

MOLEKULSKA DINAMIKA U POLIMER-ZEOLITNIM KOMPOZITIMA

Vratović, Leana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Medicine / Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:941135>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET RIJEKA

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

SANITARNOG INŽENJERSTVA

Leana Vratović

MOLEKULSKA DINAMIKA U POLIMER-ZEOLITNIM
KOMPOZITIMA

Završni rad

Rijeka, 2020.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET RIJEKA

PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ

SANITARNOG INŽENJERSTVA

Leana Vratović

MOLEKULSKA DINAMIKA U POLIMER-ZEOLITNIM
KOMPOZITIMA

Završni rad

Rijeka, 2020.

Mentor rada: Prof.dr.sc. Srećko Valić

Komentori rada: Doc. dr. sc. Damir Klepac

Dr. sc. Tatjana Antonić Jelić

Završni rad obranjen je dana 21. rujna 2020. godine na Medicinskom fakultetu u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. Prof. dr. sc. Gordana Žauhar, prof. fizike i kemije (predsjednica)
2. Doc. dr. sc. Damir Klepac, dipl. san. ing. (član)
3. Prof. dr. sc. Srećko Valić, prof. fizike i kemije (član)

Rad ima 44 stranica, 17 slika, 3 tablice i 19 literaturnih navoda.

Ovaj rad je dijelom izrađen u Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za sintezu novih materijala i Laboratoriju za magnetske rezonancije te dijelom na Zavodu za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta u Rijeci.

Zahvala

Prvenstveno zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Srećku Valiću, na nesebičnoj pomoći prilikom izrade završnog rada, na svom uloženom vremenu, trudu i prenesenom znanju koje će me pratiti kroz cijeli život.

Zahvaljujem dr. sc. Tatjani Antičić Jelić s Instituta Ruđer Bošković na gostoprimstvu i pomoći oko sinteze i pripreme uzoraka.

Zahvaljujem i doc. dr. sc. Damiru Klepcu, na utrošenom vremenu i pomoći prilikom DSC mjerenja i izrade grafičkih prikaza.

Posebno se zahvaljujem svojoj cjelokupnoj obitelji i prijateljima na podršci, pomoći i iskazanoj ljubavi tijekom ove tri godine studiranja.

Hvala Vam!

SAŽETAK

Polimeri su makromolekule koji danas „grade“ većinu predmeta s kojima se čovjek susreće. Polimeri se koriste najviše za izradu ambalaže, u graditeljstvu, u automobilske industriji, za izradu elektronskih uređaja, igračka, namještaja, odjeće, obuće, u medicini ali i poljoprivredi i kućanstvu. Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj alumosilikata (zeolita) kao punila na dinamiku lanaca polimera poli(dimetil-siloksana). Za ispitivanje su se koristile metode elektronske spinske rezonancije (ESR) i razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Kao proba za ispitivanje elektronskom spinskom rezonancijom korišten je nitroksilni radikal 4-okso-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPONE). Rezultati ispitivanja pokazuju da je pri niskim temperaturama ispod staklišta (T_g) dinamika lanaca spora što se vidi po širokim linijama spektra. Blizu staklišta pojavljuju se složeni, tzv. bimodalni spektri dok se povišenjem temperature pojavljuju uske linije karakteristične za brzo gibanje lanaca. Oblik i koncentracija zeolita također utječu na dinamiku lanaca polimera. Veće koncentracije zeolita i kubični oblik zeolita više usporavaju dinamiku lanaca od manjih koncentracija i bipiramidnog i okruglog oblika zeolita. Isto tako, istraživanjem je pokazano da je elektronska spinska rezonancija osjetljivija metoda za ispitivanje lokalne dinamike lanaca od razlikovne pretražne kalorimetrije.

KLJUČNE RIJEČI: poli(dimetil-siloksan), zeoliti, ESR, DSC

SUMMARY

Polymers are macromolecules that today "build" most of the objects that man encounters. Polymers are mostly used for the production of packaging, in construction, in the car industry, for the manufacture of electronic devices, toys, furniture, clothing, footwear, in medicine, but also in agriculture and household. The aim of this study was to examine the influence of aluminosilicates, zeolites, as fillers on the dynamics of poly(dimethyl-siloxane) polymer chains. Investigations were performed using electron spin resonance (ESR) and differential scanning calorimetry (DSC). The nitroxide radical 4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPONE) was used as a probe for electron spin resonance. Results of this study show that at low temperatures, below the glass transition temperature (T_g), the dynamics of the chains is slow, as indicated by the presence of the broad lines in ESR spectra. In the vicinity of the glass transition temperature, composite, so-called bimodal spectra appear, while increasing the temperature narrow lines appear, characteristic of fast chain motions. The shape and concentration of the zeolite also affect the dynamics of polymer chains. Higher concentrations of zeolite and the cubic shape of zeolite slow down the chain dynamics more than lower concentrations of both, bipyramidal and round forms of zeolite. Likewise, research has shown that electron spin resonance is a more sensitive method for examining local chain dynamics than differential scanning calorimetry.

KEYWORDS: poly(dimethyl-siloxane), zeolites, ESR, DSC

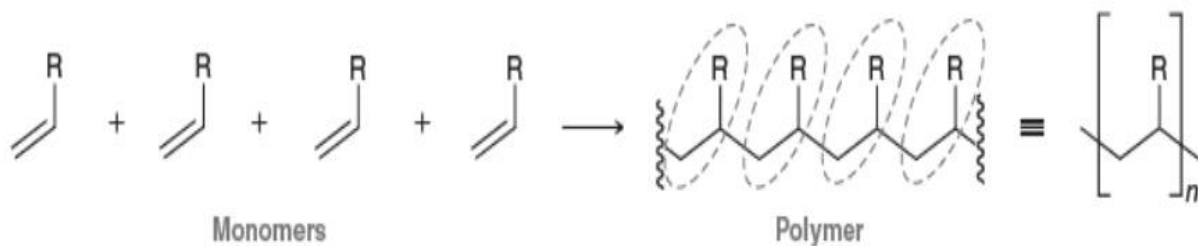
SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	8
1.1. POLIMERI	8
1.1.1. PODJELA POLIMERA	9
1.1.2. NADMOLEKULNA STRUKTURA	10
1.2. ELASTOMERI	11
1.3. SILIKONI	12
1.3.1. POLI(DIMETIL-SILOKSAN).....	13
1.4. DODATCI I UMREŽAVANJE POLIMERA	14
1.5. ZEOLITI.....	15
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	17
3. MATERIJALI I METODE.....	18
3.1. PRIPREMA UZORAKA - UGRADNJA ZEOLITA U MATRICU POLIMERA.....	18
3.2. ELEKTRONSKA SPINSKA REZONANCIJA (ESR)	18
3.3. PRIPREMA UZORAKA ZA ESR MJERENJE.....	20
3.4. ESR MJERENJA	20
3.5. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)	22
3.6. PRIPREMA UZORAKA ZA DSC MJERENJA.....	23
3.7. DSC MJERENJA.....	23
4. REZULTATI.....	25
4.1. REZULTATI ESR MJERENJA	25
4.2. REZULTATI DSC MJERENJA	33
5. RASPRAVA.....	35
6. ZAKLJUČAK.....	40
7. LITERATURA.....	41
ŽIVOTOPIS.....	44

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

1.1. POLIMERI

Polimeri su najjednostavnije rečeno spojevi sastavljeni od velikog broja ponavljajućih jedinica jednake strukture. Naziv polimer složenica je grčkih riječi poli (πόλυ) što znači mnogo i meros (μέρος) što znači dio, a prvi ga je upotrijebio kemičar Jöns Jakob Berzelius nazvavši tako spojeve s jednakim sastavom ali različitom molekulskom masom. Relativne molekulske mase iznose otprilike od 10^4 do 10^7 . Primarne kemijske veze u polimernim sustavima čine kovalentne veze između ugljikovih i vodikovih atoma a ponekad se u polimernim lancima mogu naći i kisik, sumpor, dušik ili halogeni elementi. Primarne kovalentne veze u polimerima karakterizirane su velikom energijom, kratkim međuatomskim razmacima te relativno stabilnim kutevima među susjednim vezama. Osim primarnih veza, u polimernim sustavima djeluju i sekundarne, međumolekulske privlačne veze. Energijski su sekundarne veze slabije od primarnih. Sekundarne veze su ostvarive pomoću promjenjivih dipola kao što su Londonove ili disperzijske sile ili stalnih dipola kao što su Van der Waalove i vodikove sile. Kod dugolančanih polimera ostvaruje se veliki broj sekundarnih veza pa katkad mogu i premašiti jakost primarnih veza što se očituje izvrsnim fizičkim svojstvima polimera. Polimeri su većinski organske tvari i kao takve pri vrlo visokim temperaturama podliježu razgradnji pri čemu nastaju zapaljivi ali i toksični spojevi. Zbog njihove zapaljivosti često podliježu raznim modifikacijama i dodavanjem inhibitora gorenja kako bi se mogli koristiti u raznim industrijama poput tekstilne industrije, građevinske industrije, industrije brodogradnje, zrakoplovstva ali i industrije električnih uređaja [1,2,3].



Slika 1. Monomeri, polimerizacija i polimer.

([https://moodle.srce.hr/2018-](https://moodle.srce.hr/2018-2019/pluginfile.php/2126402/mod_resource/content/1/POLIMERI.pdf)

[2019/pluginfile.php/2126402/mod_resource/content/1/POLIMERI.pdf](https://moodle.srce.hr/2018-2019/pluginfile.php/2126402/mod_resource/content/1/POLIMERI.pdf))

Stupanj polimerizacije govori o broju polimernih jedinica koje se ponavljaju (DP – *degree of polymerization*) i određuje fizikalno-kemijska svojstva polimera. S obzirom na stupanj polimerizacije, polimeri se mogu podijeliti na polimere s malim stupnjem polimerizacije ili oligomere i polimere s visokim stupnjem polimerizacije. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije najčešće su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine te su lako topljivi. Polimeri s visokim stupnjem polimerizacije stvaraju čvrsta vlakna ili filmove te se otapaju uz prethodno bubrenje u prikladnom otapalu [1].

1.1.1. PODJELA POLIMERA

Polimeri mogu biti organskog podrijetla i kao takvi se sastoje od ugljika, vodika, kisika i dušika, no ukoliko sadrže i neke anorganske elemente poput silicija, fosfora, klora ili sumpora mogu biti poluorganski ili anorganski, a to ovisi o udjelu samih anorganskih elemenata u polimeru. Polimeri se prema podrijetlu nastanka dijele na prirodne u čiju skupinu spadaju polinukleotidi, polipeptidi i polisaharidi te na sintetske polimere. Sintetski se polimeri dalje mogu podijeliti, s obzirom na reakcijski mehanizam nastajanja, na postupne ili kondenzacijske i adicijske ili lančane polimere [1].

