

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Иван М. Петронијевић

**Електричне особине композита  
изотактичког полипропилена (iPP) и  
атактичког полистирена (aPS)  
добитених третманом у растворима  
соли прелазних и алкалних метала**

Докторска дисертација

Београд, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Ivan M. Petronijević

**Electrical properties of composites  
based on isotactic polypropylene (iPP)  
and atactic polystyrene (aPS) obtained  
in solutions of alkali and transition  
metal salts**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

**Ментор:**

Др Драгана Церовић, виши научни сарадник, Висока текстилна струковна школа за дизајн технологију и менаџмент

**Чланови комисије:**

Др Драгана Церовић, виши научни сарадник, Висока текстилна струковна школа за дизајн технологију и менаџмент

Проф. др Јаблан Дојчиловић, редовни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

Проф. др Душан Поповић, ванредни професор, Физички факултет, Универзитет у Београду

**Датум одбране: 17.9.2018.**

Ова теза је урађена у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету Универзитета у Београду у оквиру пројекта ОИ 171029 под називом: „Проучавање утицаја третирања на диелектричне, оптичке и магнетне особине површина кристалних и полимерних система“ који је финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Посебну захвалност дугујем свом ментору др Драгани Церовић на добром руковођењу, корисним стручним саветима и усмеравању током израде ове тезе.

Велику захвалност дугујем професорима др Јаблану Дојчиловићу и др Душану Поповићу на прегледу и оцени ове тезе, као и на конструктивним саветима и примедбама.

Такође се захваљујем колегиници др Славици Малетић и колеги др Зорану Николићу на несебичној подршци и помоћи. Најискреније се захваљујем колеги Филипу Маринковићу на подршци и помоћи током припреме узорака и извођења експеримената.

Желео бих да се захвалим свима онима који су допринели да ова теза добије своју коначну форму: др Смиљи Марковић, научном саветнику Института техничких наука САНУ, на урађеним DSC анализама; др Биљани Дојчиновић и др Марији Пергал, вишим научним сарадницима Центара за хемију ИХТМ, на извршеним анализама узорака ICP-OES и помоћи око тумачења добијених резултата; др Душку Дудићу, вишем научном сараднику ИНН Винча, на реализованим мерењима и тумачењу резултата TOF SIMS методе, као и на стручним саветима за реализацију експерименталних поставки; др Бранислави Мисаиловић и др Адријани Жекић, ванредном професору Физичког факултета, на анализи узорака методом СЕМ; др Владимиру Павловићу, редовном професору Пољопривредног факултета, на анализи узорака методом ТЕМ.

Највећу захвалност дугујем својој породици, супрузи Наташи, ћерки Анђи и сину Кости на разумевању и подршци, али и на великој инспирацији и љубави коју ми сваки дан пружају.

# Електричне особине композита изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) добијених третманом у растворима соли прелазних и алкалних метала

## Резиме

У оквиру ове докторске дисертације је представљена нова, једноставна, економична и еколошки прихватљива метода синтезе полимерних нанокompозита. Изотактички полипропилен (iPP) и атактички полистирен (aPS) су независно потапани у три засићена водена раствора соли алкалних метала (LiCl, NaCl, и KCl) и три засићена водена раствора соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) на две температуре (23 °C и 90 °C) и на различитим DC електричним потенцијалима (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље). Присуство и концентрације метала у полимерним матрицама одређени су ICP-OES. Добијене концентрације се крећу у опсегу од  $1,82 \cdot 10^{-9}$  mol/cm<sup>3</sup> до  $1,17 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. Методом TOF-SIMS констатоване су одговарајућа дистрибуција и дисперзија, а помоћу TEM-а уочене су наночестице димензија од 3 nm до 20 nm, сферног облика са морфологијом језгро-омотач. Компаративна анализа указала је на повезаност између вредности  $\epsilon'$  и концентрација алкалних и прелазних метала у узорцима нанокompозита. Показано је да узорци са највећом концентрацијом метала имају и највише вредности  $\epsilon'$  док узорци са најнижим концентрацијама имају најниже вредности  $\epsilon'$ . Поређене су температурно фреквентне зависности  $\epsilon'$  и  $\tan \delta$  нетретираних и третираних узорка и констатовано је да су вредности  $\epsilon'$  у целом температурно фреквентном опсегу више за нанокompозите, док су вредности  $\tan \delta$  више за нетретирани полимере. На основу струјно напонске карактеристике је закључено да припремљени нанокompозити показују веће вредности густине електричне струје. Новом мерном експерименталном методом уведени су параметри осетљивији на промене у електричним особинама полимерних материјала него параметри  $\epsilon'$  и  $\tan \delta$ . Ова метода омогућава детектовање малих промена у диелектричним особинама полимера, нанокompозита полимера, као и код других материјала.

**Кључне речи:** електричне особине, диелектрична спектроскопија, полимерни  
нанокомпозити

**Научна област:** Физика

**Ужа научна област:** Физика кондензоване материје и статистичка физика

**УДК број:** 530.1:538.91(043.3)

# **Electrical properties of composites based on isotactic polypropylene (iPP) and atactic polystyrene (aPS) obtained in solutions of alkali and transition metal salts**

## **Abstract**

In this dissertation, a new, simple, economical and environmentally friendly method for the synthesis of polymer nanocomposites has been presented. Isotactic polypropylene (iPP) and atactic polystyrene (aPS) were separately immersed in three saturated water solutions of alkali metal salts (LiCl, NaCl, and KCl) and three saturated water solutions of transition metals salts (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) at two temperatures (23°C and 90°C) and three DC electrical potentials (+4 kV, -4 kV and ground potential). The presence and quantification of metals in the polymer matrices were carried out by ICP-OES. The obtained concentration values were from  $1,82 \cdot 10^{-9}$  mol/cm<sup>3</sup> to  $1,17 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>. By the TOF-SIMS method, an appropriate distribution and dispersion were established. By the TEM method, spherical nanoparticles with core-shell morphology with dimensions from 3 nm to 20 nm in diameter have been determined. A comparative analysis showed the connection between values of  $\epsilon'$  and concentration of metals in the nanocomposite samples. It has been shown that samples with the highest concentrations of metal have the highest values of  $\epsilon'$ , while the samples with the lowest concentrations have the lowest values of  $\epsilon'$ . Temperature frequency dependence analysis of  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$  of untreated and treated samples was conducted and it was found that the values of  $\epsilon'$  in whole temperature frequency range are higher for nanocomposites, while  $\tan \delta$  are higher for untreated polymers. Based on the current-voltage characteristics, it was concluded that the prepared nanocomposites show higher values of the electrical current density. The new measurement experimental method introduced parameters more sensitive to changes in the electrical properties than  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$ . This method allows detection of small changes in the dielectric properties of the polymer, polymer nanocomposites, and other materials.

**Key words:** electric properties, dielectric spectroscopy, polymer nanocomposites

**Scientific field:** Physics

**Research area:** Condensed matter physics and statistical physics

**UDK number:** 530.1:538.91(043.3)

## Садржај

<b>1. Увод</b>	1
<b>2. Полимери</b>	4
2.1. Структура и физичке особине изотактичког полипропилена (iPP)	7
2.2. Структура и физичке особине атактичког полистирена (aPS)	10
<b>3. Полимерни нанокompозити</b>	10
3.1. Методе добијања нанокompозита полимера	11
3.2. Дифузија кроз полимер	16
3.3. Особине нанокompозита полимера	18
<b>4. Електричне особине полимера и полимерних нанокompозита</b>	22
4.1. Електрична (DC) проводност	22
4.2. Диелектричне особине	23
<b>5. Експерименталне технике и методе</b>	33
5.1. Припрема плочица и фолија iPP и aPS	33
5.2. Третман добијања композита у растворима соли прелазних и алкалних метала	34
5.3. Опис експерименталних уређаја	37
5.3.1. Индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES)	37
5.3.2. Спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета (TOF SIMS)	39
5.3.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)	41
5.3.4. Трансмисиона електронска микроскопија (TEM)	41
5.3.5. Диелектрична спектроскопија (DS) при константној собној температури	42
5.3.6. Диелектрична спектроскопија (DS) у режиму промене температуре	43
5.3.7. Струјно-напонска карактеристика	49
5.3.8. Метода поређења одзива добијених применом синусног и троугластог сигнала на полимере и композите полимера	50
<b>6. Резултати и дискусија</b>	53
6.1. Одређивање концентрација алкалних и прелазних метала у композитима iPP и aPS ICP-OES	53
6.2. Јонско мапирање попречног пресека нанокompозита TOF SIMS	63
6.3. Морфолошка карактеризација нанокompозита - SEM	70
6.4. Морфолошка карактеризација нанокompозита - TEM	72
6.5. Анализа диелектричне пропустљивости при собној температури	78
6.6. Температурно фреквентна зависност $\epsilon'$ и $\text{tg}\delta$	88
6.7. Струјно-напонска карактеристика	95
6.8. Поређење одзива добијених применом синусног и троугластог сигнала на полимере и композите полимера	99
<b>7. Закључак</b>	109
<b>8. Литература</b>	113
Биографија аутора	117
Списак публикација	118



## 1. Увод

Полимерни наноконтрозити са металним наночестицама се интензивно истражују због њихове потенцијалне могућности да обезбеде функционалне материјале са особинама погодним за различите примене. Најчешће је та примена актуелна код LE диода, фотонапонских ћелија, литијум јонских батерија, сензора и другог. Додавање наночестица алкалних метала у полимерну матрицу, нарочито литијума, као носиоца наелектрисања је веома актуелна у области добијања уређаја за складиштење енергије (нпр. литијум-полимер батерије). Процедуре добијања наноконтрозита са унапред задатим особинама су веома сложене и захтевне. Особине добијених наноконтрозита су условљене особинама пуниоца, дистрибуцијом пуниоца и интеракцијом пуниоца са полимерном матрицом. Велики изазов у процесирању полимерних контрозита је постизање одговарајуће дисперзије и дистрибуције честица пуниоца у полимерној матрици. У циљу да се то постигне развијен је велики број метода за добијање полимерних наноконтрозита са уграђеним металним наночестицама.

Дифузија металних јона из раствора соли у полимерну матрицу је сложен процес који зависи од величине и концентрације металних јона, као и слободне запремине унутар полимера и сегментне мобилности полимерних ланаца. Степен кристаличности и температура стакластог прелаза ( $T_g$ ) су најважнији параметари који утичу на дифузију пенетраната у полимер. Дифузија пенетраната у слободну запремину полимера се повећава на температури изнад  $T_g$ , када долази до омекшавања аморфне фазе услед чега ланци полимера имају већу мобилност.

Електрична мерења имају важну улогу у карактеризацији материјала. Посебно је актуелна диелектрична спектроскопија као неинванзивна, осетљива и поуздана експериментална метода. Фреквентна зависност диелектричне пропустљивости ( $\epsilon'$ ) је важна јер је кључан параметар који утиче на оперативну брзину неких интегрисаних кола која раде на различитим фреквенцијама. Семикристални изотактички полипропилен (iPP) и аморфни атактички полистирен (aPS) су препознати као погодне матрице за проучавање промена вредности  $\epsilon'$  узрокованих различитим концентрацијама пуниоца.

Основна идеја ове докторске дисертације је да се развије и испита нова релативно једноставна и еколошки прихватљива метода за синтезу полимерних нанокомпозита са одговарајућим диелектричним особинама. Поступак синтезе узорака је базиран на увођењу дисосованих јона у полимерне матрице iPP и aPS коришћењем три засићена водена раствора соли алкалних метала (LiCl, NaCl и KCl) и три засићена водена раствора соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>) на константним температурама и при три различита DC електрична потенцијала.

