PE / O-MMT nanokompozita prije i poslije 200 h zračenja
(b) FTIR spektri čistog PE prije i nakon 200 sati UV zračenja

FTIR tehnikom snimljeni su spektri karbonilnih skupina nakon UV zračenja, te su prikazani na slici 45. Očito je da postoji veliko povećanje intenziteta karbonilnih skupina s povećanjem vremena zračenja na PE / o-MMT, što znači da materijal prolazi kroz razgradnju. S druge strane, intenzitet karbonilnih skupina čistog PE bio je značajno manji, što ukazuje na manju razgradnju.



Slika 45. FTIR spektri karbonilnih skupina PE / nanokompozita tijekom fotorazgradnje

Ovakav negativan učinak dodatka slojevitog nanopunila na fotostabilnost uočen je kod nekih polimera, primjerice polikarbonata (PC) i polipropilena (PP).

Međutim, u nekim istraživanjima[39] je zaključeno da je razgradnja nanokompozita bila manja u odnosu na razgradnju čistog polimera. Primjerice, u jednom od istraživanja proučavan je učinak ubrzanog izlaganja UV zračenju polikarbonatnih nanokompozita. Sadržaj korištenog silikata u ovom istraživanju kretao se u rasponu od 0 do 3,5 mas.%, a uzorak je izložen ciklusu od 8 sati UV zračenja i 4 sata tamne kondenzacije. Karakterizacija polimera provedena je tehnikama UV / Vis spektroskopije i FTIR spektroskopije, čime je pronađeno kako je razgradnja nanokompozita bila manja u odnosu na razgradnju čistog polimera.

Zaključno, iako nema objašnjenja za razlike u fotostabilnosti između nanokompozita i čistih polimera, pokazano je da je razvitak nanokompozita modifikacijom slojevitih nanopunila najbolji način da se poveća trajnost polimera u vanjskom okolišu.

4. ZAKLJUČCI

- Najčešće korištena nanopunila su pločasta punila (slojeviti silikati i slojevite kiseline), nanovlakna i nanocjevčice, te istoosna punila. Filosilikati su najvažnija skupina slojevitih silikata. Velika prednost im je što su uglavnom prirodnog porijekla, a karakteriziraju ih slabe veze između slojeva koji su širine oko 1 nm. Nanokompozit sa slojevitim nanopunilima dobiva se raslojavanjem jediničnih slagalina (slojeva) filosilikata. Montmorilonit (MMT) je najpoznatiji član ove skupine, a nastaje izmjenom trovalentnog Al-kationa u oktaedarskom sloju s dvovalentnim Mg-kationom, zbog čega svaka jedinična slagalina ima negativan naboj što je kompenzirano kationima u međusloju. Nužan uvjet nastanka nanokompozita pri relativno niskim koncentracijama punila je dobra raspodjeljenost i dispergiranost nanočestica u matrici.
- Slojevita nanopunila su u svom izvornom obliku mješljivi samo s hidrofilnim polimerima, a kako bi ih se učinilo mješljivim i s drugim polimerima, nužna je organska modifikacija, odnosno anorganski kationi koji se nalaze u galeriji (međusloju) moraju se zamijeniti organskim površinski aktivnim kationima.
- Postoje tri glavne metode za proizvodnju slojeviti silikat/polimer nanokompozita, a to su interkalacija polimera ili pretpolimera iz otopine, *in situ* interkalacijska polimerizacija i interkalacija taline. Najveća prednost metode interkalacije polimera iz otopine je mogućnost sinteze interkaliranih nanokompozita koji se temelje na polimerima niske polarnosti, a nedostatak potreba za velikim količinama organskih otapala, što je ekološki i ekonomski neprihvatljivo. Premda je *in situ* interkalacijska polimerizacija vrlo učestala i uspješna metoda, nedostatak predstavlja činjenica da je za komercijalnu pripravu nanokompozita ovim putem potrebno imati polimerizacijske reaktore. Prednost metode interkalacije taline je što se ne rabe otapala, a najveći nedostatak mogućnost gubitka raslojene strukture.

- Ovisno o jakosti međupovršinskih interakcija između polimera i punila mogu nastati klasični mikrokompozit, interkalirani nanokompozit i eksfolirani nanokompozit. Pri slabim interakcijama, polimer nije u stanju interkalirati između slojeva silikata, te se dobiva fazno odijeljeni kompozit, čija su svojstva slična svojstvima mikrokompozita. Interkalirane strukture nastaju kada se polimerni lanac umetne između silikatnih slojeva čime nastaje uređena višeslojna struktura izmjeničnih polimernih i anorganskih slojeva, s ponovljenom udaljenosti između njih. Eksfolirana struktura je najpoželjnija jer povećava interakcije između polimera i gline što dovodi do najznačajnijih promjena mehaničkih i fizičkih osobina, a slojevi silikata potpuno su odvojeni jedni od drugih u kontinuiranoj polimernoj matrici. Međutim, većina polimernih nanokompozitima su interkalirani ili mješoviti interkalirani-eksfolirani sustavi jer nije lako postići potpuno eksfoliranu strukturu.
- Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom zahvaljujući disperziji punila na nanorazini.