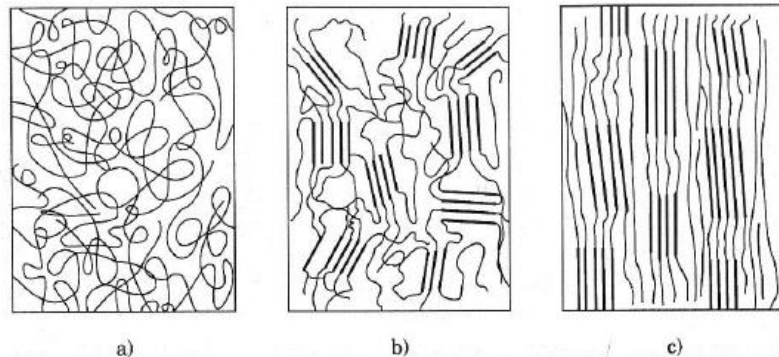
S obzirom na vrstu monomera, u makromolekuli polimeri se mogu podijeliti na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri su sastavljeni od jedne vrste ponavljajućih jedinica dok su kopolimeri sastavljeni od dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica monomera. S obzirom na oblik makromolekule polimeri se mogu podijeliti na linearne, granate, umrežene i trodimenzijske. Prema strukturi i svojstvima polimeri se mogu razvrstati na poliplaste ili plastične materijale koji se mogu podijeliti na plastomere i duromere. Plastomeri su poznati i kao termoplastične mase dok su duromeri poznati kao termoreaktivne plastične mase. Uz poliplaste, prema primjenskim svojstvima polimere dijelimo i na elastomere, vlakna i premaze, ljepila, veziva i funkcionalne polimere [1].

1.1.2. NADMOLEKULNA STRUKTURA

Polimeri, kao izrazito kompleksne molekule, tvore i nadmolekulne strukturne oblike s različitim stupnjem središtenosti. S obzirom na taj stupanj središtenosti u polimeru mogu postojati amorfna i kristalna područja. Amorfna su područja potpuno nesređena što znači da se i u čvrstom stanju nalaze u stanju nereda. Kod kristalnih područja uočavaju se pravilnosti zbog ponavljanja trodimenzijskog strukturnog motiva. Stvaranje kristalnih, uređenih područja karakteristika je linearnih makromolekula kod kojih su sekundarne veze jake [1].

Jednostavni sustavi molekula mogu se nalaziti u tri agregacijska stanja: plinovitom, kapljevitom i krutom. Kod polimera postoji kruto agregacijsko stanje gdje su ili potpuno amorfni ili djelomično kristalni i kapljevito stanje koje se očituje viskoznošću. Polimeri u plinskom stanju ne postoje jer pri visokim temperaturama dolazi do cijepanja kovalentnih veza i kemijske razgradnje samih polimera. Prilikom snižavanja temperature taljenja polimera dostiže se staklište, odnosno temperatura pri kojoj polimeri podliježu značajnoj

promijeni svojstava. Ispod staklišta amorfni polimeri pokazuju svojstva poput tvrdoće, krutosti, krhkosti i prozirnosti što nije njihova karakteristika pri višim temperaturama [1,2].



Slika 2. Shematski prikaz amornog, (a) kristaliničnog (b) i orijentiranog kristalastog (c) polimera [1].

1.2. ELASTOMERI

Skupina polimernih materijala koji svojim svojstvima podsjećaju na svojstva kaučuka nazivaju se elastomeri. Glavni predstavnici skupine elastomera su prirodni i sintetski kaučuci, poliuretani te silikoni. Lanci elastomera sastavljeni su od lanaca oblika zavojnice i kao takvi pod djelovanjem sile mogu podnijeti velike reverzibilne deformacije. Svojstva elastomera ovise o kovalentnim vezama u lancima polimera, samim svojstvima lanaca polimera te o međumolekulskim vezama lanaca. Elastičnost je osnovno svojstvo elastomera i utječe na potpuni oporavak polimernog materijala nakon deformacije. Da bi elastomer bio fleksibilan potrebno je da bude potpuno amorfan, da međumolekulske veze nisu prejake i da ima nisko staklište (T_g). Polimeri koji nemaju dovoljnu fleksibilnost lanaca, polimeri sa supstituentima koji previše ometaju fleksibilnost lanca i polarni polimeri ne mogu se koristiti kao elastomeri dok se polimeri nesimetrične ili nepravilne strukture mogu koristiti kao elastomeri.

Kako bi elastomer imao zadovoljavajuća svojstva između samih molekula ugrađuju se kemijske veze odnosno mostovi. Takvo poprečno povezivanje lančastih molekula u trodimenzijsku mrežastu nadmolekulnu strukturu naziva se umrežavanje. Elastomeri su gotovo uvijek amorfni i do plastičnog stanja ih se ne može dovesti niti zagrijavanjem [2,4].

Reverzibilni oporavak elastomera u prvobitni oblik uvelike ovisi o jačini pokretačke entropijske sile odnosno stupnju neuređenosti sustava. Kada je polimer u konformaciji zavojnice entropija je najveća, dok je u izduženoj, odnosno relaksiranoj konformaciji, entropija najmanja. Umrežavanjem elastomera kako bi se dobila mrežna struktura potiče se brži povratak elastomera u prvotnu konfiguraciju [2].

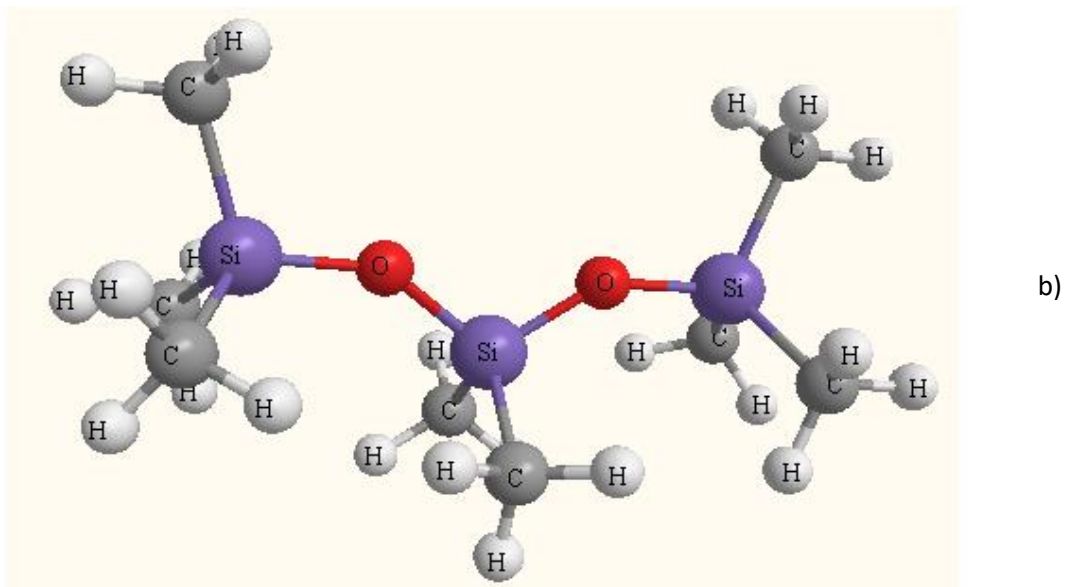
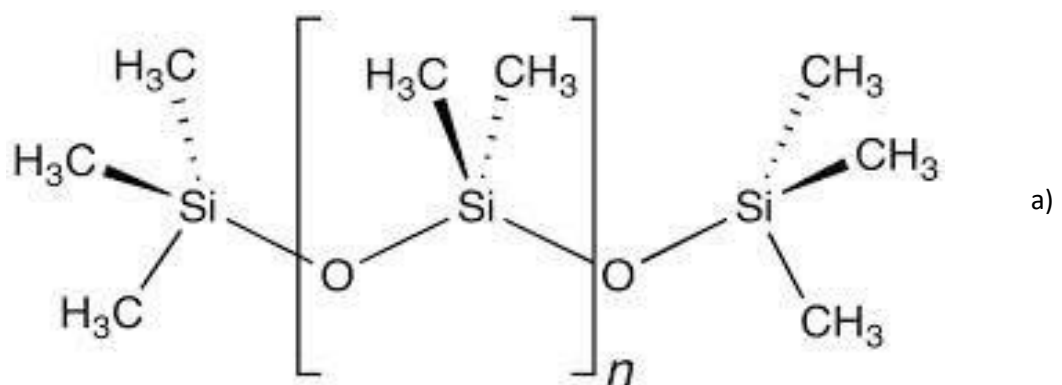
1.3. SILIKONI

Silikoni ili polisiloksani su anorgansko-organski polimeri, organosilicijevi spojevi. Silikoni su anionski polimeri koji sadrže kemijsku vezu Si-O-Si. Supstituenti (R, R₁) su najčešće metilne skupine kao što je slučaj u poli(dimetil-siloksanu). Silikoni su za razliku od organskih polimera kemijski i toplinski postojaniji, imaju niže staklište i slabije međumolekulske sile. Svojstva silikona uvelike utječu o njihovim supstituentima i punilima koje sadrže. Kada se kao supstituenti nalaze metilne skupine kao elektron donorske skupine, veza Si-C se pojačava, dok se u prisutnosti fenilne skupine veza Si-C oslabljuje, odnosno fenilne skupine pojačavaju krutost molekule. Idealna kombinacija je kada se u polisiloksanu nalaze i metilne i fenilne skupine kao supstituenti. Polisiloksani se zbog prisutstva nekih funkcionalnih skupina mogu i umrežavati procesom vulkanizacije. U usporedbi s ostalim elastomerima, umreženi polisiloksani su postojaniji prema ozonu, elastični su i pri visokim i niskim temperaturama te imaju nisku električnu vodljivost [1,4].

Umreženi polisiloksani imaju veliku primjenu u farmaceutskoj industriji za izradu medicinskih uređaja i opreme te za izradu cijevi za zrak [1,4].

1.3.1. POLI(DIMETIL-SILOKSAN)

Polidimetilsiloksan ili silikonsko ulje je široko rasprostranjen organosilikatni spoj. Viskoelastičan je pri visokim temperaturama što znači da se ponaša kao viskozna tekućina dok se pri niskim temperaturama ponaša kao guma. Smatra se „plemenitim“ polimerom kojemu je talište pri oko $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a staklište pri oko $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovisno o duljini lanaca, neumreženi poli(dimetil-siloksan) može biti potpuno kapljevito, a to se uviđa kod male molekulske mase ili polučvrst kod velikih molekulskih masa [5,6].