За карактеризацију добијених нанокомпозита коришћене су следеће експерименталне методе:

1) Индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) којом је одређено присуство и концентрација алкалних и прелазних метала у нанокомпозитима који су добијени различитим параметрима третмана (температура, потенцијал и раствор соли). Анализиран је утицај примењене температуре и примењеног потенцијала на добијене вредности концентрација метала у узорцима.

2) Спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета (TOF-SIMS) којом су добијене слике и профили одброја јона угљоводоника и јона метала. Мапирањем позитивних секундарних јона на попречном пресеку узорака добијена је информација о дистрибуцији и дисперзији металних честица калијума и гвожђа у запремини полимера. Анализом попречног пресека узорака и профила одброја детектованих јона дошло се до закључка да примењена температура и потенцијал током синтезе узорака у засићеним воденим растворима KCl и FeCl<sub>2</sub> утичу на дистрибуцију и дисперзију калијума и гвожђа у полимерним матрицама iPP и aPS.

3) Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) којом су добијени микрографски снимци који су дали увид о утицају поступка изливања плочица, поступака припреме плочица за третман као и третмана на полимерне матрице.

4) Трансмисиона електронска микроскопија (TEM) којом су анализирани морфолошке особине припремљених нанокомпозита. Приказани су микрографски снимци три нанокомпозита (iPP/Fe, aPS/Fe и aPS/Na) који су добијени при третману у одговарајућим воденим растворима соли на температури

90 °C и позитивном потенцијалу (+4 kV). Дефинисани су величина, облик, архитектура и дистрибуција честица у ова три нанокompозита.

5) Диелектрична спектроскопија је рађена на собној температури у широком фреквентном опсегу од 20 Hz до 9 MHz. Анализиран је утицај различитих параметара третмана на релативну диелектричну пропустљивост ( $\epsilon'$ ) и одређени су параметри третмана којима се добијају нанокompозити са повећаним вредностима  $\epsilon'$ . Такође је установљено који третман доводи до највише концентрације металних честица у полимерним матрицама. За најповољнији третман је успостављена корелација између концентрација металних честица и вредности  $\epsilon'$ . Приказане су разлике релативне диелектричне пропустљивости ( $\Delta\epsilon'$ ) на фреквенцији од 2 kHz за две температуре (23 °C и 90 °C) при истим примењеним потенцијалима, на основу којих је сагледан утицај температуре и потенцијала при синтези на повишење вредности  $\epsilon'$ .

6) Температурно фреквентне зависности диелектричних параметара релативне диелектричне пропустљивости ( $\epsilon'$ ) и тангенса диелектричних губитака ( $\tan \delta$ ) су снимљене у широком опсегу температура (150 K – 400 K) и фреквенција (20 Hz – 4,177 MHz). Анализирани су трендови и вредности диелектричних параметара као и релаксациони процеси у iPP-у и aPS-у, а затим су упоређени са вредностима диелектричних параметара и релаксационим процесима у нанокompозитима.

7) Одређивање струјно-напонских карактеристика нанокompозита (iPP/Na, iPP/Fe, aPS/Na и aPS/Fe) и полимера (iPP и aPS). Поређењем вредности густине електричне струје при одређеним вредностима јачине електричног поља, утврђено је који нанокompозити бележе већи раст густине струје у поређењу са нетретитаним полимерима.

8) Приказана је нова експериментална мерна метода која је заснована на поређењу одзива добијених синусном и троугластом побудом на полимере и композите полимера.

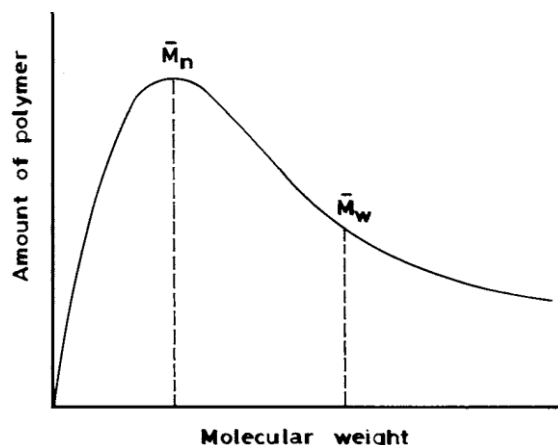
## 2. Полимери

Полимери се састоје од дуголанчаних макромолекула који су изграђени од великог броја молекуларних јединица (мономера) које су међусобно повезане хемијским везама. Уколико је макромолекул изграђен од два типа мономера такав материјал називамо кополимер, док макромолекул изграђен од једног типа мономера називамо хомополимер.

Степен полимеризације ( $n$ ) и молекулска маса ланца полимера ( $M$ ) су главне карактеристике које описују макромолекул [1]. Степен полимеризације одређује број мономера у ланцу полимера, може да буде од неколико десетина преко неколико хиљада па све до неколико милиона. Одређен је односом молекулске масе полимера ( $M$ ) и молекулске масе мономера ( $M_0$ ):

$$n = \frac{M}{M_0}$$

Током полимеризације дужина полимерног ланца је одређена насумичним догађајима што за последицу има да узорак полимера садржи мешавину молекула различитих дужина. Синтетички полимери су полидисперзни системи састављени од великог броја мономера различитих молекулских маса па се карактеришу преко два статистичка параметра: средње молекулске масе и расподеле молекулских маса. Дистрибуција молекулских маса је приказана на слици 1 [2].

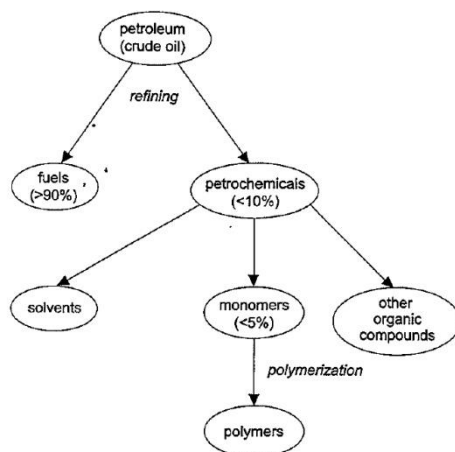


Слика 1. Дистрибуција молекулске масе, преузето од [2]

Средња бројна молекулска маса ( $\bar{M}_n$ ), представља аритметичку масу свих присутних молекула. Средња молекулска маса зависи од методе одређивања.

Средња масена молекулска маса ( $\overline{M}_w$ ) дефинише се као допринос у маси сваког појединог сегмента у полимеру. Код синтетичких полимера однос ове две масе ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 1$ ) је мера полидисперзивности, а често се назива и индекс хетерогености. Што је тај однос већи дистрибуција молекулске масе је шира. За идеалне полимере, као што су протеини, овај однос има јединичну вредност. Расподеле за које је  $1 < \overline{M}_w/\overline{M}_n < 2$  сматрају се уским, а вредност  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2$  одговара нормалној статистичкој расподели молекулских маса. Овај однос може међутим да буде 20, па и више до 50 [3].

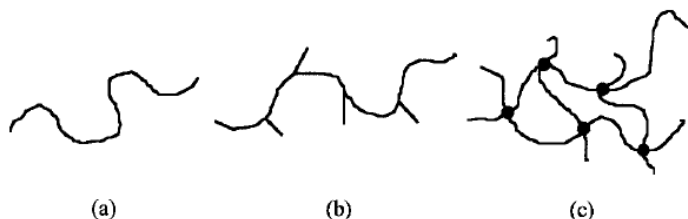
Полимери се могу класификовати на много различитих начина [1,2,4-8]. Најочигледнија класификација полимера је базирана на основу порекла полимера на *природне* и *синтетичке*. Око 5% производње сирове нафте се преради у мономере од којих се полимеризацијом добијају синтетички полимери.



Слика 2. Пут добијања синтетичких полимера из сирове нафте, преузето од [8]

Друге класификације полимера су изведене на основу структуре полимера, механизма реакције полимеризације, техника припреме или термичких особина.

Према молекуларној структури полимере можемо поделити на: *линеарне*, *разгранате* и *умрежене* (слика 3.).



Слика 3. Шематски приказ: а) линеарног, б) разгранатог и с) умреженог полимера, преузето од [4]

Полимери се синтетизују поступцима полимеризације и поликондезације. Да би се полимер формирао мономери морају имати функционалне групе (двогубе или трогубе везе). Двогубе везе имају функционалност 2, а трогубе имају функционалност 4. Минималан услов за формирање је бифункционалност што је случај код линеарних полимера (слика 3а). Код линеарних полимера структурне јединице су повезане јаким ковалентним везама док су ланци међусобно повезани слабим Van der Waals – овим везама. Загревањем полимера прво долази до његовог омекшавања услед насумичног померања молекула, слабљења Van der Waals-ових међумолекулских веза, затим молекули почињу слободно да се крећу и полимер се топи. Ово објашњава термопластичну природу полимера са линеарном структуром макромолекула. Да би се формирао разгранати полимер (слика 3б), мономер мора да има функционалност већу од 2. Код ових полимера постоји главни ланац макромолекула из кога насумично произилазе гране. Када долази до полимеризације мултифункционалног мономера, полимер се развија од скупа линеарних ланаца према скупу разгранатих ланаца што на крају формира умрежени полимер [7]. Умрежени полимери (слика 3с) граде тродимензионалну мрежу, која се састоји од макромолекулских ланаца повезаних међусобно или непосредно, помоћу попречних хемијских веза или помоћу мостова који се састоје од појединачних атома или група атома [9].

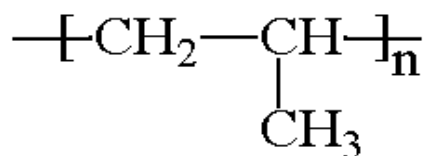
Уколико узмемо у обзир механизам реакције полимеризације, полимере можемо поделити на полимере са *степенастом реакцијом* и полимере са *ланчаном реакцијом* полимеризације.

Класификација полимера на основу термичких особина се своди на поделу полимера на: *термопластике*, *еластомере (гуме)* и *термоочвршћавајуће*. Загревањем термопластика долази до омекшавања, а даљим загревањем и до топљења када се могу обликовати. Након хлађења задржавају облик. Поступак обликовања је могуће извести више пута. Испод температуре стакластог прелаза могу да формирају „стакло“ или могу да кристалишу. Еластомери су благо умрежени полимери и растегљиви су до великих размера. Када су нерастегнути имају насумично намотане ланце, а када се растежу долази до растезања ланаца. Приликом хлађења постају стакласти или делом кристалишу.

Термоочвршћавајући полимери су јако умрежени полимери који имају густу тродимензионалну мрежу. Физички су крути и не могу да се топе већ се распадају уколико је температура довољно висока.

## 2.1. Структура и физичке особине изотактичког полипропилена (iPP)

Изотактички полипропилен је синтетички полимер из групе полиолефина ( $C_nH_{2n}$ ), који се добија Ziegler-Natta полимеризацијом мономерних јединица пропилена  $C_3H_6$ . Спада у групу термопластика што значи да приликом његовог загревања долази до омекшавања и даљим загревањем до топљења што омогућава његово обликовање више пута. Структурна формула полипропилена је приказана на слици 4.