  Prisutnost silikatnih slojeva može povisiti modul i čvrstoću polimerne matrice, čemu je najčešći uzrok prijenos opterećenja s matrice na punilo, dok se udarna žilavost može smanjiti, povećavati ili se pak ne mijenjati.

- Prisutnost silikatnih slojeva uzrokuje smanjenje propusnosti kompozita. Molekule plina koje prolaze kroz sustav moraju zaobići slojeve silikata, što povećava duljinu puta difuzije molekula. Udio matrice u međufaznom sloju i mogući utjecaj slojevitog punila na povećanje stupnja kristalnosti dodatno smanjuju propusnost kroz polimerni nanokompozit.

- Polimerni nanokompoziti pokazuju znatne prednosti u području smanjenja gorivosti polimera u usporedbi s konvencionalnim usporivačima gorenja. Ugradnjom male količine slojevitih nanopunila zabilježene su značajne promjene što je prednost u komercijalnoj upotrebi zbog karakteristika kao što su niska gustoća, niski troškovi i laka priprema. Najveća prednost im je što su okolišno prihvatljiva alternativa bromiranim usporivačima gorenja, kako ne sadrže halogene, fosfate ili aromate, te ne utječu na porast CO i čađe tijekom gorenja. Isto tako, ne narušavaju fizikalna svojstva materijala i ne utječu na obojenje matrice, te ne potiču kapanje materijala koji gori.

Važna karakteristika slojevitih nanopunila je potencijalni sinergijski efekt s tradicionalnim usporivačima gorenja što pruža alternativu za poboljšanje svojstva gorivosti bez značajnog pogoršanja izgleda i mehaničkog ponašanja polimera, pa čak i otvara mogućnost postizanja samogasivosti materijala na bazi polimera.

- Iz navedenog pregleda dosadašnjih istraživanja može se zaključiti da slojevita nanopunila mogu znatno promijeniti brzinu kristalizacije i kristalnu formu polimera djelujući kao nukleacijska sredstva, odnosno povećavaju brzinu kristalizacije. Također se pokazalo da u poliamidu slojevita punila mogu potaknuti znatniju kristalizaciju kristalne γ-faze te tako utjecati na poboljšanje mehaničkih svojstava.
- Razvitak nanokompozita modifikacijom slojevitih nanopunila pokazao se kao najbolji način da se poveća trajnost polimera u vanjskom okolišu, odnosno da im se poveća fotostabilnost.

5. LITERATURA

1) Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.

2) http://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=29561 (pristup 27.7.2015.).

3) Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.

4) Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.

5) Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., A review on polymer–layered silicate nanocomposites, Prog. Polym. Sci., **33** (2008) 1119-1198.

6) Wang, K.H., Choi, M.H., Koo, C. M., Choi, C. M., Chung, I. J., Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, Polymer, **42** (2001) 9819–9826.

7) Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Pollet, E., Lepoittevin, B., Alexandre, M., et al., Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion, Polymer, **44** (2003) 2271–2279.

8) Tortora, M., Vittoria, V., Galli, G., Ritrovati, S., Chiellini, E., Transport properties of modified montmorillonite/poly(caprolactone) nanocomposites, Macromol. Mater. Eng., **287** (2002) 243–249.

9) Shelley, J. S., Mather, P. T., DeVries, K. L., Reinforcement and environmental degradation of nylon 6/clay nanocomposites, Polymer, **42** (2002) 5849–5858.

10) Liu, L. M., Qi, Z. N., Zhu, X. G., Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt intercalation process, J. Appl. Polym. Sci., **71** (1999) 1133–1138.

11) Cho, J. W., Paul, D. R., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, Polymer, **42** (2001) 1083–1094.

12) Hotta, S., Paul, D. R., Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, Polymer, **45** (2004) 7639–7654.

13) Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecularweight, Polymer, **42** (2001) 9929–9940.

14) Chaudhary, D. S., Prasad, R., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N., Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites, Thermochim. Acta., **433** (2005) 187–195.

15) Phang, I. Y., Liu, T., Mohamed, A., Pramoda, K. P., Chen, L., Shen, L., et al., Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding, Polym. Int., **54** (2005) 456–464.

16) Liu, X., Wu, Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting melt intercalation, Polymer, **42** (2001) 10013–10019.

17) Liu, X., Wu, Q., Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation, Macromol. Mater. Eng., **287** (2002) 180–186.