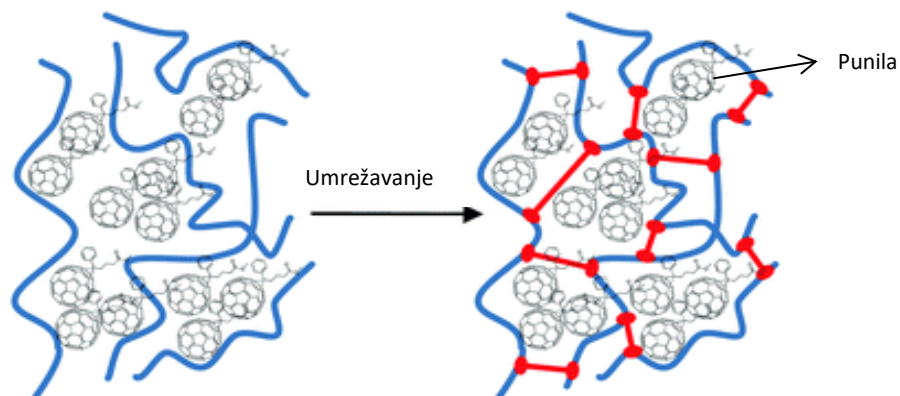


Slika 3. Strukturni prikaz poli(dimetil-siloksana) (a) i 3D prikaz poli(dimetil-siloksana) (b). (<https://www.elveflow.com>)

Poli(dimetil-siloksan) je silikonski elastomer s poželjnim svojstvima koja ga čine privlačnim za razvoj mikrofluidnih komponenata za biomedicinske primjene te za izradu raznih medicinskih proizvoda. Uz to koristi se i kao aditiv u hrani (E900) te kao sredstvo protiv pjenjenja, a može se koristiti i kao supstrat za rast stanica. Razne modifikacije poli(dimetil-siloksana) omogućuju poboljšanje raznih svojstava ovog polimera poput elastičnosti i vodljivosti pa kao takav nalazi veliku primjenu u mikro i nanotehnologijama [7,8].

1.4. DODATCI I UMREŽAVANJE POLIMERA

Dodatci se polimerima dodaju kao modifikatori mehaničkih svojstava, kao dodatci za povećanje postojanosti kao što su oksidansi, biocidi, kao dodatci za poboljšanje preradbe odnosno toplinski stabilizatori, maziva, umreživala, dodatci za poboljšanje viskoznosti, kao dodatci za smanjenje gorivosti, kao pigmenti, bojila, antistatici, poboljšivači adhezivnosti i slično. Mnogi polimeri podvrgavaju se procesu umrežavanja kako bi im se poboljšala primjenska svojstva. Prilikom procesa umrežavanja dolazi do stvaranja trodimenzijske strukture polimera. Najpoznatiji primjer umrežavanja je umrežavanje prirodnog kaučuka međusobnim poprečnim povezivanjem lanaca *cis*-1,4-poliizoprena pomoću sumpora, pri čemu nastaje guma. Taj se proces naziva vulkanizacija [1,2].

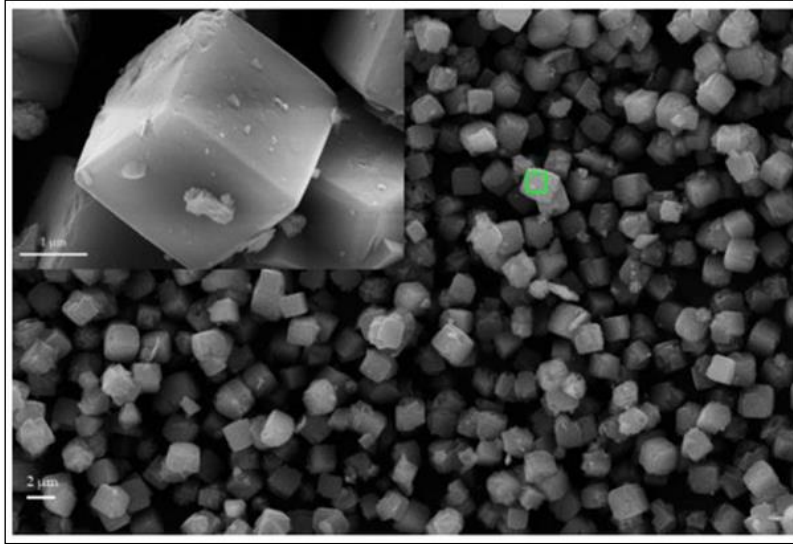


Slika 3. Shematski prikaz umrežavanja (crosslinking) polimera. Plava boja predstavlja lančaste molekule polimera, a crvena premoštenja (poprečne veze). Fuleren s funkcionaliziranom površinom prikazan je kao punilo [9].

1.5. ZEOLITI

Zeoliti (prirodni ili sintetski) su hidratizirani kristalni alumosilikati. Opća formula zeolita je: $\text{Me}_{2/n}\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times x \text{SiO}_2 \times y \text{H}_2\text{O}$ gdje je n nabojni broj određenog kationa metala Me, a x i y ovise o pojedinom tipu zeolita ($x \geq 2$). Kristalne strukture zeolita sastavljene su od AlO_4 i SiO_4 tetraedara koji su međusobno povezani u trodimenzijske rešetke pomoću zajedničkih atoma kisika. Za razliku od ostalih alumosilikata, zeoliti imaju strukturne šupljine međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Oblik i veličina šupljina i kanala, kao i njihovi međusobni odnosi su konstantni i točno definirani kao strukturni parametri određenog tipa zeolita. U te šupljine se mogu smjestiti različiti ioni ili molekule ovisno o veličini šupljina. Veličine i oblici zeolita su različiti, a otvori kanala i šupljina unutar zeolita se kreću se od 0,013 do 2 nm, što ih ubraja u skupinu mikroporoznih materijala. Zbog njihove velike specifične površine primjenjuju se kao adsorbensi i katalizatori. Njihova izvrsna termička stabilnost, kemijska stabilnost i porozna struktura daju im povoljna fizikalno-kemijska svojstva [10].

Zbog izvrsnog svojstva termičke stabilnosti vrlo su povoljni kao punila u određenim polimerima jer usporavaju zapaljivost materijala odnosno kao dodatci smanjuju gorivost polimera [10].



Slika 4. Slika kubičnog zeolita dobivena pretražnim elektronskim mikroskopom [11].

Tip, oblik i veličina čestica zeolita određuje njegovu uporabu, koju pronalaze u raznim područjima: kao adsorbenti odnosno apsorbeni kapljevina i plinova, katalizatori u industriji nafte, ionski izmjenjivači za uklanjanje kationa iz otpadnih voda, omekšivači vode u sredstvima za pranje, punila u industriji papira, komponente u elektroničkim i optičkim uređajima. Također se koriste i u medicini, farmaceutskoj industriji, poljoprivredi, obradi radioaktivnog otpada, pripremi i proizvodnji hrane i slično [6].

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja bazirao se na ispitivanju uloge zeolita kao punila na lokalnu molekulska dinamiku polimernog lanca, na primjeru poli(dimetil-siloksana). Metoda korištena za ispitivanje istog procesa bila je elektronska spinska rezonancija (ESR). Rezultati spektroskopskih mjerenja korelirani su s termičkom analizom provedenom razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. PRIPREMA UZORAKA - UGRADNJA ZEOLITA U MATRICU POLIMERA

Kao primjer polimernog sustava koristio se poli(dimetil-siloksan) gustoće 0.97 g/mL u čiju su matricu ugrađeni zeoliti. Uzorci su, s obzirom na postotak i vrstu zeolita u matrici polimera, podijeljeni na uzorke s 20, 30 i 40 % okruglog zeolita A, kubičnog zeolita A i bipiramidnog zeolita X. Prvobitno su u matricu polimera ugrađeni zeoliti, miješanjem (desetak minuta) na Witeg MS-MP8 magnetnoj miješalici uz pomoć magnetskog mješalca pri brzini od 350 rpm, a potom su prebačeni u ultrazvučnu kupelj (Bandelin Sonorex) kako bi se razbili eventualno nastali aglomerati.

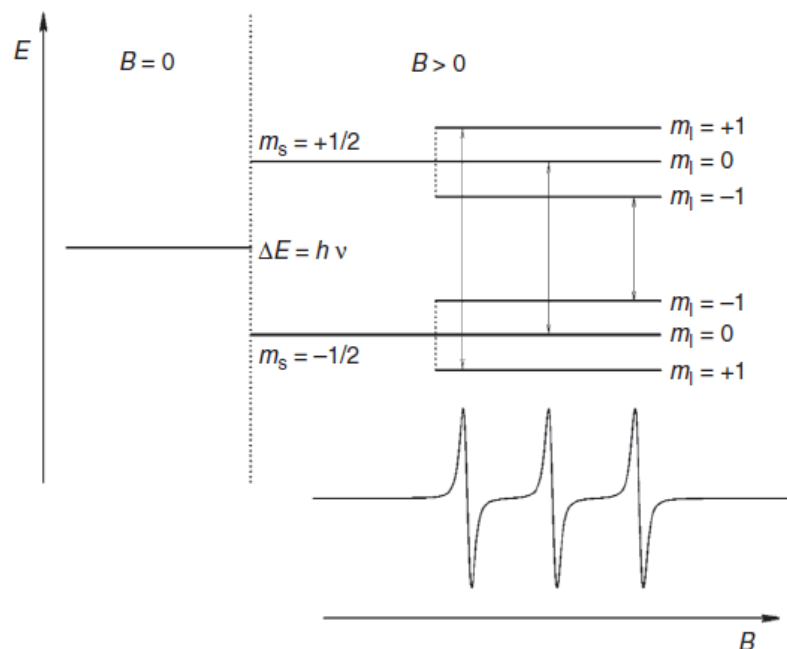
3.2. ELEKTRONSKA SPINSKA REZONANCIJA (ESR)

Elektronska spinska rezonancija (ESR) još znana i kao elektronska paramagnetska rezonancija (EPR) spektroskopska je metoda koja može detektirati samo čestice koje imaju paramagnetske centre odnosno nesparene elektrone. Elektronska spinska rezonancija se bazira na apsorpciji mikrovalnog zračenja određene frekvencije spojeva koji sadrže nesparene elektrone. Većina polimera su sustavi koji nemaju paramagnetske centre pa iz tog razloga ne daju karakteristične ESR spektre. Kako bi se polimerni sustavi mogli proučavati pomoću ESR metode paramagnetski se centri moraju uvesti u matricu polimera. Najčešće se u matricu polimera ugrađuju nitroksilni radikali. Nitroksilni radikal ima neparni elektron nitroksilne skupine koji potječe iz p_z orbitale dušikovog atoma. Stabilnost nitroksilnog radikala dolazi od skupina koje okružuju nitroksilnu skupinu, a to su najčešće četiri metilne skupine supstituirane u α -položajima, koje svojim velikim volumenom sterički štite nespareni elektron od mogućeg napada reducensa [12].