Слика 4. Структурна формула полипропилена

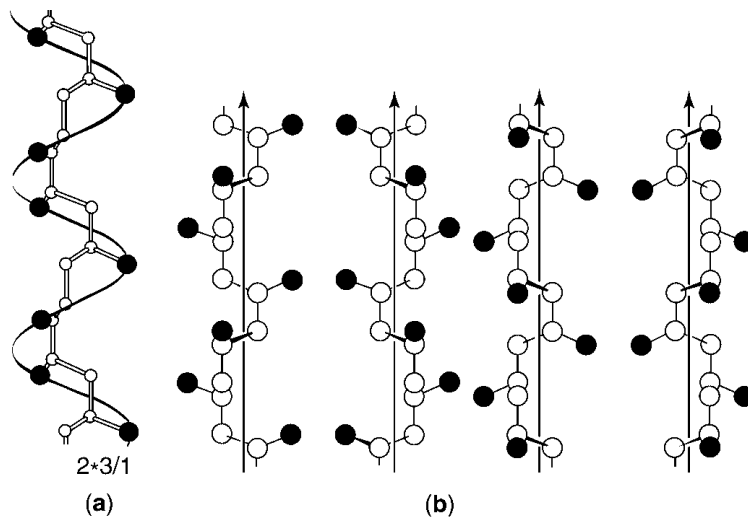
Структура макромолекула изотактичког полипропилена је линерана са бочним метил групама које се налазе са исте стране равни угљеничног ланца макромолекула. Стереорегуларност код линеарних полимера условљава њихову кристализацију од 30% до 70% (семикристални полимери) [10]. Изотактички полипропилен се састоји од полиморфне кристалне фазе и две аморфне фазе [11-13].

Температура стакластог прелаза изотактичког полипропилена је око  $0^\circ\text{C}$ , а температура топљења на око  $170^\circ\text{C}$ . Релативна молекулска маса се креће у опсегу вредности од  $100000 \text{ g/mol}$  до  $600000 \text{ g/mol}$ . Густина је од  $0,90 \text{ g/cm}^3$  до  $0,91 \text{ g/cm}^3$ . Хемијски је веома отпоран, али је подложен оксидационој деградацији при различитим зрачењима и при високим температурама. Слабо апсорбује воду ( $< 0,01\%$  на 24 часа) па је хидрофобан.

Постоје три нивоа уређености:

а) Молекуларни ниво уређености

Конформација макромолекула изотактичког полипропилена је трострука хеликоида која може бити лева или десна у зависности од положаја  $\text{CH}_3$  у односу на главни ланац макромолекула (слика 5). Најчешћа кристална структура је  $\alpha$  (моноклинична), али и постоје  $\beta$  (хексагонална) и  $\gamma$  (орторомбична) до којих долази при посебним условима кристализације, као и једна мезоморфна  $\delta$  (смектичка) фаза.



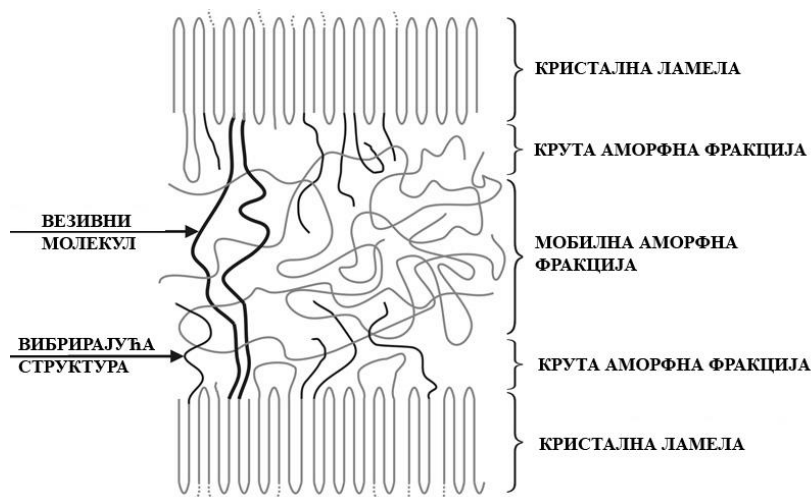
Слика 5. а) Хеликоида  $3_1$ ; б) Серија  $3_1$  хеликоидних конформација изотактичког полипропилена са пројекцијама у односу на осу хеликоиде (десна горе, лева горе, десна доле, лева доле), црни кругови представљају  $\text{CH}_3$ , преузето од [14]

Две аморфне фракције су: крута аморфна фракција која се састоји од некрystalног аморфног дела ограниченог кристалним областима и мобилна аморфна фракција локализована у наслагама ламела. Мобилност макромолекула у полимеру је морфолошки зависна [13].

#### б) Надмолекуларни ниво уређености

Уређене ламеле се састоје од испресавијаних и правилно спакованих макромолекула који формирају кристалне домене који су окружени насумично заплетеним полимерним намотајима аморфних области. Макромолекули могу да учествују у образовању различитих ламела, при чему неки неупаковани делови остају у аморфним областима. Такође постоје и лабаве вибрирајуће структуре које потичу из кристалне фазе и досежу у аморфну фракцију [15].

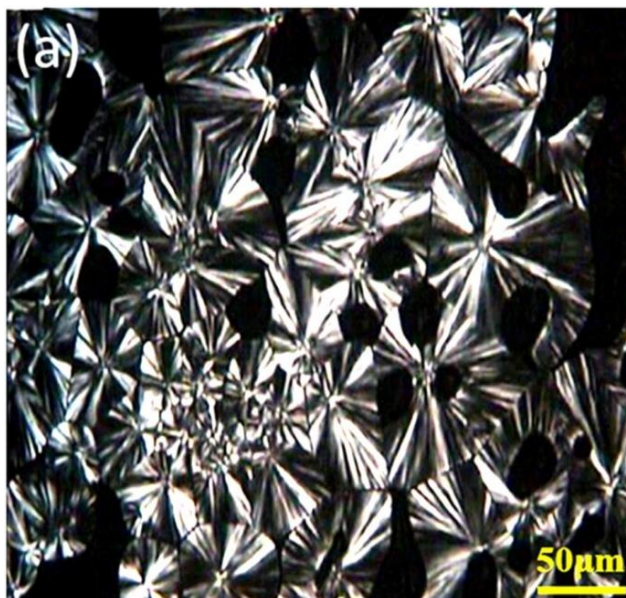




Слика 6. Надмолекулска структура семикристалног полимера са блиско повезаним кристалним и аморфним фракцијама, преузето и приређено од [16]

### в) Супермолекуларни ниво уређености

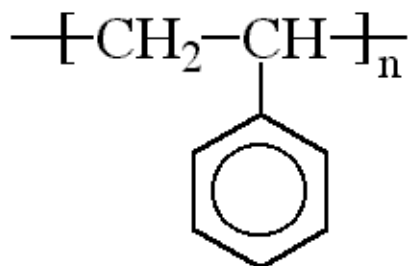
Супермолекуларни ниво уређености настаје удруживањем већег броја ламела када долази до формирања сферолита (слика 7.) који могу бити  $\alpha$  - моноклинични и  $\beta$  - хексагонални.



Слика 7. Сферолити изотактичког полипропилена  $\alpha$  - типа, преузето од [17]

## 2.2. Структура и физичке особине атактичког полистирена (aPS)

Атактички полистирен се добија винил полимеризацијом слободног радикала мономера стирена  $C_8H_8$ . Овај тип полимеризације може да произведе само атактичке полимере. Атактички полистирен је јако тврда и крта термопластика и у потпуности је аморфна (0% кристаличност) и уопште не кристалише. Атактичност представља насумичан распоред бочних група око полимерног ланца. Полистирен се састоји од линеарног угљоводоничног ланца ланца са пентилном групом закаченом за сваки други угљеников атом. Структурна формула полистирена је приказана на слици 8.



Слика 8. Структурна формула полистирена

Атактички полистирен је слабо отпоран на хидрокарбонске раствараче, као и на UV зрачење и кисеоник. Тачка топљења је на око  $220^{\circ}C$ , а температура стакластог прелаза је око  $90^{\circ}C$ . Густина атактичког полистирена се креће од  $1,04 \text{ g/cm}^3$  до  $1,065 \text{ g/cm}^3$ . Релативна молекулска маса је у опсегу од  $200000 \text{ g/mol}$  до  $300000 \text{ g/mol}$ . Упијање воде је од 0,03 до 0,05% на 24 часа па спада у хидрофобне полимере. Оптички је прозиран и има високу транспаренцију.

## 3. Полимерни нанокомпозити

Област нанотехнологије је недавно постала једна од најпознатијих области истраживања и иновација [18]. Развијен је велики број метода за добијање полимених нанокомпозита. Полимерни нанокомпозити су материјали базирани на полимерним матрицама и нанопуниоцима различитих облика и величина (1 - 100 nm), органског и неорганског порекла. Увођењем пуниоца долази до

побољшања неких особина материјала, али са друге стране неке особине се могу погоршати [19], па је због тога битно пажљиво планирати припрему нанокompозита. Избор методе за добијање композита зависи од природе полимера и пуниоца и у складу са тим утиче на особине композита. Да би се побољшала структура композита чест је случај да се методе комбинују [20].

Постоји велики број метода за добијање полимерних нанокompозита са уграђеним металним наночестицама [21-23]. Полимерни нанокompозити са уграђеним металним наночестицама се интензивно истражују као функционални материјали са одговарајућим особинама за различите примене. Имају широк опсег могућих примена као што су LE диоде [24], фотонапонске ћелије [25], литијум јонске батерије [26], сензори [27] и др.

Припрема и проучавање полимерних матрица са алкалним металима као пуниоцима је нарочито актуелна у области уређаја за складиштење енергије (нпр. литијум полимер батерије).

### **3.1. Методе добијења нанокompозита полимера**

Процедуре добијања нанокompозита са унапред жељеним особинама су веома сложене и захтевне. Особине нанокompозита су условљене особинама пуниоца, дистрибуцијом пуниоца, као и интеракцијом пуниоца са полимерном матрицом. Велики изазов у процесирању полимерних композита је постизање задовољавајуће хомогености и изотропности наночестица пуниоца у полимерној матрици.

У основи све методе се могу сврстати у *in situ* и *ex situ* методе [22]. У *in situ* методама, наночестице се генеришу редукцијом и декомпозицијом одговарајућег металног прекурсора унутар полимерне матрице. У *ex situ* методама синтезе, наночестице се одвојено производе хемијским методама и потом се мешају у полимерну матрицу. Поред две поменуте методе постоје још две значајне методе које треба посебно нагласити, а то су: метода интеркалације растопа (*Melt intercalation*) и метода *Sol-gel*.

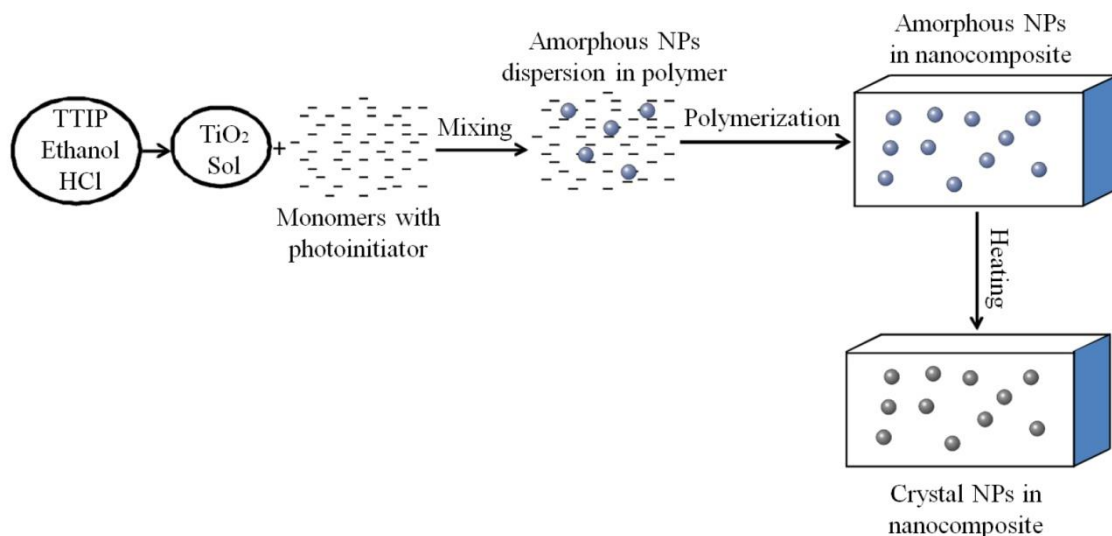
Други начин поделе је према приступу на методе „одоздо на горе“ и „одозго на доле“. Методама „одоздо на горе“ наночестице метала се добијају

редукцијом одговарајућих јона или метал полимер комплекса и накнадном нуклеацијом и растом до жељених димензија. Методама типа „одозго на доле“ наноструктуре се добијају депозицијом атома или јона избачених из поликристалних површина метала под утицајем температуре, убрзаних јона или електромагнетног зрачења на супстрате од полимера [28].