18) Pramanik, M., Srivastava, S. K., Samantaray, B. K., Bhowmick, A. K., EVA/clay nanocomposite by solution blending: effect of aluminosilicate layers on mechanical and thermal properties, Macromol. Res., **11** (2003) 260–266.

19) Ray, S. S., Bousima, M., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st centurymaterialsworld, Prog. Mater. Sci., **50** (2005) 962–1079.

20) Ke, Z., Yongping, B., Improve gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization, Mater. Lett., **59** (2005) 3348–3351.

21) Ogasawara, T., Ishida, Y., Ishikawa, T., Aoki, T., Ogura, T., Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites, Compos. Part. A-Appl. S., **37** (2006) 2236–2240.

22) Vyazovkin, S., Dranka, I., Fan, X., Advincula, R., Kinetics of the thermal and thermooxidative degradation of a polystyrene–clay nanocomposite, Macromol. Rapid. Commun., **25** (2004) 498-503.

23) Paul, M. A., Alexandre, M., Degee, P., Henrist, C., Rulmont, A., Dubis, P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(l-lactide) and organo-modified montmorllonites: thermal and morphological study, Polymer **44** (2003) 443-450.

24) Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, Polym. Degrad. Stabil. **87** (2005) 183–189.

25) Beyer, G., Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate, Fire. Mater., **25** (2002) 193–197.

26) Berta, M., Lindsay, C., Pans, G., Camino, G., Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites, Polym. Degrad. Stabil. **91** (2006) 1179–1191.

27) Yei, D. R., Kuo, S. W., Fu, H. K., Chang, F. C., Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant/cyclodextrin inclusion complex, Polymer **46** (2005) 741–750.

28) Beyer, G., Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, Plast. Addit. Compound., **4** (2002) 22–27.

29) Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G., Polymer layered silicate nanocomposites, Macromol. Mater. Eng., **279** (2000) 1–9.

30) Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, Jr. R., Manias, E., Giannelis, E. P., et al., Flammability properties of polymer–layered silicate nanocomposites, Propylene and polystyrene nanocomposites, Chem. Mater., **12** (2000) 1866–1873.

31) Duquesne, S., Jama, C., Le Bras, M., Delobel, R., Recourt, P., Gloaguen, J. M., Elaboration of EVA nanoclay systems—characterization, thermal behavior and fire performance, Compos. Sci. Technol., **63** (2003) 1141–1148.

32) Kashiwagi, T., Harris, Jr. R. H., Zhang, X., Briber, R.M., Cipriano, B. H., Ragharan, S. R., et al., Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites, Polymer **45** (2004) 881–891.

33) Si, M., Zaitsev, V., Goldman, M., Frenkel, A., Peiffer, D. G., Weil, E., et al., Selfextinguishing polymer/organoclay nanocomposites, Polym. Degrad. Stabil., **92** (2007) 86–93.

34) Wu, Z., Zhou, C., Qi, R., Zhang, H., Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite, J. Appl. Polym. Sci., **83** (2002) 2403–2410.

35) Maiti, P., Okamoto, M., Crystallization controlled by silicate surfaces in nylon 6–clay nanocomposites, Macromol. Mater. Eng., **288** (2003) 440–445.

36) Di Maio, E., Iannace S., Sorrentini, L., Nicolais, L., Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods, Polymer **45** (2004) 8893-8900.

37) Lincoln, D. M., Vaia, R.A., Wang, Z.G., Hsiao, B. S., Secondary structure and elevated temperature crystallitemorphology of nylon 6/layered silicate nanocomposites, Polymer, **42** (2001) 1621–1631.

38) Huaili, Q., Chungui, Z., Shimin, Z., Guangming, C., Mingshu, Y., Photooxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, Polym. Degrad. Stabil., **81** (2003) 497–500.

39) Mailhot, B., Morlat, S., Gardett, J., Boucard, S., Duchet, J., Gerard, J., Photodegradation of polypropylene nanocomposites, Polym. Degrad. Stabil., **82** (2003) 163–167.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: **Tena Jurič**

Datum i mjesto rođenja: **12.06.1991., Zagreb**

Adresa: **Medvedgradska 17, 10 000 Zagreb**

Br. mobitela: **091/2552-350** **e-mail:**

tena.juric@gmai.com

OBRAZOVANJE

2010. – 2015.	**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;**
	smjer: Kemijsko inženjerstvo
2006. – 2010.	**III. Gimnazija, Zagreb (opća gimnazija)**
1998. – 2006.	**OŠ „Miroslava Krleže“, Zagreb**

STRANI JEZICI

Engleski jezik: aktivno poznavanje u govoru i pismu

Talijanski jezik: pasivno poznavanje u govoru i pismu