Kod odabira idealnog nitroksilnog radikala bitno je paziti da bude kompatibilan s polimernom matricom kako bi rezultati ESR mjerenja bili što bolji. Kada se uzorak s radikalom postavi u magnetsko polje; nespareni elektroni se mogu orijentirati paralelno ili antiparalelno s obzirom na smjer magnetskog polja. Hamiltonijanom se može opisati međudjelovanje nitroksilnog radikala s magnetskim poljem i drugim magnetskim momentima u okolini:

$$H = \mu_B \vec{B} \vec{g} \vec{S} + \vec{S} \vec{A} \vec{I}$$

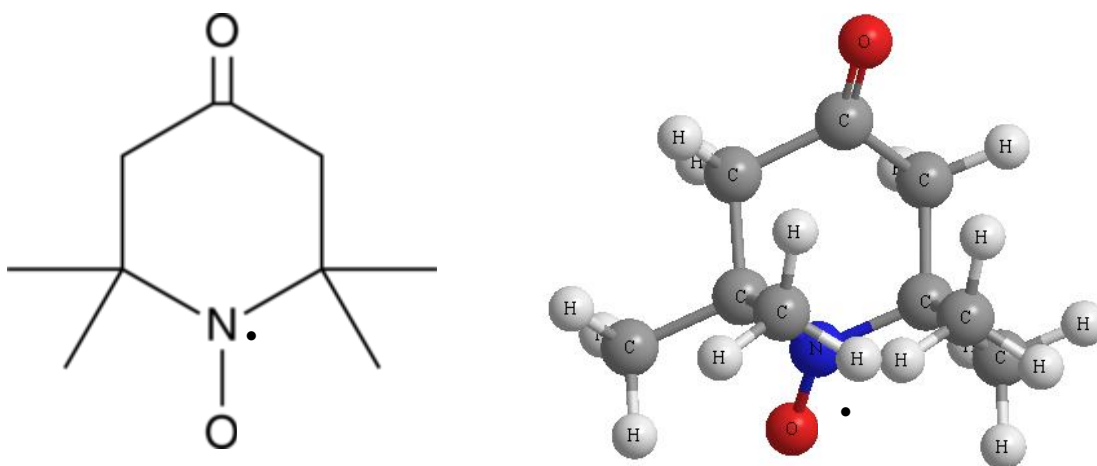
Hamiltonijan se sastoji od dva člana: prvi je član Zeeman-ova interakcija koja opisuje interakciju spina elektrona s vanjskim magnetskim poljem, a drugi član je hiperfina interakcija koja opisuje interakciju između spina elektrona i nuklearnog spina jezgre atoma dušika. μ_B je Bohrov magneton za elektrone, B je vanjsko magnetno polje, S je spin elektrona, I je spin jezgre, A i g su tenzori hiperfine i Zeemanove interakcije. ESR spektri se detektiraju u obliku prve derivacije apsorpcijske linije [12].



Slika 5. Energijske razine nitroksilnog radikala u vanjskom magnetskom polju; m_s je magnetski kvantni broj elektronskog spina a m_l nuklearni spinski kvantni broj ^{14}N [12].

3.3. PRIPREMA UZORAKA ZA ESR MJERENJE

U prethodno pripremljene uzorke poli(dimetil-siloksana) i zeolita prije samog mjerenja na spektrometru za elektronsku spinsku rezonanciju bilo je potrebno umiješati spinsku probu. Kao spinska proba korišten je nitroksilni radikal 4-okso-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPONE). Proba se u polimernu matricu ugradila mehaničkim miješanjem, potom su uzorci stavljeni u kapilare zatvorene s jedne strane glinom, a kapilare su zatim ubačene u kvarcne EPR cjevčice koje su stavljene u rezonantnu šupljinu.



Slika 6. Shematski prikaz (planarni, lijevo i prostorni, desno) nitroksilnog radikala 4-okso 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil.

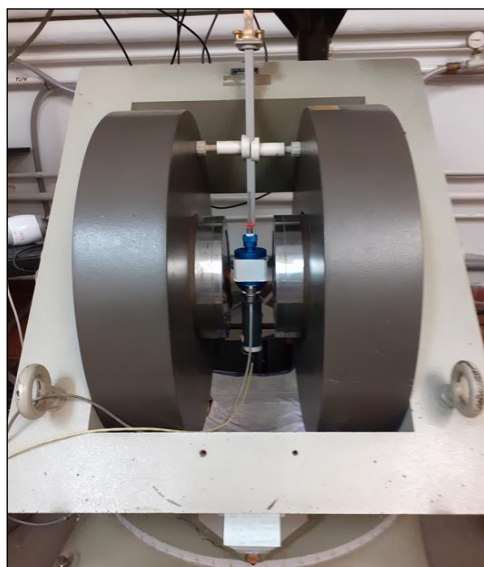
3.4. ESR MJERENJA

Mjerenja lokalne molekulske dinamike na elektronskoj spinskoj rezonanciji rađena su na konvencionalnom spektrometru Varian E-109 u Zavodu za fizičku kemiju Instituta „Ruđer Bošković“. Centralni dio spektrometra se sastoji od magnetskog polja od približno 0,3 T u čijem je centru smještena šupljina. Do šupljine valovodom dolaze mikrovalovi koje generira mikrovalni most Bruker ER 041 XG koji radi u X-bandu.

Snimanje spektara izvedeno je pri frekvenciji od 9,29 GHz i snazi mikrovalnog polja od 1 mW te amplitudi modulacije od 1 G. Temperatura je tijekom mjerenja uzoraka regulirana i kontrolirana pomoću Bruker ER 4111 VT temperaturne jedinice. Uzorci su prije svakog mjerenja termostatorani pri određenoj temperaturi, a hlađenje i grijanje uzoraka prilikom mjerenja omogućeni su pomoću protoka dušika i električnog grijača. Za prikupljanje i analizu podataka korištena je programska podrška „EW (EPRWare) Scientific Software Service“.



a)

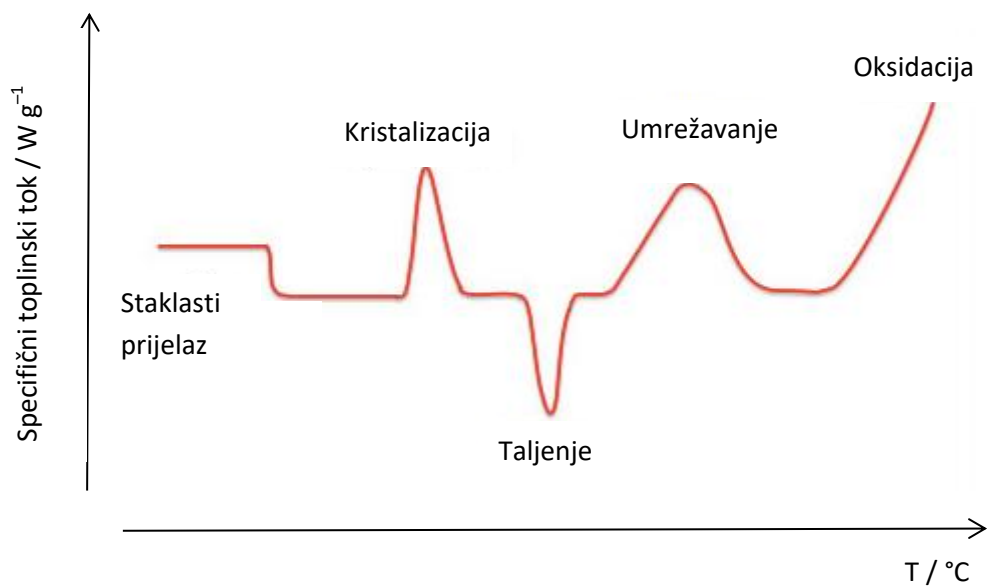


b)

Slika 7. a) kontrolna jedinica spektrometra, b) magnetsko polje s rezonantnom šupljinom.

3.5. RAZLIKOVNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

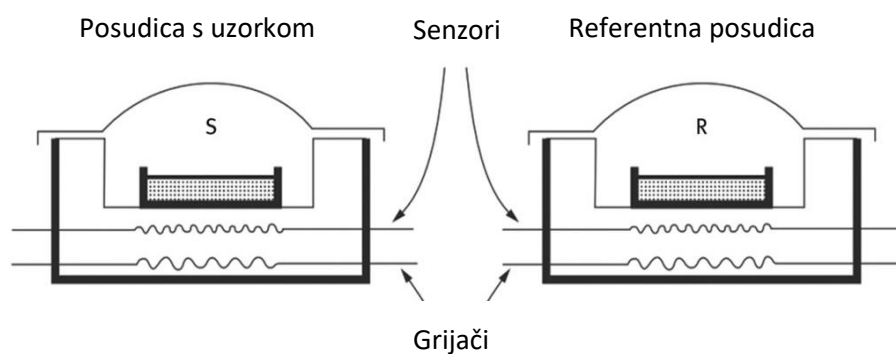
Razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska odnosno termoanalitička metoda kojom se bilježi protok topline dovedene uzorku. Tom se metodom mjere temperature i toplinski tokovi prilikom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja. Mjerenjem se dobivaju informacije o kemijskim i fizikalnim procesima poput toplinskih tokova ali i egzotermnih i endotermnih procesa u sustavima. Metodom razlikovne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c), postotak kristalnosti (χ_c), specifični toplinski kapaciteti, čistoća uzorka, kinetički podaci te brzina i stupanj umreženja [13].



Slika 8. Shematski prikaz primjera DSC termograma.
(<https://www.creative-proteomics.com>)

3.6. PRIPREMA UZORAKA ZA DSC MJERENJA

Iz prethodno pripremljenih kompozitnih PDMS uzoraka sa zeolitima i čistog PDMS-a izvagano je 11 mg uzoraka koji su potom stavljeni u aluminijske posudice za DSC mjerenja. Poklopac posudice je prethodno probušen iglom radi prevencije nakupljanja vodene pare koja može nepovoljno djelovati na rezultate. Potom je poklopac prešom spojen s posudicom.



Slika 9. Shematski prikaz glavnog dijela DSC instrumenta [14].

3.7. DSC MJERENJA

DSC mjerenja su provedena na Zavodu za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta u Rijeci, na kalorimetru Mettler Toledo 822e. Kalorimetar je opremljen spremnikom kapljevito dušika Messer Apollo 100 koji koristi za hlađenje sustava i regulaciju temperature, računala koje s odgovarajućom programskom podrškom koje se koristi za planiranje i izvođenje eksperimentalnim mjerenja te za obradu rezultata. U modulu uređaja smještena je pećnica u koju se unosi posudica s uzorkom te jedna prazna, referentna posudica. Posudice podliježu temperaturnim promjenama prema unaprijed postavljenom programu grijanja i hlađenja. Mjerenja su vršena u rasponu temperatura od $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ do sobne temperature od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri čemu je svaki uzorak sniman otprilike 27 minuta.

Najprije su uzorci termostatirani pri $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 minuta, potom se temperatura podizala za $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ po minuti do sobne temperature te je uzorak ponovno termostatiran pri sobnoj temperaturi 5 minuta. Nakon toga, u tzv. drugom hodu, se ponovno temperatura spuštala brzinom od $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperature od $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri temperaturi od $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ je uzorak ponovno termostatiran 5 minuta nakon čega se temperatura opet podizala istom brzinom ($40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) do sobne temperature. Sva su mjerenja napravljena u atmosferi dušika uz protok od $10\text{ mL}/\text{min}$.



Slika 10. Uređaj za razlikovnu pretražnu kalorimetriju Mettler Toledo 822e s popratnom opremom.

4. REZULTATI

U tablici 1 prikazani su uzorci korišteni u radu i njihove oznake.

Tablica 1. Oznake i sastav uzoraka.

UZORAK	ZEOLIT	w(ZEOLIT) / %	OZNAKA
PDMS	-	-	PDMS
		20	20X
PDMS	X	30	30X
		40	40X
PDMS	A-KUBIČNI	20	20AK
		30	30AK
		40	40AK
PDMS	A-OKRUGLI	20	20AO
		30	30AO
		40	40AO

Rezultati su prikazani u obliku grafičkih prikaza izrađenih u programu „SigmaPlot“ te tabelarno.