### **Метода *in situ* полимеризације**

Код ове методе долази до бубрења наночестица које се налазе у раствору мономера који због своје мале молекулске масе могу лако да пролазе између слојева наночестица изазивајући бубрење истих. Полимеризација може да се покрене на више начина и то: зрачењем, загревањем или органским покретачем. Мономери затим полимеризују између међуслојева формирајући уметнути или слојевити нанокомпозит.

Пример *in situ* методе приказан је на слици 9. За припрему нанокомпозита *in situ* методом прво су синтетисане наночестице  $\text{TiO}_2$  користећи титанијум (IV) изопропоксида (ТТИР) хидролизом у води које су формиране декомпозицијом етанола. Хлороводонична киселина (HCl) је искоришћена као катализатор за хидролизу алкоксида. Раствор се налази у ултразвучној кади. Процес је настављен у виду sol-gel сушења на собној температури да би се добиле  $\text{TiO}_2$  наночестице.  $\text{TiO}_2$  је припремљен хидролизом ТТИР и кондензацијом титанијум хидроксида. Потом је припремљен фотосензитивни нанокомпозит додавањем  $\text{TiO}_2$  раствора у полимерни хибрид са фотопокретачем. Полимеризација је извршена ласером ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ ). Наночестице  $\text{TiO}_2$  у раствору су лако дисперговане у полимер и инкорпориране у полимерну матрицу магнетном мешалицом на  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  ради испаравања остатка растварача [29].



Слика 9. Блок шема *in situ* синтезе наночестица у матрицу полимера, презето од [29]

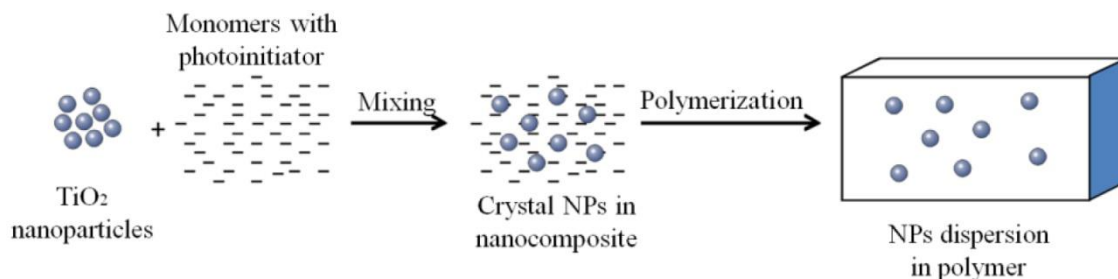
### Принципи *ex situ* методе

*Ex situ* метода подразумева директно мешање полимерне матрице и нанопуниоца. Представља „одозго на доле“ приступ. Постоје два начина добијања из раствора или из растопа. Током мешања долази до разбијања агрегата наночестица.

Код методе добијања нанокompозита из раствора наночестице су дисперговане у раствору, а полимер је такође растворен. Наночестице у раствору су дисперговане уз помоћ ултразвука или магнетне мешалице. Процес мешања наночестица и раствореног полимера је интензиван што поспешује деагрегацију и дисперзију. Нанокompозит се добија процесом изливања и испаравањем раствора или методом коагулације раствора. Метода добијања нанокompозита из растопа се заснива на загревању полимера на температуру изнад температуре стакластог прелаза када се додаје нанопуниоц. Током мешања јавља се вискозни отпор који узрокује смицање које кида агрегате нанопуниоца што доводи до униформне и хомогене дисперзије нанопуниоца у полимерној матрици.

*Ex situ* начин добијања нанокompозита је широко распрострањен у индустрији, и прикладнији него *in situ* метода. Тако добијени нанокompозити се даље могу изливати, бризгати и компресионо изливати. На слици 10, приказана је шема за припрему нанокompозита *ex situ* методом за коју су коришћене

комерцијале наночестице  $\text{TiO}_2$  дијаметра 20 nm. Честице су директно убачене у полимер за добијање нанокомпозита а полимеризација је извршена ласером [29].

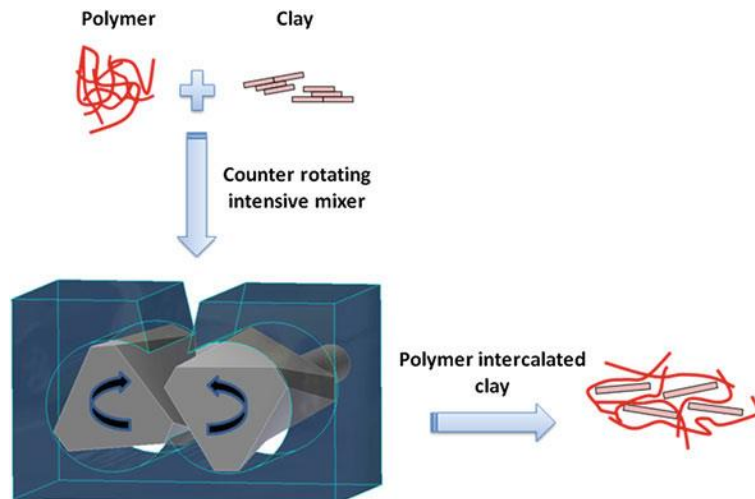


Слика 10. Блок шема *ex situ* за припрему нанокомпозита, преузето од [29]

### Метода интеркалације растопа (*Melt intercalation*)

За синтезу нанокомпозита базираних на термопластикама ова метода представља стандардни приступ. Полимерна матрица се прекаљује на високим температурама затим се додаје пуниоц, а потом се меша ради постизања равномерне дистрибуције честица пуниоца. Ова метода је еколошка јер се не употребљава растварач. Применљива је у индустрији. Мана ове методе је примена високе температуре која може да оштети површинску модификацију пуниоца, али такође и да изазове деградацију полимера. Из ових разлога веома је важно оптимизовати процес припреме нанокомпозита у циљу добијања добре дисперзије. Такође компатибилност полимера и пуниоца као и врста модификације на пуниоцима играју важну улогу у добијању добре дисперзије.

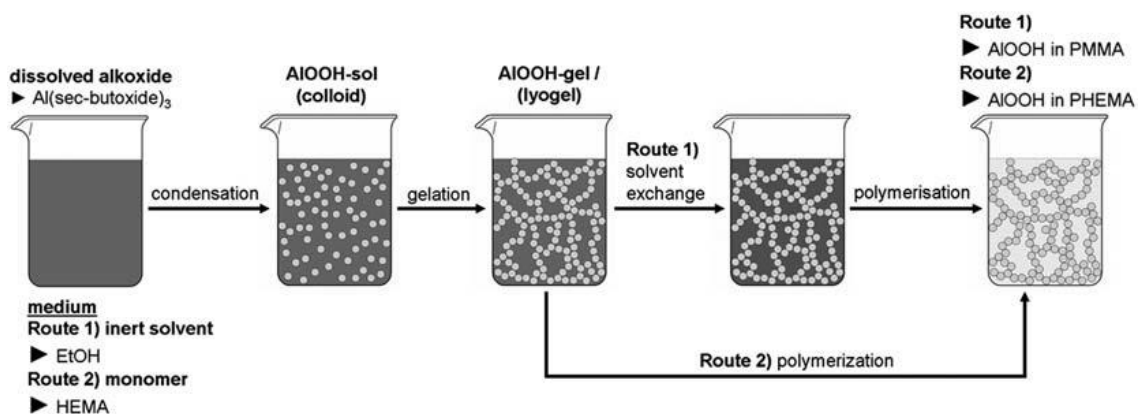
На слици 11. је шематски приказан пример мешања полимера и глине употребом мешалице са две лопатице које ротирају у супротним смеровима. Комора за мешање је термостатски спрегнута са грејачима који одржавају потребну температуру. Током мешања полимер је растопљен и долази до интеркалације и ексфолијације честица глине смицањем [30].



Слика 11. Блок шема интеркалационе методе, преузето од [30]

## Метода *Sol-gel*

Добијање нанокompозита на овај начин представља приступ „одоздо на горе“. Метода је добила назив по два повезана корака *sol-gel*. Колоидна суспензија чврстих наночестица у раствору мономера представља *sol*, док је *gel* тродимензионална мрежа међусобно повезаних фаза коју формирају честице полимеризационом реакцијом. Полимер служи као агенс за нуклеацију и производи раст слојевитих кристала. Како кристал расте полимер улази између слојева и на тај начин се формира нанокompозит.



Слика 12. Блок шема добијања нанокompозита *sol-gel* методом, преузето од [31]

На слици 12 је приказано добијање нанокompозита базираног на поли(метил метакрилату) (PMMA) и поли(хидроксиетил метакрилату) (PHEMA) који су напуњени са наночестичним мрежама алуминијум оксид хидроксида AlOOH [31].

### 3.2. Дифузија кроз полимер

Дифузија кроз полимер је сложен процес који зависи од концентрације пенетраната и степена апсорпције полимера [58]. Показано је да дифузиони коефицијент расте са температуром и опада са величином пенетраната. Величина и облик пенетраната утичу на брзину транспорта кроз матрицу полимера [32,33]. Природа полимера такође утиче на транспортно понашање пенетраната. Транспортне особине зависе од слободне запремине у полимеру и од сегментне мобилности ланаца полимера. Сегментна мобилност полимерних ланаца зависи од густине паковања ланаца, степена умрежености, степена кристаличности и природе субституената (атома или група атома). Температура стакластог прелаза полимера има велики утицај на транспортне особине. Полимери са ниском температуром стакластог прелаза имају већу сегментну мобилност и имају већу дифузивност [34]. Дебљина филма је такође значајан параметар који утиче на кинетику дифузије [35].

Промена дифузивности са температуром дата је Arrhenius-овом релацијом:

$$D = D_0(e^{-E_D/RT})$$

где је  $E_D$  активациона енергија дифузије,  $D_0$  предекспоненцијални фактор,  $T$  температура и  $R$  универзална гасна константа.

Када се полимер нађе у раствору електролита, према неким ауторима у полимер дифундују хидрирани или нехидрирани јони, док по неким ауторима у полимер дифундују молекули без хидрираних љуски [36].

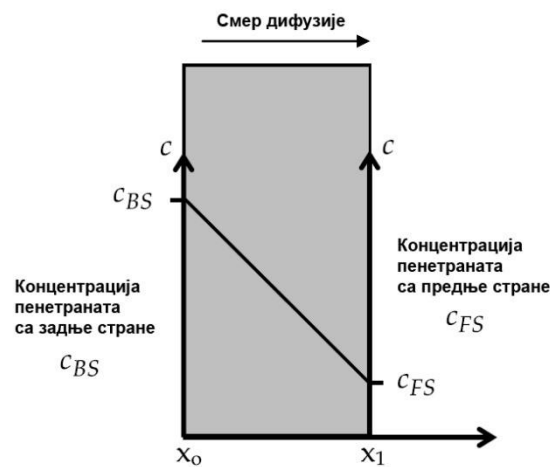
Дифузија је процес у коме пенетрант иде из једног дела система у други као резултат насумичног молекуларног кретања. Већина теорија дифузије се базирају на градијенту концентрације као покретачу дифузије [37]. За објашњавање дифузионих механизма најчешће се користи Фикова теорија која је први пут предложена 1855. године [38].