4.1. REZULTATI ESR MJERENJA

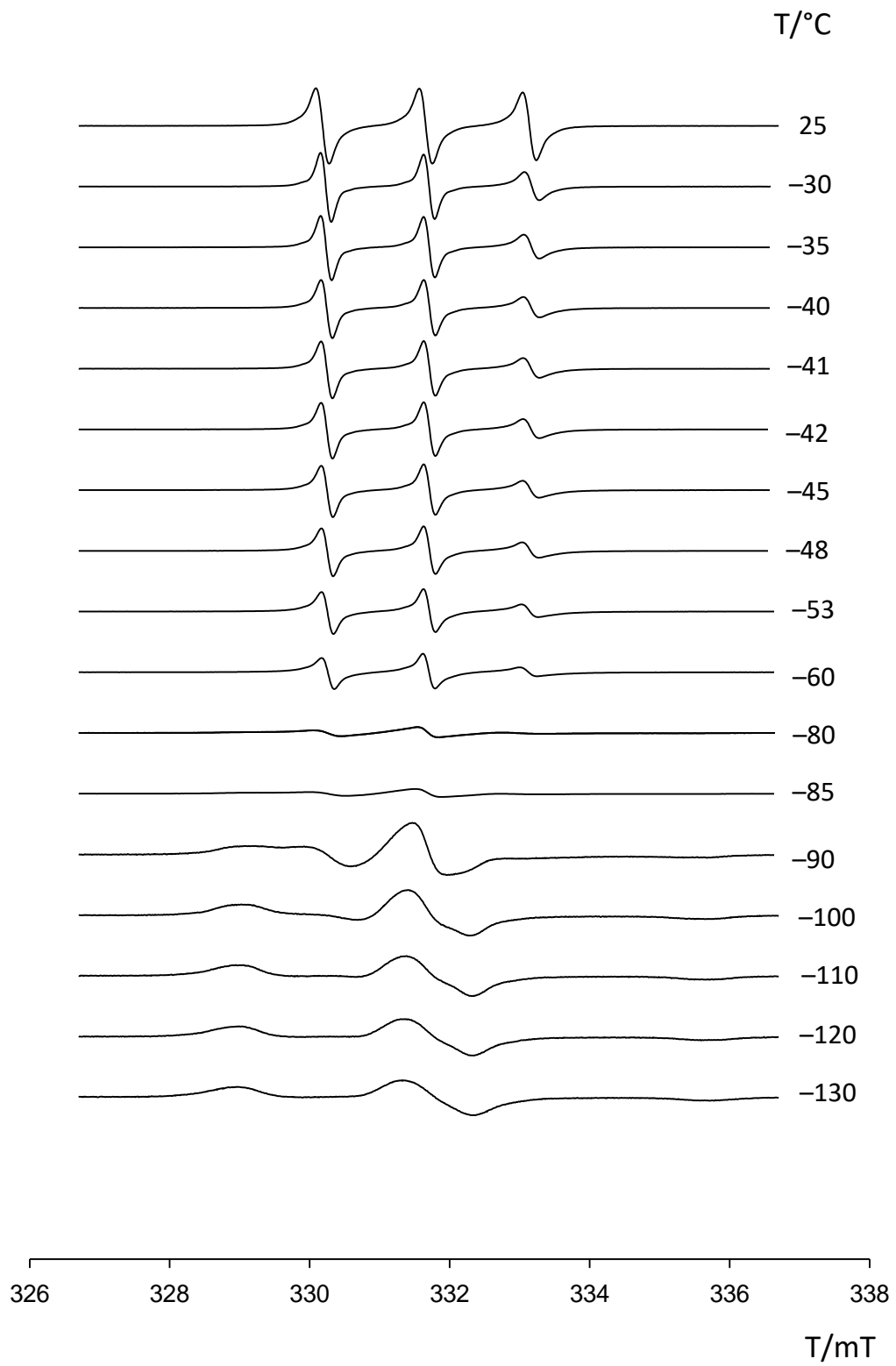
Slike 11 i 12 prikazuju ESR spektre spinske probe ugrađene u matricu poli(dimetil-siloksana). Spektri su snimani pri različitim temperaturama u rasponu od $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ do sobne temperature. Iz slika je vidljivo da spektre pri višim temperaturama čine tri uske dobro definirane apsorpcijske linije, dok se pri nižim temperaturama pojavljuju tri široke, međusobno prožete linije. Uz to, na slici 12 se uočavaju složeni spektre u području temperatura od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ti složeni spektre se sastoje od dvije komponente, jednog širokog spektra na koji su superponirane tri uske linije.

Slika 13 prikazuje razmak vanjskih ekstrema ($2A_{zz}$) u ESR spektrima u ovisnosti o temperaturi. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da se vrijednosti $2A_{zz}$ pri nižim temperaturama sporo smanjuju, no kako temperatura raste, pri određenoj temperaturi dolazi do naglog pada. Nakon toga vrijednost $2A_{zz}$ ostaje približno konstantna, što rezultira sigmoidalnim oblikom krivulja. Ako se promatra temperatura pri kojoj $2A_{zz}$ poprima vrijednost 5 mT (50 G), poznata još kao T_{5mT} ili T_{50G} , uočava se pomak T_{5mT} prema višim temperaturama za uzorak 40X u odnosu prema čistom PDMS-u.

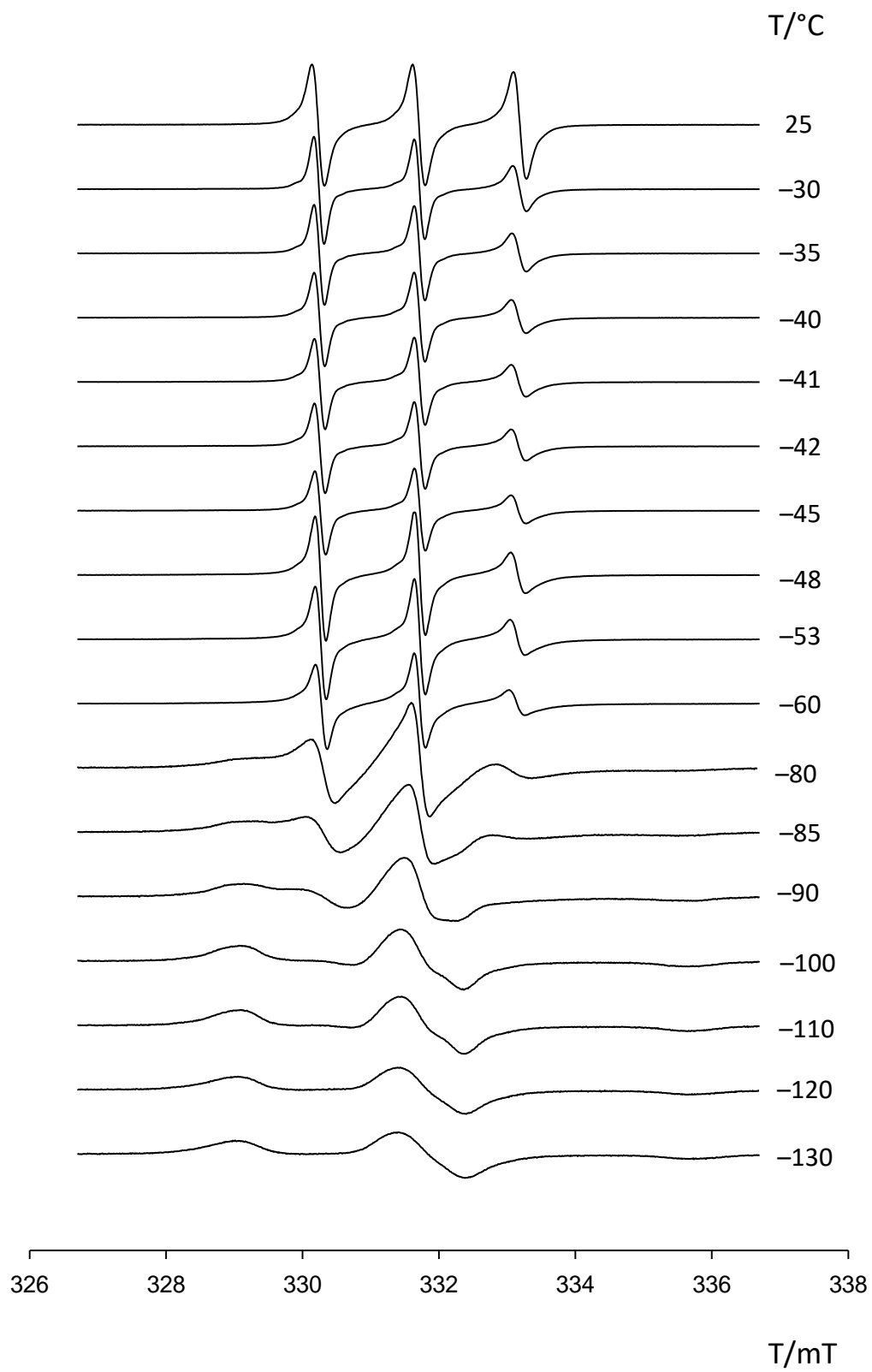
Tablica 2 prikazuje relativni odnos intenziteta široke i uske komponente u ESR spektrima svih uzoraka mjerenih pri $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Potrebno je napomenuti da su kao intenzitet široke i uske komponente uzeti maksimumi prvih linija (pri nižem magnetskom polju) široke i uske komponente u složenim spektrima. Uočljive su razlike u omjerima široke i uske komponente u ovisnosti o koncentraciji, ali i tipu zeolita. Tako se vrijednosti omjera I_s/I_u kreću u rasponu 0,58 za uzorak 20AO do 1,34 za uzorak 40AK. Uz nekoliko iznimaka, zapaža se porast vrijednosti omjera I_s/I_u za više koncentracije. Isto tako uglavnom prevladavaju više vrijednosti I_s/I_u kod kompozita PDMS/AK u odnosu na PDMS/AO i PDSM/AX za većinu koncentracija.

Tablica 2. Omjer široke i uske komponente u ESR spektrima.