Први Фиков закон се дефинише као флуks ( $J$ ) који представља масу пенетраната који дифундују кроз јединицу површине у јединици времена и пропорционалан је са градијентом концентрације:



$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

где је  $D$  је дифузиони коефицијент,  $c$  концентрација,  $x$  растојање и  $\partial c/\partial x$  је градијент концентрације дуж осе  $x$ . Знак минус означава да се честице пенетраната крећу од веће ка мањој концентрацији. Први Фиков закон је применљив у случају стационарне дифузије где се концентрација не мења са временом. Шематска слика профила концентрација пенетраната између две границе је приказана на слици 13.

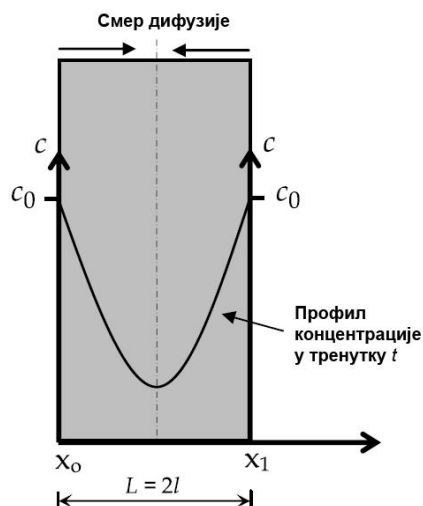


Слика 13. Профил концентрације у стационарном случају, преузето и приређено од [35]

У случају нестационарне дифузије односно приликом акумулације пенетраната у једном делу система примењује се Други Фиков закон [39,40]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right]$$

ова једначина важи у случају промене концентрације пенетраната у одређеном делу система у зависности од времена ( $t$ ), за једнодимензионалну дифузију (у правцу  $x$ -осе). Профил концентрације у случају нестационарне дифузије је приказан на слици 14 где је  $2l$  растојање између две површине полимера уроњеног у посуду са пенетрантима.



Слика 14. Профил концентрације у нестационарном случају, преузето и приређено од [35]

Уколико се узме у обзир да је филм полимера потопљен у течну фазу пенетраната према другом Фиковом закону добија се једначина доприноса масе у полимерни филм [41]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n$$

где експонент  $n$  означава врсту дифузионог механизма, а  $k$  је константа која зависи од дифузионог коефицијента и дебљине филма. Фикова дифузија (случај I) се често јавља у полимерним системима када је температура значајно изнад температуре стакластог прелаза полимера ( $T_g$ ) [35, 41]. У овом случају вредност  $n$  је  $1/2$ . Дифузија у случају II (вредност експонента  $n$  је 1) је други по важности механизам дифузије за полимере. Ово је процес померања граница и линеарне сорпционе кинетике што је супротно од Фикове дифузије. Вредност експонента  $n$  између 0,5 и 1 означава аномалну дифузију. Аномална дифузија и дифузија (случај II) је примећена код полимера чија је температура стакластог прелаза ( $T_g$ ) виша од примењене температуре.

### 3.3. Особине нанокompозита полимера

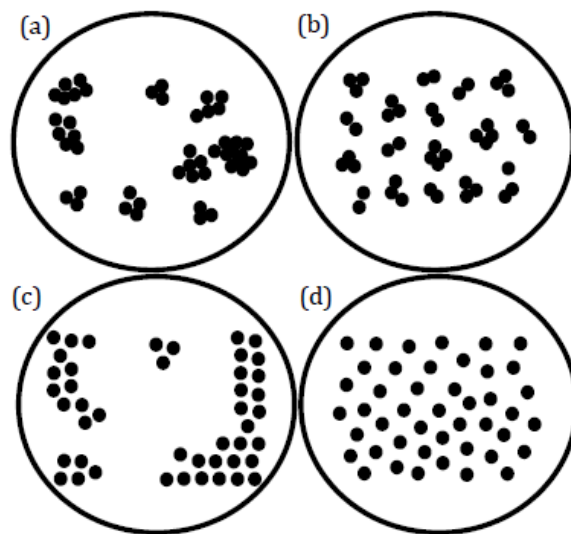
Особине полимерних нанокompозита не зависе само од особина његових конституената, тј. полимера и нанопуниоца које се налазе у њима, већ и од других фактора као што су [18]:

- 1) процес припреме нанокompозита,
- 2) врста пуниоца и његова оријентација,
- 3) степен умешаности две фазе,
- 4) врста адхезије пуниоца у контакту са матрицом,
- 5) запремински удео наночестица,
- 6) карактеристике наночестица,
- 7) природе унутрашње фазе развијене у контакту са матрицом,
- 8) величина и облик нанопуниоца,
- 9) морфологија система.

Пуниоци могу бити једнодимензионални (нанотубе и влакна), дводимензионални (слојевити материјали као што је глина) или тродимензионални (честице сферног облика). Додавањем нанопуниоца долази се до побољшања особина материјала као што су: механичке особине, баријерна отпорност, отпорност на сагоревање, отпорност на хабање, магнетне, електричне и оптичке особине.

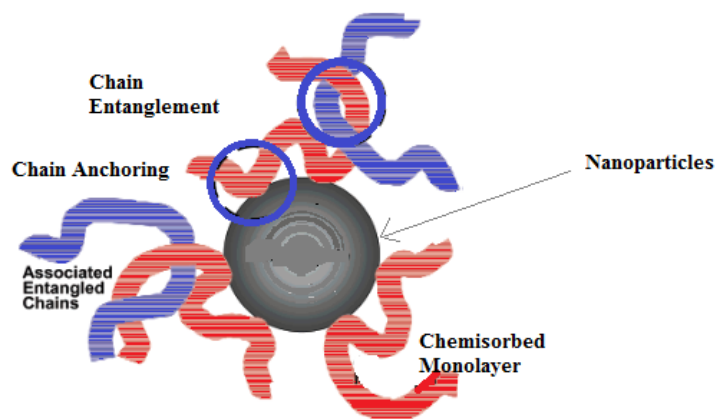
Полимерна матрица и пуниоци су везани slabим интермолекуларним силама. У случају да је пуниоц диспергован у композиту на атомском или молекуларном нивоу и хемијски везан у матрици, могу се постићи значајна механичка побољшања композита али може доћи и до испољавања нових и неочекиваних особина композита. Истраживања указују да додавање нанопуниоца доноси нове феномене који мењају особине материјала.

Добро дисперговане и дистрибуиране (слика 15) наночестице у полимерној матрици условљавају унапређене особине нанокompозита. Уколико ово није постигнуто долази до агломерације и агрегације честица које се понашају као дефекти у полимеру и ограничавају побољшање особина нанокompозита односно оне се погоршавају. Да би се постигло максимално побољшање особина наночестице треба да буду хомогено дисперговане у полимерној матрици.



Слика 15. Илустрација дистрибуције и дисперзије: а) лоша дистрибуција и дисперзија; б) добра дистрибуција, лоша дисперзија; с) лоша дистрибуција, добра дисперзија; д) добра дистрибуција и дисперзија, преузето од [42]

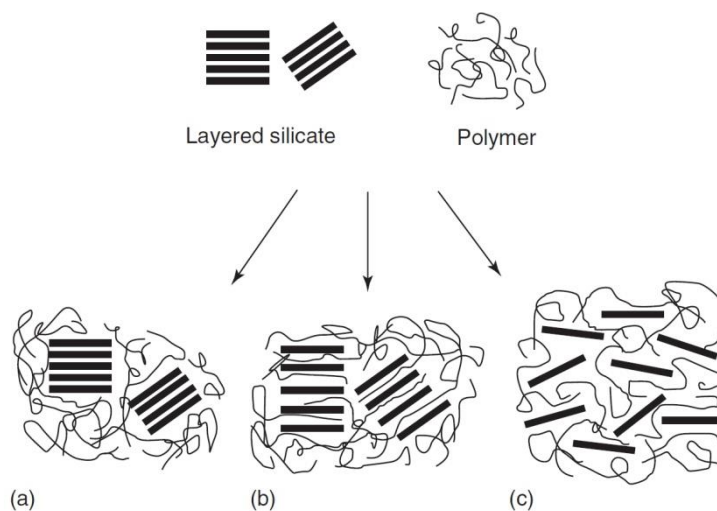
Природа контакта између полимерне матрице и пуниоца је битан фактор који утиче на особине полимерних нанокомпозита. Између полимерне матрице и нанопуниоца се формира међуфазни слој чије особине зависе преважно од површине међу њима. Међуфазни слој је изузетно важан јер се на контакту две фазе успостављају интеракције. Ако међуфазни слој има добру везу између матрице и пуниоца укупне особине нанокомпозита ће бити значајно побољшане. Интеракција између повезаних фаза зависи од односа површинске енергије пуниоца и матрице. Наночестице имају мале димензије а велику специфичну површину па је тиме укупна површина наночестица велика што условљава велику укупну међуповршину.



Слика 16. Међуфазни регион између пуниоца и полимерне матрице, преузето од [18]

Област између пуниоца и полимерне матрице се састоји од флексибилних полимерних ланаца чији су сегменти адсорбовани или неадсорбовани. Адсорбовани сегменти имају тачкасти контакт („закачени“) са површином наночестице, док неадсорбовани сегменти немају површински контакт већ имају форму „петља и репова“ и они се уплићу са суседним полимерним ланцима у близини (слика 16) [18]. Дебљина регије унутрашње фазе зависи од флексибилности, енергије адсорпције и обима уплитања полимерних ланаца. Полимер треба да има добру интеракцију са површином материјала нанопуниоца (хемијску или физичку) да би се оствариле добре особине. Јака интеракција полимерних ланаца са наночестицама ствара раван густ слој на површини наночестице док слаба интеракција резултује регионом мање густине са полимерним петљама и реповима који се протежу у матрицу полимера.

Особине нанокомпозита зависе од њихове структуре. Приликом израде полимерних композита са нанопуниоцима слојевитог или плочастог облика у зависности од врсте и структуре пуниоца, природе полимерне матрице као и услова и методе припреме могу се добити три типа структуре. На слици 17 су на примеру слојевитог силиката приказане могуће структуре и то: а) фазно одвојени (класични микрокомпозит), б) уметнути – нанокомпозит и с) лиснати нанокомпозит.



Слика 17. Шематски приказ структуре нанокомпозита на примеру слојевитог силиката, преузето од [43]

Да би се извршила карактеризација квалитета дисперзије примењују се различите методе и то: дифракција X зрацима (XRD), скенирајућа електронска

микроскопија (SEM), трансмисиона електронска микроскопија (TEM), инфрацрвена спектроскопија (IR), микроскопија на бази атомских сила (AFM). Поред ових метода постоји још велики број метода којима се могу испитивати физичке особине нанокompозита у зависности од циља њихове анализе. У овој тези од интереса су биле пре свега електричне особине добијених нанокompозита па су примењене диелектрична спектроскопија и метода за мерење статичке проводности. За нанокompозите најзаступљенија метода која се користи је трансмисиона електронска микроскопија јер се уз помоћ ње могу испитати дистрибуција величина и облик пуниоца, локална кристалинност и величина кристала [44].

#### **4. Електричне особине полимера и полимерних нанокompозита**

Електрично понашање полимерних нанокompозита се може експериментално истраживати на два начина: широкопојасном диелектричном спектроскопијом и мерењима једносмерне проводности. Електричне особине материјала се односе на одзив материјала при примењеном електричном пољу [45].

##### **4.1. Електрична (DC) проводност**

Електрична једносмерна проводност полимера са инкорпорираним наночестицама метала варира у великом опсегу проводности, од изолационих материјала до метала (од  $10^{-16}$  S/cm до  $10^5$  S/cm). За овако широк опсег вредности електричне проводности не постоји свеобухватни опис електричних транспортних процеса. Због овога су предложена три различита модела електричне проводности и то за: опсег проводности метала, перколациони опсег проводности и опсег проводности изолатора [21].

Када су концентрације пуниоца у полимерној матрици мале електрични отпор композита је скоро једнак вредности електричног отпора чистог полимера. Код ниских концентрација међусобна интеракција пуниоца је занемарљива. Проводност коју има овакав композит је резултат ограниченог кретања наелектрисања у полимеру као и тунеловања електрона кроз полимер.

Одступања у линеарности растуће струјно-напонске карактеристике је резултат покретања заробљених наелектрисања при неким вредностима електричног поља.

Растојање пуниоца се смањује даљим повећањем концентрације када долази до тунеловања електрона између проводних честица и долази до значајнијег пада електричне отпорности формирањем безконтактне мреже. Струјно-напонска карактеристика је права линија, а температурска зависност проводности се може интерпретирати Аренијусовим (*Arrhenius*) законом:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ \frac{-\Delta E}{k_B T} \right]$$

где су:  $k_B$  Болцманова константа,  $\Delta E$  енергија активације,  $\sigma_0$  константа материјала и  $T$  температура.

Уколико се настави са повећањем концентрације проводних честица долази до наглог раста електричне проводности формирањем контактне мреже пуниоца у полимеру када настаје такозвана перколација, а концентрација на којој долази до перколације се назива критична концентрација. Проводност у перколационом региону је представљена релацијом  $\sigma \propto (f - f_c)^\mu$ , где је  $f$  концентрација пуниоца,  $f_c$  критична концентрација пуниоца, а  $\mu$  представља критични експонент проводности који се креће у опсегу  $1,2 < \mu < 1,3$ . Даљим порастом концентрације, проводност такође расте све до неке вредности концентрације када вредност проводности улази у zasiћење. Наставком повећања концентрације проводних честица проводност је одређена проводношћу успостављене мреже честица. Струјно-напонска карактеристика је права линија [46].

## 4.2. Диелектричне особине

Полимерни материјали по својим електричним својствима већином спадају у диелектрике. Њихова електрична својства зависе од хемијског састава, структуре, физичког стања као и од температуре и фреквенције спољашњег поља. Диелектрична мерења могу да се изведу у два основна типа на основу контакта електрода са узорком као: површинска мерења и запреминска мерења.

Диелектрична мерења су у већини случајева заснована на запреминском типу мерења диелектричних параметара. Узорак полимера или нанокompозита полимера се смешта у запреминску (кондензаторску) ћелију која се састоји од две металне електроде које у контакту са полимером (диелектриком) формирају кондензатор.

Капацитет кондензатора је дефинисан као однос количине наелектрисања ( $Q$ ) и примењеног напона ( $U$ ) између облога кондензатора. Када је између плоча вакуум овај капацитет се изражава као  $C_0 = \frac{Q_0}{U} = \epsilon_0 \frac{S}{d}$ , док је капацитет кондензатора са диелектриком  $C = \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$ , где је  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m диелектрична пропустљивост вакуума,  $S$  - површина електрода и  $d$  - растојање између електрода. Однос ова два капацитета дефинише релативну диелектричну пропустљивост ( $\epsilon_r$ ) која представља меру поларизације диелектрика:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{Q + P}{Q}$$

где  $P$  представља поларизацију. Капацитет кондензатора са диелектриком је увек већи од капацитета празног кондензатора па увек важи  $\epsilon_r > 1$ . Како је количина наелектрисања пропорционална јачини поља имамо  $Q = \epsilon_0 E$ , па је:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi$$

где је  $\chi$  диелектрична суцептибилност. Одавде је поларизација:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi E$$

Вектор електричног помераја се дефинише као:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \text{ одавде је даље:}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}.$$



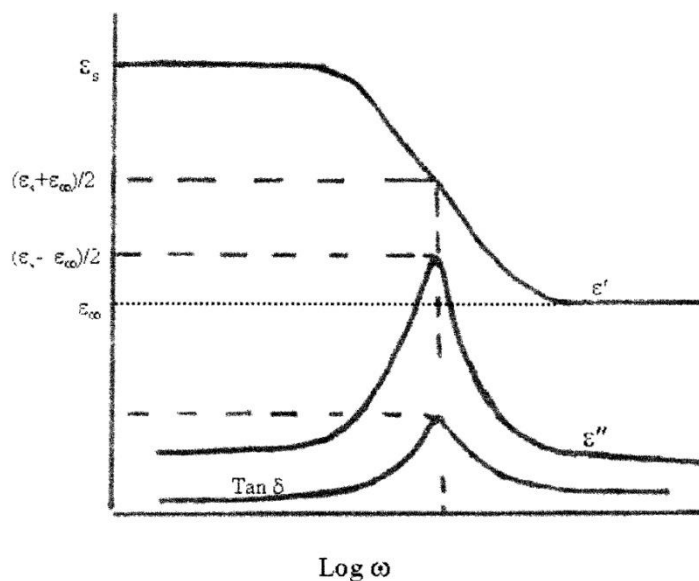
У вакууму је  $\vec{P} = 0$ , па је  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ .

У случају изотропних диелектрика, релације за поларизацију и за вектор електричног помераја могу се написати у скаларном облику. Код анизотропних диелектрика вектори  $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$  и  $\vec{P}$  немају исти правац, а  $\epsilon_r$  и  $\chi$  су симетрични тензори другог реда.

Један од најранијих модела за описивање релаксационог понашања је Debye-ев модел. У периодичном електричном пољу диелектрична пропустљивост има комплексни облик, састоји се од реалног ( $\epsilon'$ ) и имагинарног ( $\epsilon''$ ) дела диелектричне пропустљивости:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

Релативна диелектрична пропустљивост  $\epsilon'$  (реални део) представља способност материјала да складишти електричну енергију, док диелектрични губици  $\epsilon''$  (имагинарни део) представљају губитке енергије у материјалу.



Слика 18. Debye-еве функције нацртане у функцији  $\log \omega$ , преузето од [47]

Debye-еве формуле (слика 18) којима се описују фреквентне зависности  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  су:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{и} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

где је  $\varepsilon_s$  статичка диелектрична пропустљивост (за  $\omega \rightarrow 0$ ), а  $\varepsilon_\infty$  диелектрична пропустљивост мерена за  $\omega \rightarrow \infty$ .

Разлика вредности  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  представља фреквентни прираштај  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  и карактерише интензитет релаксационог процеса. Из односа имагинарног и реалног дела диелектричне пропустљивости одређује се тангенс диелектричних губитака:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2}$$

На основу добијених вредности  $\tan\delta$ , могуће је израчунати време релаксације, енергију активације релаксационог процеса као и пратити кретања структурних сегмената унутар полимера.

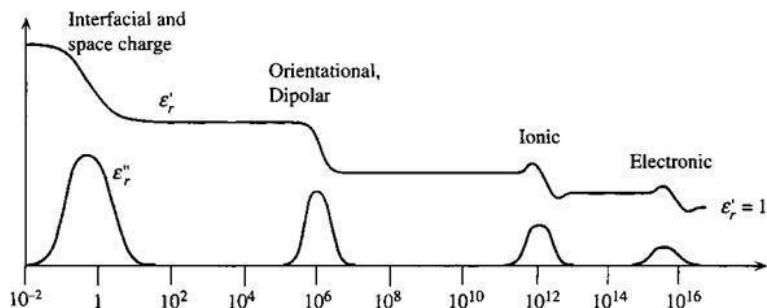
Под дејством променљивог електричног поља долази до различитих типова поларизације у зависности од примењене фреквенције. [47,48]:

- 1) Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) поларизација (међуфазна поларизација) се јавља на границама различитих фаза у полимеру које имају различите диелектричне пропустљивости и настаје као последица присуства просторног наелектрисања која су релативно слободна. У реалном случају полимери садрже дефекте на којима долази до нагомилавања слободних наелектрисања. Други ефекат поларизације, који се јавља на границама различитих фаза настаје због саме несавршености контакта између мерне електроде и узорка где такође долази до нагомилавања наелектрисања. MWS поларизација се одвија на ниским фреквенцијама (од 0,1 Hz до 0,01 Hz) и повећава се снижавањем фреквенције [48].
- 2) Оријентациона поларизација представља механизам код кога перманентни диполи заузимају правац линија сила спољашњег електричног поља. Под утицајем периодичног електричног поља поларним полимерима је потребно одређено време да „поређају“ диполе у правцу електричног поља. На веома ниским фреквенцијама диполи имају довољно времена да се оријентишу у правцу са електричним пољем пре него што оно промени

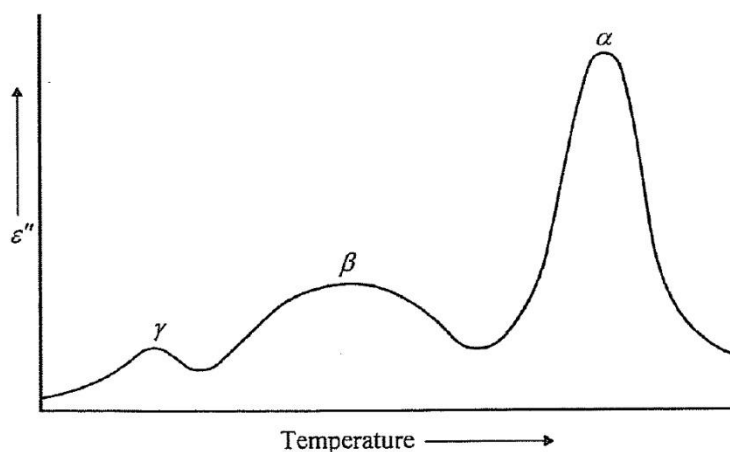
свој правац. На високим фреквенцијама диполи немају времена да се оријентишу пре промене правца и смера електричног поља што резултује падом поларизације односно диелектричне пропустљивости. Код неполарних полимера (нпр. полипропилен и полистирен) код којих је неполарност условљена геометријом бочних група долази до поништавања диполних момената како су им вектори супротних правца [49]. Код ових полимера вредност релативне диелектричне пропустљивости је ниска (око 2) и доста стабилна у великом опсегу фреквенција и температура.

- 3) Електронска и атомска (јонска) поларизација настају као последица спољашње електричне стимулације која деформише електронску љуску у односу на атомско језгро померањем електрона из равнотежног положаја. Ово померање електрона у атому индукује диполне моменте у атомима и долази до атомске поларизације [50]. Такође дисторзија атомских позиција у молекулу или решетки изазива атомску поларизацију [49]. Електронска и у мањој мери атомска поларизација се сматрају тренутним и одвијају се у свим полимерима (поларним и неполарним) на високим фреквенцијама (оптичке учестаности) и могу да прате промене фреквенције спољашњег поља.

Поларизација полимера (диелектрика уопште) који се налази у спољашњем електричном пољу може да настане под утицајем различитих механизма (слика 19) који укључују микроскопска или макроскопска померања наелектрисања. Сви облици поларизације доприносе укупној поларизацији полимера и зависни су од фреквенције електричног поља. Главни допринос поларизацији код полимера даје ротациона мобилност перманентних група диполних момената која зависи од температуре и од стереохемијске структуре полимера. Промене у густини локализованог наелектрисања долазе услед структурних трансформација ланца полимера као што су изомерне транзиције, ротација бочних група и померања сегментна [50].