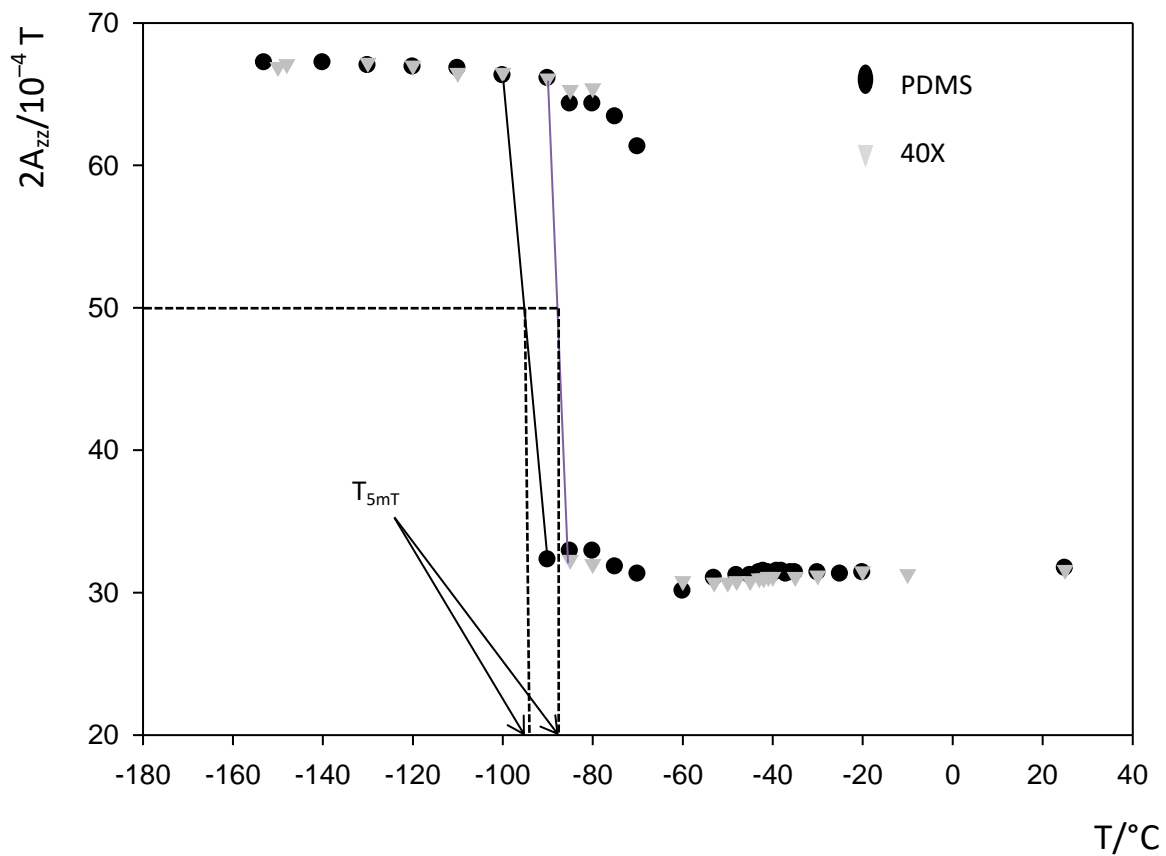
UZORAK	I_s/I_u
PDMS	0,78
20X	0,74
20AK	1,07
20AO	0,58
30X	0,91
30AK	0,86
30AO	0,79
40X	0,87
40AK	1,34
40AO	0,91



Slika 11. ESR spektri spinske probe u PDMS-u pri različitim temperaturama.



Slika 12. ESR spektri spinske probe u 40X pri različitim temperaturama.

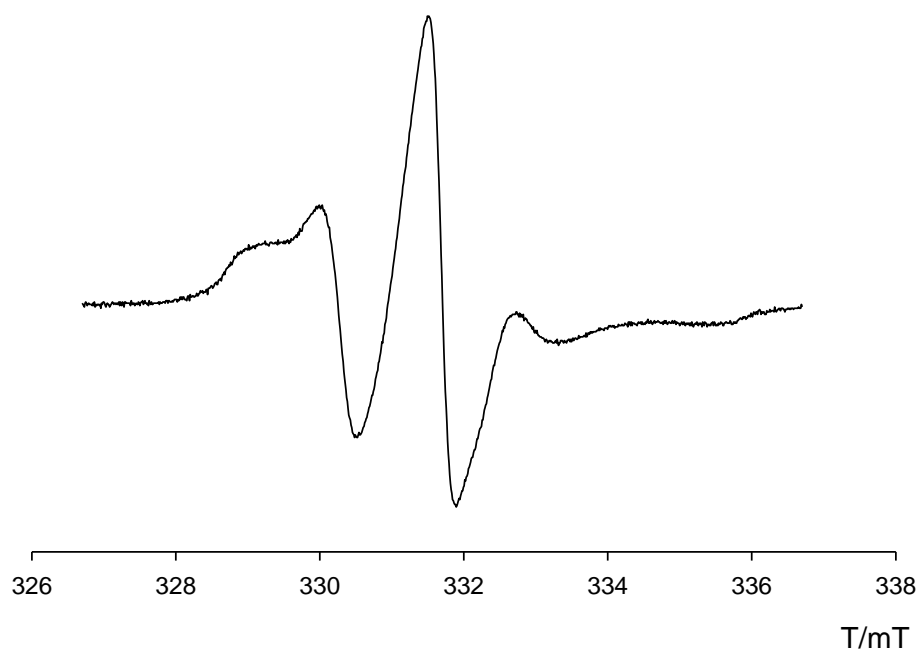


Slika 13. Temperaturna odvisnost širine vanjskih ekstrema ($2A_{zz}$) u ESR spektrima pri različitim temperaturama.

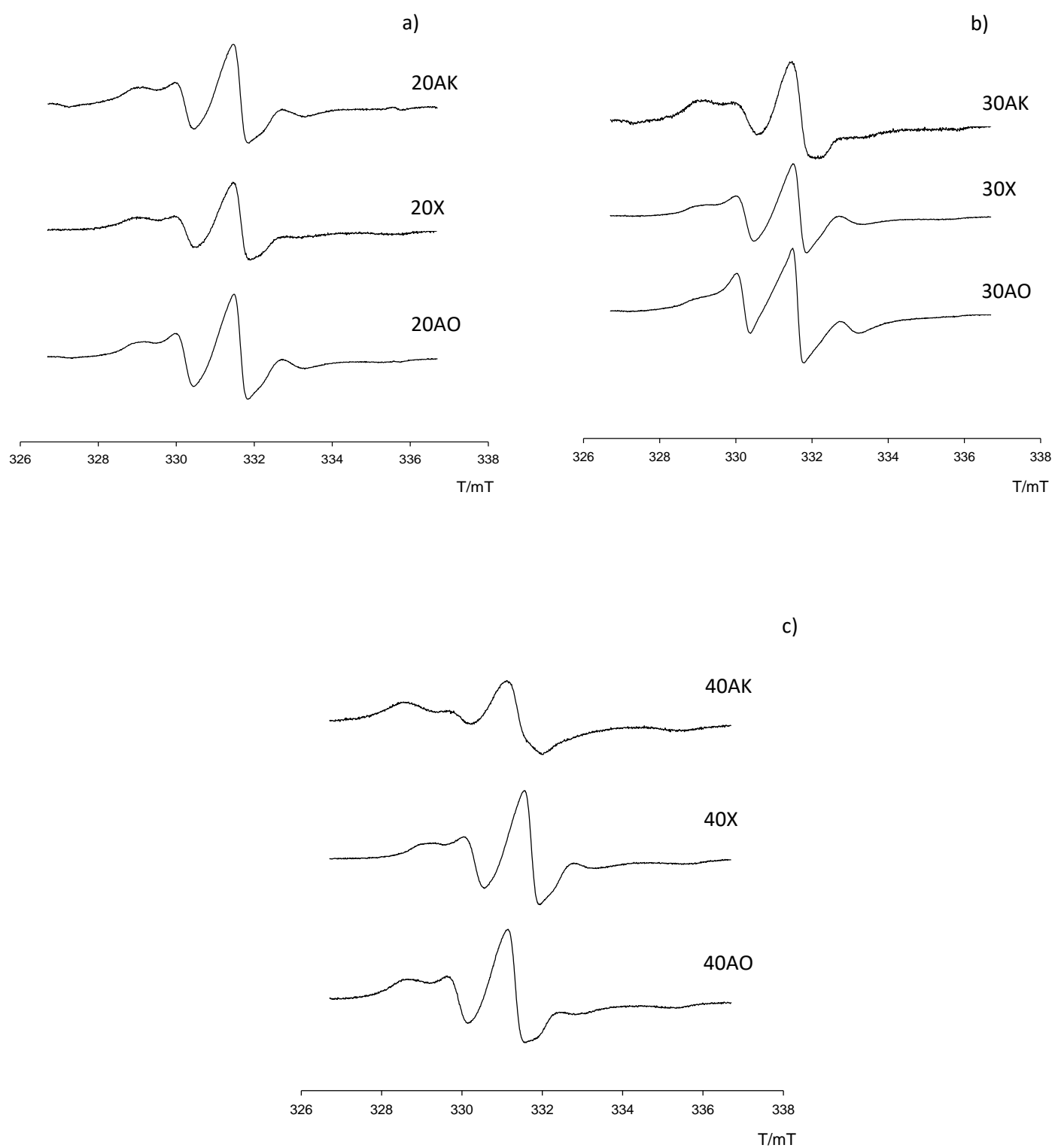
Kako bi se bolje mogao uočiti utjecaj tipa zeolita na oblik ESR spektara spinske probe, na slici 15 su uspoređeni bimodalni spektri kompozita koji sadrže iste koncentracije različitih tipova zeolita. Ovdje je zapravo predloženo zorno što je u tablici 2 prikazano kao rezultat jedne jednostavne analize složenih bimodalnih spektara. Lako se uočava najveći udio široke komponente za uzorak 40AK kao i najveći udjeli uske komponente za uzorke 20AO i 20X.

Jednako kao na slici 15, da bi se lakše uočio utjecaj koncentracije na spektralne oblike i parametre, na slici 16 su prikazani spektri svih uzoraka u ovisnosti o koncentraciji zeolita. Na primjeru PDMS/AO kompozita može se lako vidjeti kako s porastom koncentracije zeolita raste udio široke komponente na račun uske. Slično se zapaža i kod druga dva kompozita, PDMS/X i PDMS/AK, s izuzetkom uzoraka 30AK i 40X.