Слика 19. Фреквентна зависност реалног и имагинарног дела диелектричне пропустљивости са различитим типовима поларизације, преузето од [51]



Слика 20. Крива диелектричних губитака на константној фреквенцији, преузето од [48]

Када је полимер изложен дејству променљивог електричног поља долази до преуређења структурних јединица тј. до промена у конформацији или оријентацији молекула. Загревањем полимера повећава се прво покретљивост сегмената, затим ланца тако да линеарни полимер прелази од стакластог тј. кристалног стања преко вискоеластичног у течно стање. Релаксације до којих долази услед ових промена се обележавају грчким словима  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (слика 20) почевши од виших ка нижим температурама (изохрона зависност), као и од нижих ка вишим фреквенцијама (изотермална зависност). Ово значи да релаксациони прелази код аморфних полимера почињу од главног прелаза на највишој температури, а то је температура стакластог прелаза ( $T_g$ ). Како је ово прелаз на највишој температури обележава се са  $T(\alpha)$ . Код семикристалних полимера до  $\alpha$  - релаксације долази у околини температуре топљења ( $T_m$ ). Овај начин обележавања међутим није опште прихваћен и разликује се од аутора до аутора. G. G. Рају [47] процес на температури стакластог прелаза код аморфних и семикристалних полимера означава са  $\beta$  док релаксације које настају на нижим

температурама, као последица кретања бочних група и сегмената молекула, означава са  $\gamma$  и  $\delta$ .

Код  $\alpha$  - релаксације долази до кретања целокупног ланца полимера (микро-Brownian-овим кретањем). У аморфним полимерима хаотично распоређени ланци су подложни конформацијским променама тако да долази до кретања целокупних ланца. Код аморфних полимера  $\alpha$  - релаксација се обично повезује са прелазом из стакластог у гумолико стање док се код семикристалних полимера придружује процесу који је ограничен на кристалну фазу полимера и који је условљен кретањима у тој области. Код семикристалних полимера прелаз до кога долази у стакластој области се повезује са  $\beta$  - релаксацијом. Овај прелаз укључује трансформацију круте вишемолекуларне стакласте структуре у различите структуре вискозног еластичног флуидног стања. Процеси померања се одвијају заједнички, што значи да се специфични сегменти померају заједно са окружењем [50].

Постоји више типова механизма  $\beta$  - релаксације који зависе од природе диполних група и њихове позиције у ланцу полимера. Најважнији су:

- 1) ротација бочних група око C-C везе, која представља најједноставнији случај,
- 2) конформационо окретање цикличне групе,
- 3) локално кретање сегмената полимерног ланца.

Други секундарни процес је  $\gamma$  – релаксација која је уочена на криогеним температурама испод  $T_g$ . Повезује се са локалним кретањима у неуређеним регионима полимера, као што су унутрашња кретања бочних група ланаца у полимеру [9].

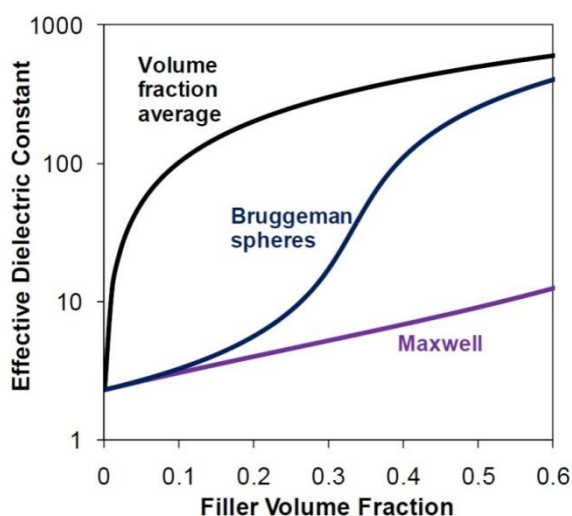
### **Модели за израчунавање ефективне диелектричне пропустљивости**

Развијени су многи теоријски приступи за моделовање ефективне диелектричне пропустљивости за композите базиране на полимерима. Један од модела, модел средње вредности запреминског удела је једноставан али не тако

прецизан за процену ефективне диелектричне пропустљивости композита полимера. Формула за израчунавање ефективне диелектричне пропустљивости је:

$$\varepsilon_{eff} = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  представљају запремински удео полимера и пуниоца респективно, а  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  диелектричне пропустљивости полимера и пуниоца респективно. Према овом моделу ефективна диелектрична пропустљивост оштро расте при малим запреминским уделима пуниоца (слика 21) [52].



Слика 21. Предвиђање вредности ефективне диелектричне пропустљивости према различитим моделима за неорганичке пуниоце сферног облика ( $\varepsilon_2=1000$ ) дисперговане у матрици полимера ( $\varepsilon_1=2,3$ ), преузето од [52]

Следећи модел који се базира на теорији средњег поља је Maxwell-ов модел (слика 21). По њему ефективна диелектрична пропустљивост се израчунава из једначине:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - 2(1 - \phi_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 + 2(1 - \phi_1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

која је базирна на апроксимацији средњег поља једне сфере која је окружена континуалном матрицом полимера. Овај модел је пре свега применљив када је удео филера јако мали.

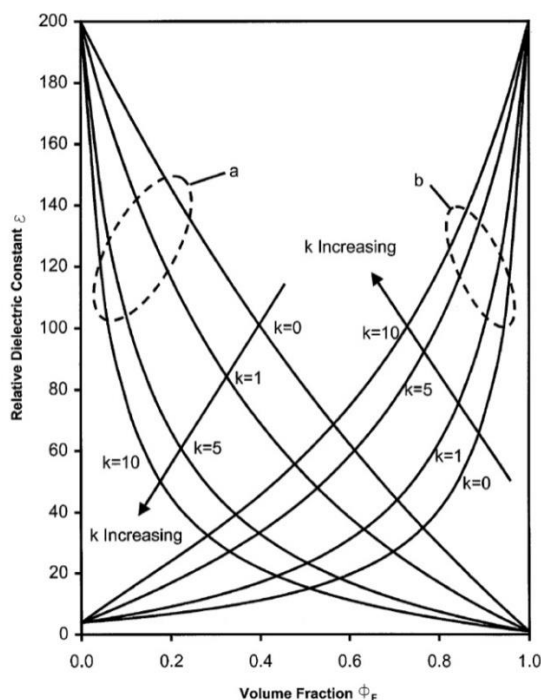
Још један модел базиран на теорији средњег поља је Bruggeman-ов модел (слика 21) код кога се систем полимера и пуниоца разматра као

повнављајуће јединичне ћелије које се састоје од фазе матрице са сферним инклузијама у центру. Ефективна диелектрична пропустљивост се може добити из релације:

$$\phi_1 \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} \right) + \phi_2 \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} \right) = 0$$

На слици 22 приказан је утицај концентрације пуниоца и његове вредности диелектричне пропустљивости на ефективну диелектричну пропустљивост композита. Приказан је Maxwell-Wagner модел код кога се композит разматра као пуниоц сферног облика радијуса  $a$  (диелектричне пропустљивости  $\varepsilon_1$ ) кога окружује међуфазни слој и слој полимерне матрице радијуса  $b$  (диелектричне пропустљивости  $\varepsilon_2$ ). Запремински удео ( $\phi$ ) представља однос ова два радијуса  $(a/b)^3$ . Ефективна диелектрична пропустљивост се може представити као:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 \frac{\left[ 1 - 2\phi \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \right]}{\left[ 1 + \phi \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)} \right]}$$



Слика 22. Предикција ефективне диелектричне пропустљивости (по моделу Maxwell-Wagner) као функција запреминског удела пуниоца са различитим вредностима диелектричне пропустљивости ( $k$ ). а) случај када је  $\varepsilon_{\text{полимера}} > \varepsilon_{\text{пуниоца}}$ , б) случај када је  $\varepsilon_{\text{полимера}} < \varepsilon_{\text{пуниоца}}$ , преузето од [53]

Види се да у првом случају када је  $\epsilon_{\text{полимера}} > \epsilon_{\text{пуниоца}}$ , долази до смањења вредности ефективне диелектричне пропустљивости са повећањем запреминског удела пуниоца као и до смањења услед повећања диелектричне пропустљивости пуниоца. У другом случају  $\epsilon_{\text{полимера}} < \epsilon_{\text{пуниоца}}$ , се види повећање ефективне вредности релативне диелектричне пропустљивости са повећањем запреминског удела пуниоца као и повећање са повећањем диелектричне пропустљивости пуниоца [53].



## 5. Експерименталне технике и методе

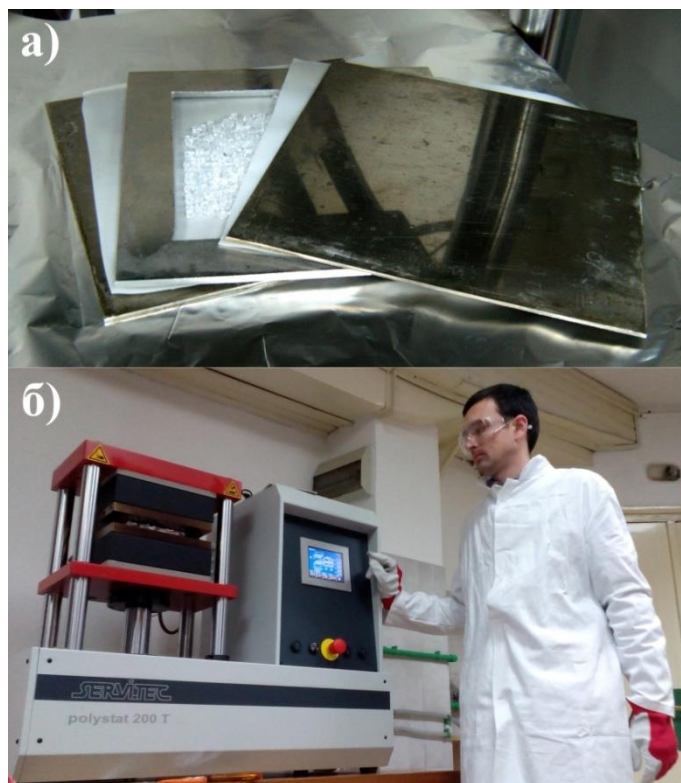
Припрема и третирање узорака су урађени у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету.

### 5.1. Припрема плочица и фолија iPP и aPS

За припрему узорака плочица и фолија коришћени су полимери у форми гранулата. Изотактички полипропилен (Hipro, HIPOLEN P EH71,  $M_w = 110000 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$ ) и атактички полистирен (Petrochemical, GPPS1540,  $M_w = 150000 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ ) су коришћени за припрему полимерних матрица. Степен кристаличности и температура стакластог прелаза ( $T_g$ ) су одређени уз помоћ диференцијалне скенирајуће калориметрије - DSC у Институту техничких наука САНУ, Центар за нове материјале и нанотехнологије, Београд. За изотактички полипропилен (iPP) добијене су вредности: 35% кристалиничан и  $T_g \approx 0 \text{ }^\circ\text{C}$ . За атактички полистирен (aPS): 0% кристалиничан и  $T_g \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полимерни гранулати су смештани у калупе (слика 23а) који се састоје од рама од прохромског челика потребне дебљине (0,5 mm; 0,1 mm), унутрашњих димензија  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  и спољашњих димензија  $140 \cdot 140 \text{ mm}^2$ , две равне плоче од прохромског челика димензија  $140 \cdot 140 \text{ mm}^2$ , две тефлонске фолије дебљине 0,25 mm које се стављају на плоче до гранулата и преко рама и алуминијумска фолија дебљине 0,01 mm која служи да повеже и осигура делове калупа.