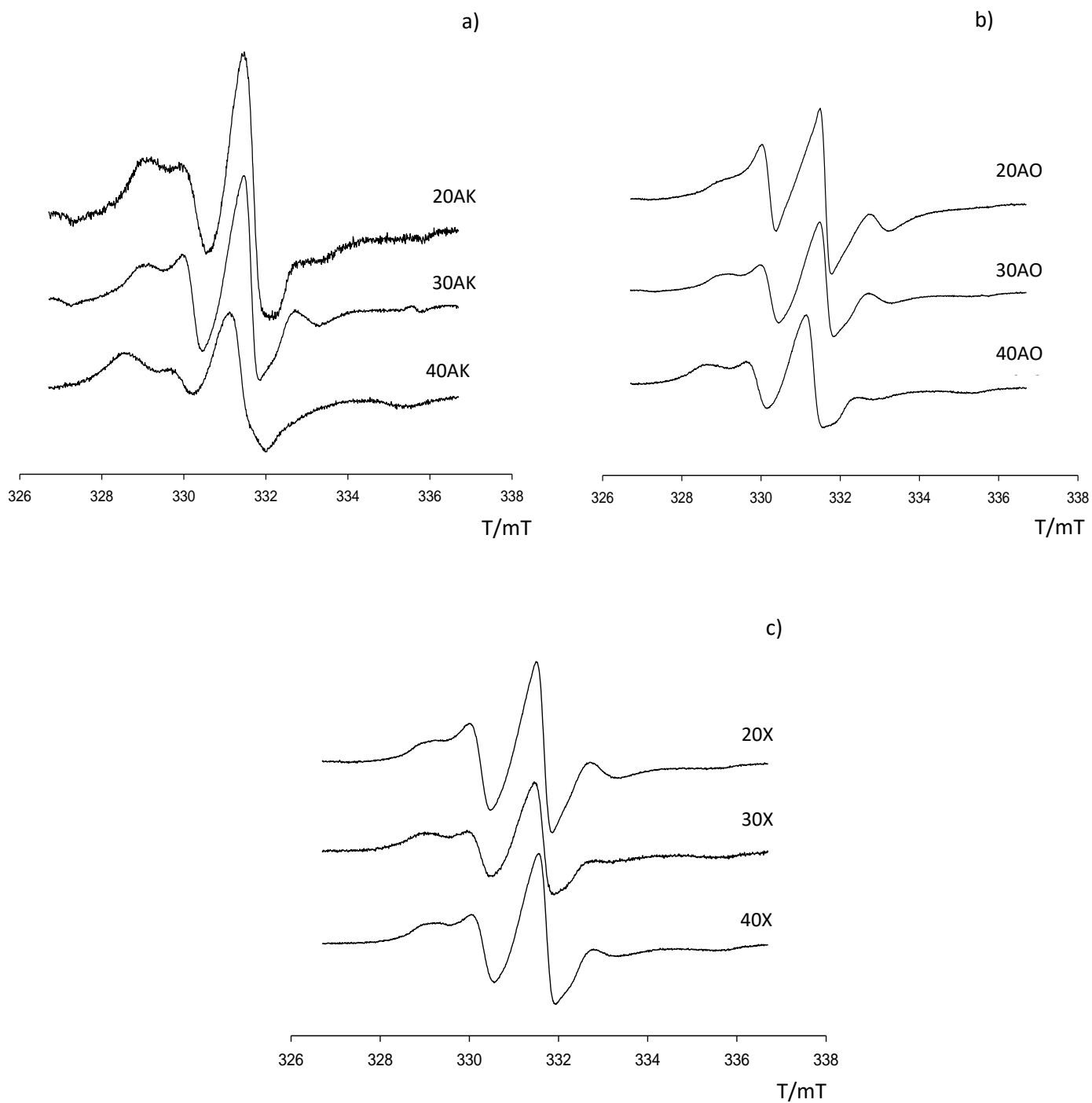
Slika 14 prikazuje spektar probe TEMPONE u čistom PDMS-u. Spektar je složen od dvije komponente, široke i uske.



Slika 14. ESR spektar spinske probe u čistom PDMS-u pri $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$.



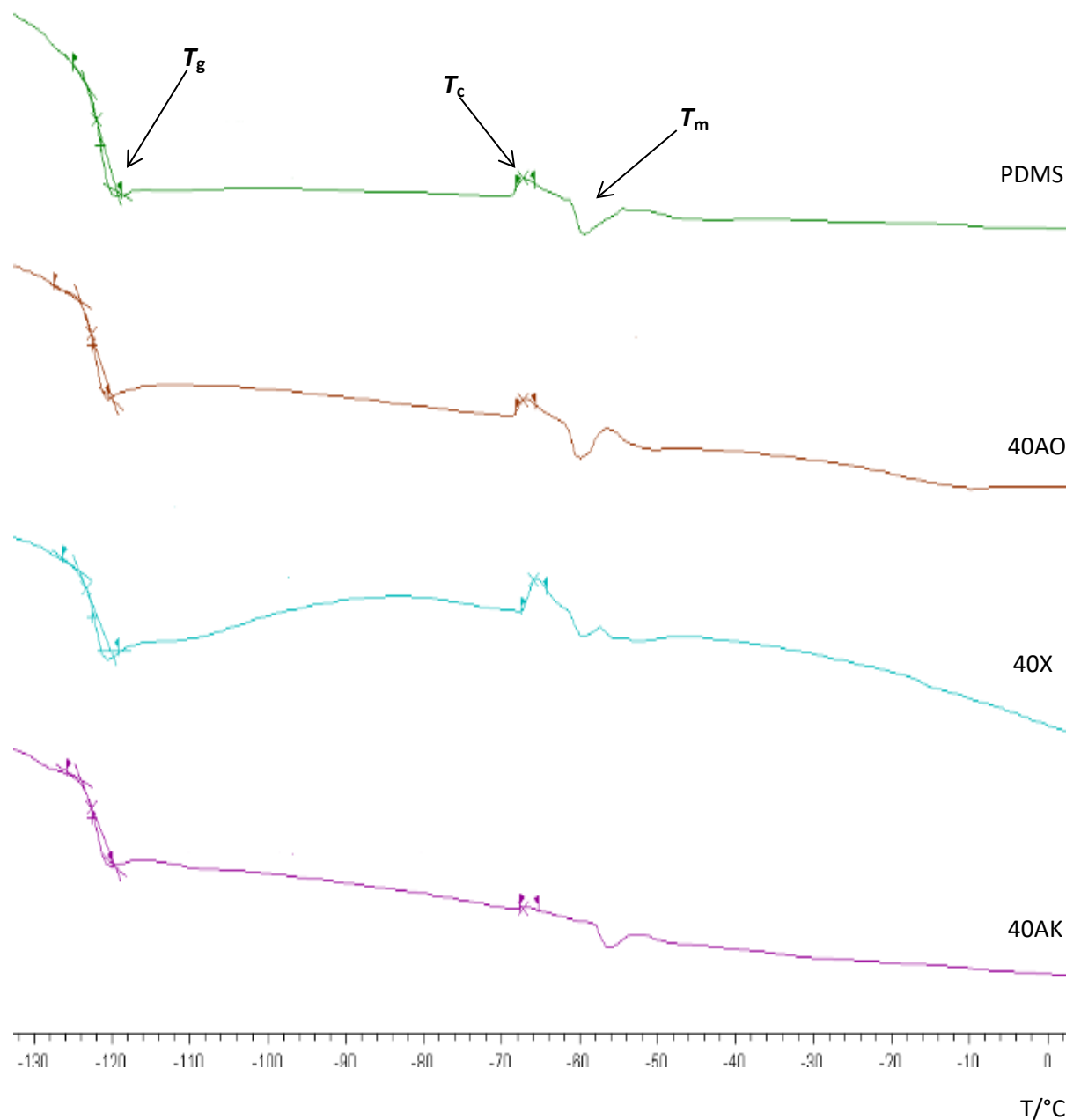
Slika 15. ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima a) 20AK, 20X, 20AO, b) 30AK, 30X, 30AO i c) 40AK, 40X i 40AO. Spektri su snimani pri $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 16. ESR spektri spinske probe u PDMS kompozitima: a) 20AK, 30AK i 40AK, b) 20AO, 30AO, 40AO te c) 20X, 30X i 40X. Spektri su snimani pri $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2. REZULTATI DSC MJERENJA

Slika 17 prikazuje DSC termograme za čisti PDMS te za uzorke s 40 % kubičnog zeolita A, bipiramidnog zeolita X i okruglog zeolita A.



Slika 17. DSC krivulje za čisti poli(dimetil-siloksan), 40AK, 40X, 40AO.

Tablica 3 prikazuje staklišta (T_g) i kristališta (T_c) za svaki pojedini uzorak odnosno za čisti PDMS i uzorke sa zeolitima.

Tablica 3. Staklišta i kristališta PDMS-a i uzoraka kompozita.

UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$
PDMS	-119,5	-67,0
20AK	-119,0	-69,7
20AO	-120,4	-68,9
20X	-120,2	-67,5
30AK	-120,0	-70,3
30AO	-118,8	-70,0
30X	-120,5	-70,1
40AK	-119,8	-66,5
40AO	-119,9	-66,5
40X	-120,3	-65,0

5. RASPRAVA

U ovom je radu cilj bio istražiti utjecaj zeolita kao punila na molekulsku dinamiku poli(dimetil-siloksana) kao elastomera. Spektri elektronske spinske rezonancije snimani su u rasponu temperature od $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ do sobne temperature. ESR spektri sastavljeni su od tripleta koji su posljedica hiperfine interakcije, odnosno hiperfinog cijepanja. Hiperfina interakcija nastaje kao međudjelovanje nesporenog elektrona u nitroksilnom radikalu s jezgrom atoma dušika. Pri niskim temperaturama spektri su sastavljeni od tri široke linije koje opisuju sporo gibanje spinske probe. Postupnim povišenjem temperature spektralne linije se sužavaju pri čemu se pri temperaturi od približno $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ pojavljuju tzv. bimodalni odnosno složeni spektri koji se sastoje od širokih i uskih komponentata. Za složene spektre karakteristično je da spinska proba koja se nalazi još uvijek u zamrznutim dijelovima matrice daje široke linije; dok će proba koja se nalazi u dijelovima gdje je dinamika brža dati uske linije. Daljnjim zagrijavanjem, pri temperaturi od približno $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nestaju zamrznuti dijelovi pa se pojavljuju isključivo tri uske linije. Takve tri uske linije u spektru karakteristika su brzog gibanja spinske probe [15].

Praćenjem razmaka vanjskih ekstrema ($2A_{zz}$) u ovisnosti o temperaturi može se mjeriti sužavanje spektralnih linija. Što je razmak vanjskih ekstrema ($2A_{zz}$) veći to je gibanje lanaca sporije. Temperatura pri kojoj razmak vanjskih ekstrema u spektrima doseže vrijednost od 5 mT naziva se temperatura prijelaza ($T_{5\text{mT}}$). To je temperatura kod koje u ESR spektrima počinju prevladavati uske komponentne odnosno pri toj temperaturi dolazi do iznenadnog prijelaza između široke i uske komponentne. U ovom istraživanju praćene su vrijednosti $T_{5\text{mT}}$ za čisti uzorak poli(dimetil-siloksana) i za uzorak 40X. Vrijednost $T_{5\text{mT}}$ za čisti poli(dimetil-siloksan) iznosi $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ a za uzorak 40X $-88\text{ }^{\circ}\text{C}$ što je vidljivo na slici 13.

Pomoću vrijednosti 5 mT moguće je prema određenoj relaciji odrediti staklišta [16]. Poli(dimetil-siloksan) se pri niskim temperaturama, ispod staklišta (T_g), sastoji pretežno od zamrznutih amorfni područja u čijoj se strukturi spinska proba giba vrlo sporo što rezultira širokim linijama u ESR spektrima, slika 11. Približavanjem staklištu povećavaju se šupljine u matrici poli(dimetil-siloksana) pri čemu najprije započinju rotacije terminalnih metilnih skupina, zatim i titranja te konačno gibanja segmenata PDMS lanaca.

U radu su određivani i omjeri široke i uske komponente I_s/I_u kao jednostavna mjera dinamike probe za uzorke pri temperaturi od -85 °C. Što je omjer komponenata veći to je dinamika probe sporija. Iz rezultata prikazanih u tablici 2 može se uvidjeti da je omjer široke i uske komponente veći kod uzoraka s kubičnim zeolitom A, nešto manji kod uzoraka s (bipiramidnim) zeolitom X, a najmanji je omjer kod okruglog zeolita A. Može se primijetiti i da se povećanjem koncentracije zeolita omjeri povećavaju što ukazuje na činjenicu da veća koncentracija zeolita dovodi do sporije dinamike lanaca. Kod uzoraka sa zeolitima može se zaključiti da su lanci manje pokretljivi nego kod čistog poli(dimetil-siloksana). Slike 11 i 12 potvrđuju utjecaj zeolita na dinamiku lanaca polimera. Kod čistog poli(dimetil-siloksana) dinamika lanaca je brža, dok se kod uzorka s 40 % (bipiramidnog) zeolita X uočava znatno sporija dinamika lanaca. U uzorcima sa zeolitima vidljivi su spektri sa širim linijama nego kod čistog poli(dimetil-siloksana). Slika 15 dodatno potvrđuje utjecaj oblika i tipa zeolita na usporevanje dinamike PDMS lanaca. Promotrimo li slike 15 b) i 15 c) jasno se uočava veći udio široke komponente kod uzoraka 30AK i 40AK u odnosu na uzorke 30AO i 30X te na uzorke 40AO i 40X. Stoga se može zaključiti da kubični zeolit A (AK) jače utječe na dinamiku segmenata, u smislu usporevanja dinamike. Na temelju ovih činjenica, kubični zeolit A nameće se kao dobro potencijalno punilo za PDMS.

Pretpostavimo li da su čestice uporabljenih zeolita približno jednakih volumena, tada kubična forma zeolita A ima veću specifičnu površinu od okruglog (sferične čestice) zeolita A. Obzirom da interakcija između matrice i punila ponajviše ovisi o kontaktnoj površini između čestica punila i matrice, što je veća površina to je interakcija jače izražena. Upravo je ta interakcija odgovorna za usporavanje dinamike segmenata PDMS lanaca. Ako pretpostavimo da čestice punila čine smetnju u smislu nekakve potencijalne barijere za gibanje segmenata PDMS lanaca, tada čestice kubičnog oblika predstavljaju najveću barijeru što je vidljivo na slici 15. Nakon kubičnog zeolita A, zeolit X, čije čestice imaju oblik kvadratne bipiramide, pokazuje prilično jak utjecaj na usporavanje lokalne dinamike segmenata, dok je kod zeolita A sa sferičnim česticama taj učinak najslabiji. Na slici 16 je vidljivo da je dinamika lanaca kod koncentracije od 40 % zeolita sporija nego kod koncentracija od 30 % i 20 % zeolita, što nedvojbeno ukazuje na to da udio punila ima važnu ulogu u odnosu na lokalna molekulska gibanjima matrice. Iz svega navedenog može se zaključiti da je lokalna gustoća uzorka sa zeolitima veća nego lokalna gustoća čistog uzorka poli(dimetil-siloksana). Za razliku od kompozita polimer-čade, kod kompozita polimer-zeolit uočena je veća fleksibilnost lanaca polimera. To se može objasniti jačom interakcijom čade s polimerom dok je interakcija zeolita s polimerom slabija. Dok površina čade sadrži velik broj raznih funkcionalnih skupina, to nije slučaj s površinom zeolita. Stoga se nameće zaključak da je upravo kemijska struktura površine čade odgovorna za njezinu jaču interakciju s matricom [17,18].

Zanimljivo je primijetiti i činjenicu da se tijekom 24 sata stajanja uzoraka pri sobnoj temperaturi od 25 °C, uzorak s bipiramidnim zeolitom razdvojio u dvije faze, dok je uzorak s okruglim zeolitom ostao u jednoj fazi.

Kako je kemijska struktura zeolita A i X praktički ista, ova činjenica upućuje na zaključak da su čestice sferičnog oblika kompatibilnije s matricom u usporedbi s česticama bipiramidnog oblika.

Na slikama svih ESR spektara (slike 11 i 12) vidljiva je anizotropija u gibanju spinske probe što ukazuje na činjenicu da se proba u kompozitu polimer-zeolit ne giba podjednako oko x , y i z osi što znači da su međuspinske interakcije orijentacijski ovisne. Anizotropija je posljedica nesferične raspodjele elektrona u okolini jezgre dušika; na koje se djeluje vanjskim magnetnim poljem s obzirom da su elektroni električki nabijene čestice koje posjeduju magnetni moment. Anizotropija se na spektrima vidi kao razlika u intenzitetima tripletnih linija u ESR spektrima probe TEMPONE [19].

Prilikom mjerenja isprobano je utječe li brzina hlađenja (sporo ili naglo što se naziva i eng. *quenching*) na izgled spektra te je pokazano da brzina hlađenja ne utječe na sam spektar. Zapetljaji lanaca karakteristični su za elastomere velikih molekulskih masa. Kod poli(dimetil-siloksana) korištenog u ovom istraživanju gotovo da i nema zapetljaja jer je njegova molekulska masa vrlo mala. Iz grafa ovisnosti polimerne viskoznosti i molekulske mase može se isčitati da je relativna molekulska masa poli(dimetil-siloksana) korištenog u ovom istraživanju otprilike 4250.

Iz tablice 3 vidljivo je da se staklišta i kristališta ne mijenjaju bitno dodatkom zeolita što znači da zeoliti ne utječu previše na kristalizaciju samih lanaca polimera. Jedan od razloga tomu može biti mala molekulska masa polimera. I dok su staklišta svih uzoraka praktički ista u granicama preciznosti DSC mjerenja, najnižu kristalište (T_c) ima uzorak 30AK, a najviše uzorak 40X.

S obzirom na brzinu podizanja temperature, po 40 °C u minuti, koja nije specifična za mjerenja u razlikovnoj pretražnoj kalorimetriji, a bila je potrebna da bi se uočila djelomična kristalizacija, interpretacija razlika u temperaturama navedenim u tablici 3 mora se uzeti s dozom opreza.

Iz svega navedenog može se zaključiti da je za preciznije rezultate razlikovne pretražne kalorimetrije potrebno uzeti poli(dimetil-siloksan) veće molekulske mase.

Dobiveni rezultat upućuju na zaključak da je elektronska spinska rezonancija (ESR) osjetljivija metoda za mjerenje lokalne molekulske dinamike od razlikovne pretražne kalorimetrije (DSC). Razlikovna pretražna kalorimetrija kod mjerenja uzima u obzir cjelokupnu molekulu odnosno cjelokupni kompozit polimer-zeolit dok elektronska spinska rezonancija „gleda“ pojedinačno odnosno lokalno na lance polimera.

6. ZAKLJUČAK

Paralelno s razvitkom tehnologije razvijaju se alternativni procesi i materijali s boljim svojstvima, koji nakon naprednijih istraživanja mogu imati veliku ulogu u unaprijeđenju svakodnevnog života. U ovom je radu ispitan utjecaj zeolita kao punila u matrici poli(dimetil-siloksana). Zaključeno je kako dodatak zeolita u matricu poli(dimetil-siloksana) uzrokuje usporavanje dinamike lanaca polimera te kako brzina hlađenja ne utječe na dobiveni rezultat.

Također je pokazano da oblik i koncentracija zeolita u PDMS kompozitima igraju značajnu ulogu u usporavanju lokalne dinamike segmenata polimernog lanca. Od dviju metoda koje su se koristile za ispitivanje dinamike polimera elektronska spinska rezonancija se pokazala kao osjetljivija i bolja metoda jer prati lokalnu molekulnu dinamiku lanaca pri čemu su rezultati precizniji; dok druga ispitana metoda DSC nije pokazala toliko specifične rezultate jer u rezultat ulazi cijeli uzorak odnosno kompozit polimer-zeolit.

7. LITERATURA

1. Zvonimir, J.; „*Polimerizacije i polimeri*“; Zagreb; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa; 1997.
2. Billmeyer, F. W.; "*Textbook of Polymer Science*"; New York; John Wiley & Sons, Inc.; 1984.
3. Kraut, B.; "*Strojarski priručnik*"; Ljubljana; IRO Tehnička knjiga; 1982.
4. Jerolimov V. i sur.; "*Osnove stomatoloških materijala*"; Zagreb; Stomatološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu; 2005.
5. James E. Mark, J. L.; "*Elastomers and Rubber Elasticity*"; Washington D. C.; American Chemical Society; 1982.
6. Courtney, Thomas H.; "*Mechanical Behavior of Materials*"; Long Grove; Waveland Press, Inc.; 2013.
7. Wolf, M.P., G.B. Salieb-Beugelaar, and P. Hunziker, "*PDMS with designer functionalities-Properties, modifications strategies, and applications*"; *Progress in Polymer Science*, 83 (2018) 97-134.
8. Mata, A., Fleischman, A. J. & Roy, S.; "*Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems.*"; *Biomed. Microdevices*; 7 (2005); 281-293.
9. Knauer P., Hahn T., Köhlerbc A. and Strohriegl P., „Initiator-free crosslinking of oxetane functionalized low bandgap polymers: an approach towards stabilized bulk heterojunction solar cells“, *J. Mater. Chem. C*, 4 (2016), 10347-10357.

10. Rožič M., Bolanča Z., Cerjan-Stefanović Š.; „*Prirodni zeoliti i mogućnost njihove primjene u kontroli polutanata grafičke industrije*“; Kem. Ind.; 53 (2004), 449-458.
11. Cui Y., Zheng Y., Wang W.; „*Synthesis of 4A Zeolite from Kaolinite-Type Pyrite Flotation Tailings (KPFT)*“; Minerals, 8 (2018), 338.
12. Valić, S.; Andreis, M.; Klepac, D.; „*ESR Spectroscopy of Multiphase Polymer Systems. In Handbook of Multiphase Polymer Systems*“; Boudenne, A., Ibos, L., Candau, Y., Thomas, S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2011; 551-584.
13. G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim; „*Differential Scanning Calorimetry*“; New York; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2003.
14. Abd-Elghany M., Klapötke M. T., "A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic material"; Physical Sciences Reviews 3, 2018.
15. Schlick, S. Ed.; "Advanced ESR Methods in Polymer Research"; New York; Wiley-Interscience: Hoboken, 2006.
16. S. Valić, "Electron Spin Resonance in Studying Nanocomposite Rubber Materials"; Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, S. Thomas and R. Stephen Eds, John Willey and Sons, Singapore, 2010., 391-406.
17. H. Hassankhani, H. Atashi, D. Mohebbi-Kalhari, "Reducing of heat loss of rubber compound using natural zeolite filler: effect of partially substitution of fillers on compound properties"; Iran Ppolym. J., 27 (2018) 555-561.
18. S. Nie, S. Qi, M. He, and B. Li, "Synergistic effects of zeolites on a novel intumescent flame-retardant low-density polyethylene(LDPE) system"; J. Therm. Anal. Calorim., 114 (2013) 581-587.

19. "Spektroskopija NMR čvrstog stanja"; Prirodoslovno matematički fakultet Sveučilišta

u Zagrebu; dostupno na:

https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Spektroskopija_NMR_cvstog_stanja.ppt.pdf.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 13.03.1999. godine u Rijeci. Od 2005. do 2013. godine pohađala sam Osnovnu školu „Vazmoslav Gržalja“ u Buzetu. Po završetku osnovnoškolskog obrazovanja upisujem Srednju školu Buzet, smjer opća gimnazija. Nakon srednjoškolskog obrazovanja, 2017. godine upisujem Preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu u Rijeci. Od 2013. godine volontiram u Gradskom društvu Crvenog križa Buzet. 2019. i 2020. godine sudjelujem na Studentskom kongresu zaštite zdravlja – Sanitas kao urednica knjige sažetaka. Od ostalih vještina mogu istaknuti odlično znanje talijanskog i engleskog jezika te kreativnost, dinamičnost, upornost i dobru prilagodbu u novim ambijentima.