Изотропне плочице и фолије су припремане компресионим калупљењем пресом Servitac Polystat Press 200 Т одржавањем температуре на 473,15 K и применом притиска (слика 23б). Притисак је примењиван на следећи начин: загревање калупа са гранулатом без притиска у трајању од 7 min, континуално додавање притиска до 1,5 МПа у трајању од 1 min, одржавање притиска од 1,5 МПа 1 min, а затим још 4 min одржавање притиска од 3,0 МПа. Одмах по вађењу из пресе, фолије и плочице су квенчоване (нагло хлађене) у води на собној температури. Поступак квенчовања омогућава да полимери, на овај начин припремани, не кристалишу превише и у великој мери задрже своју

кристалиничност. Квенчовање на нижим температурама условљава нижи удео кристалне  $\alpha$  фазе, док квенчовање на вишим температурама проузрокује већи удео кристалне  $\alpha$  фазе [54]. Овако добијене плочице и фолије iPP-а и aPS-а дебљине 0,5 mm и 0,1 mm су сечене на димензије погодне за даљи третман ( $40 \cdot 40 \text{ mm}^2$  и  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$ ).



Слика 23. а) Изглед калупа за прављење плочица и фолија, б) припрема фолија и плочица на преси

## 5.2. Третман добијања композита у растворима соли прелазних и алкалних метала

Три засићена водена раствора соли алкалних метала; литијум хлорид ( $\text{LiCl}$ , Merck, Art. 5679, p.a. >99 %), натријум хлорид ( $\text{NaCl}$ , Centrohem, p.a. >99,5 %) и калијум хлорид ( $\text{KCl}$ , Centrohem, p.a. >99 %), као и три засићена водена раствора соли прелазних метала манган(II) хлорид тетраhidрат ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, Art. 5927, p.a. >99%), гвожђе(II) хлорид тетраhidрат ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Merck, Art. 3861, p.a. >99%), никл(II) хлорид хексахидрат ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck, Art. 6717, p.a. >99%) су припремљена. Засићени водени раствори су припремљени растварањем потребног односа соли алкалних метала

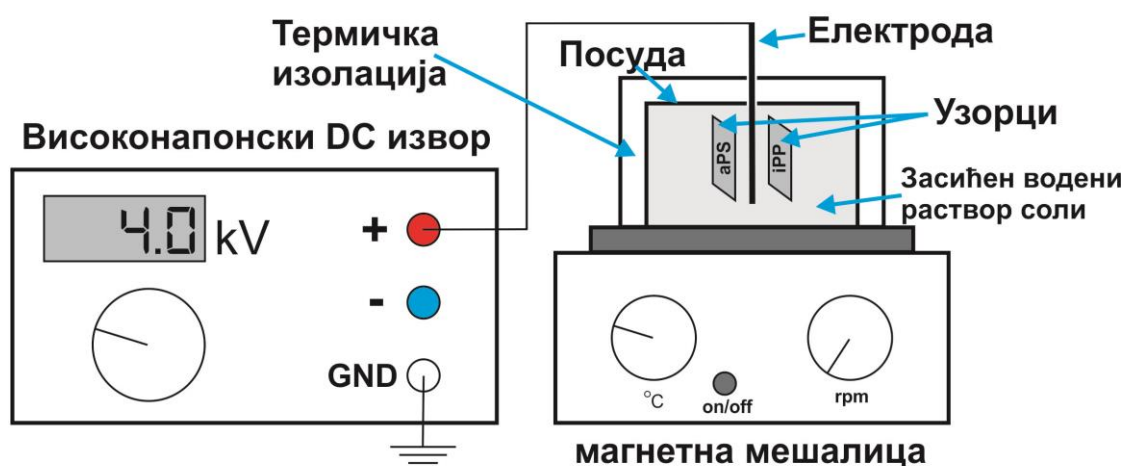
(растворљивост у води на 20 °C за LiCl - 83,5 g/100 ml; NaCl - 36,0 g/100 ml и KCl - 34,2 g/100 ml) и соли прелазних метала (растворљивост у води на 20 °C за MnCl<sub>2</sub> - 73,9 g/100 ml; FeCl<sub>2</sub> - 68,5 g/100 ml; NiCl<sub>2</sub> - 64,2 g/100 ml) у стакленим чашама са дејонизованом водом (отпорности 18,2 MΩ·cm или 0,055 μS/cm специфине проводности) на 60 °C и 500 грm магнетном мешалицом (Heidolph) у трајању од 25 min.

Потапање полимерних матрица у припремљене засићене водене растворе је спроведено на две температуре (23 °C и 90 °C) и применом три DC електрична потенцијала (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље). Укупно 72 узорак је припремљено (табела 1). DC електрични извор Phywe HV је употребљен за примену потенцијала на засићени водени раствор соли. Графитне електроде су потопљене у засићен водени раствор соли и повезане са DC извором. Температура је одржавана уз помоћ магнетне мешалице Heidolph (слика 24). Да би током целог третмана узорци (чија је густина приближна густини воде) остали урођени у засићеном воденом раствору соли под нормалним углом у односу на подлогу, полимерне плочице површинских димензија 40 · 40 mm<sup>2</sup> су фиксиране уз помоћ специјално направљених чешљева, у стаклене термално изоловане посуде у које су потом наливани раствори.

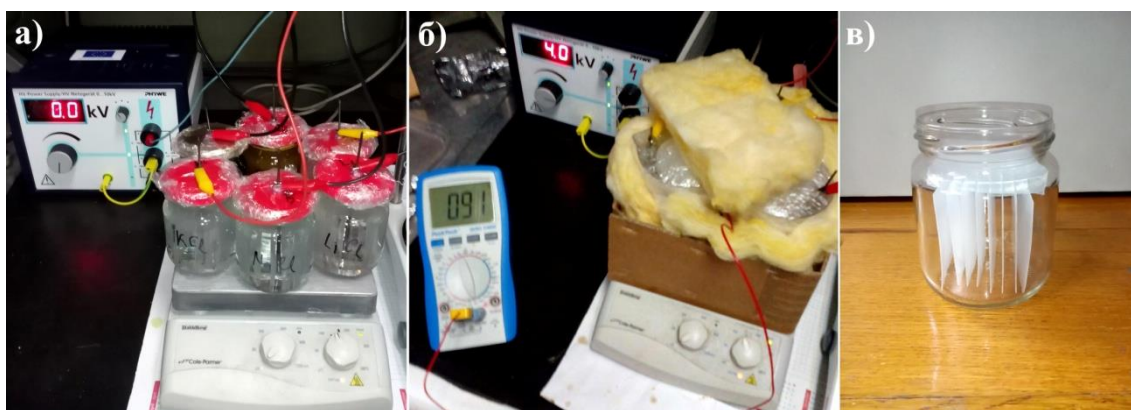
Табела 1. Припремљени узорци

DC потенцијал	Изотактички полипропилен (iPP)			Атактички полистирен (aPS)		
	+4kV	-4kV	уземљен	+4kV	-4kV	уземљен
23 °C	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl
	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>
	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>
	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
DC потенцијал	<b>+4kV</b>	<b>-4kV</b>	<b>уземљен</b>	<b>+4kV</b>	<b>-4kV</b>	<b>уземљен</b>
90 °C	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl	LiCl
	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>
	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>
	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>

За третман узорака дебљине 0,5 mm, коришћено је шест стаклених посуда (запремине 100 ml) са шест различитих засићених водених раствора соли. У свакој посуди су били потопљени узорци iPP и aPS. Тако је истовремено, при фиксираној температури и једном примењеном потенцијалу, добијено 12 третираних узорака дебљине 0,5 mm (слика 25). За потребе добијања узорака већих површинских димензија 100 · 100 mm<sup>2</sup> и дебљине 0,1 mm коришћене су три веће чаше (запремине 500 ml). И тада је истовремено рађен третман оба полимера у свакој чаши на магнетној мешалици при фиксираној температури и при једном примењеном потенцијалу па је тако припремљено 6 узорака. Сви узорци су третирану у трајању од 72 сата. После третмана узорци су опрани водом, потом дејонизованом водом и брисани убрусима, ватом и коначно сушени на собној температури при константном протоку ваздуха у трајању од 30 дана пре мерења.



Слика 24. Блок шема уређаја за третирање узорака у растворима соли са примењеним потенцијалом



Слика 25. Реализација третмана а) истовремени третман полимера у шест засићених водених раствора соли, б) термичко изоловање посуда, в) паковање плочица у посуди

### **5.3. Опис експерименталних уређаја**

Одређивање присуства и концентрације метала изведено је методом индуктивно купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) у сарадњи са Центром за хемију Института за хемију, технологију и металургију (ИХТМ).

Дистрибуција и дисперзија металних честица на попречном пресеку узорака добијена је методом спектрометрије масе секундарних јона преко времена лета (TOF SIMS) у сарадњи са National Nano Surface Characterization Facility, Physics Department University of the Free State, Јужно Афричка република.

Микрографске СЕМ слике композита су снимљене у Лабораторији за физику раста кристала Физичког факултета Универзитета у Београду.

Микрографске ТЕМ слике композита су снимљене у Лабораторији за електронску микроскопију Пољопривредног факултета Универзитета у Београду.

Диелектрична мерења, поређења одзива добијених применом синусног и троугластог сигнала и снимање струјно-напонске карактеристике су урађени у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету.

#### **5.3.1. Индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES)**

Индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) је аналитичка техника која се употребљава за истовремену мултиелементарну детерминацију, тј. за квантитативно и квалитативно одређивање макро и микро елемената у узорцима. Примарни циљ ICP-OES методе је да побуди елементе да емитују светлост карактеристичне таласне дужине која може бити измерена.

## Припрема узорака за анализу метала: сагоревање до пепела

Узорци третираних и нетретираних полимерних плочица масе од 1,0 g су стављени у порцуланске посуде за жарење. Посуде су стављене у хладну пећ за жарење и температура је прогресивно подизана да достигне 550 °C што је све укупно трајало 6 сати. Ова температура је одржавана 2 сата, а потом је пећ природно хлађена. После овог третмана добијени прах је постао чист и лако растворљив [55]. Хладни остатак у виду пепела је растворен са 0,5 ml азотне киселине (65%, m/m, Suprapur®, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) и са 5 ml ултра чисте воде загрејан до благог кључања. После хлађења раствор је пребачен у 10 ml калибрисану волуметријску посуду и разблажен до пуне запремине ултра чистом водом. Ултра чиста вода отпорности 18,2 MΩ·cm (једнако 0,055 μS/cm специфине проводности) је припремљена коришћењем дејонизатора Barnstead™ GenPure™ Pro (Thermo Scientific, Germany).

## Инструментална анализа

Одређивање концентрације метала (Li, Na, K, Fe, Mn и Ni) је изведено са индуктивно куплованом плазмом са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) коришћењем iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) спектрометра са iTEVA софтвером. Спектрометар је опремљен са RACID86 Charge Injector Device (CID) детектором, концентричним небулизером, кварцном лампом, алумина инсектором. Оптички систем је очишћен са аргоном и Echelle полихроматор је термостатиран на 38 °C. Инструментални услови рада за ICP-OES мерења су дати у табели 2. Стандардни раствор Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®, 1000 μg/mL сертификован од стране Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany је коришћен за припрему калибрационих раствора за ICP-OES мерења. Два типа контролних (празних) мерења су рађена за анализу припремљених узорака. Калибрациона контрола је коришћена за успостављање аналитичке криве. Контрола методе је коришћена да се идентификују могуће контаминације од реагенаса или опреме коришћене током процесирања узорака.

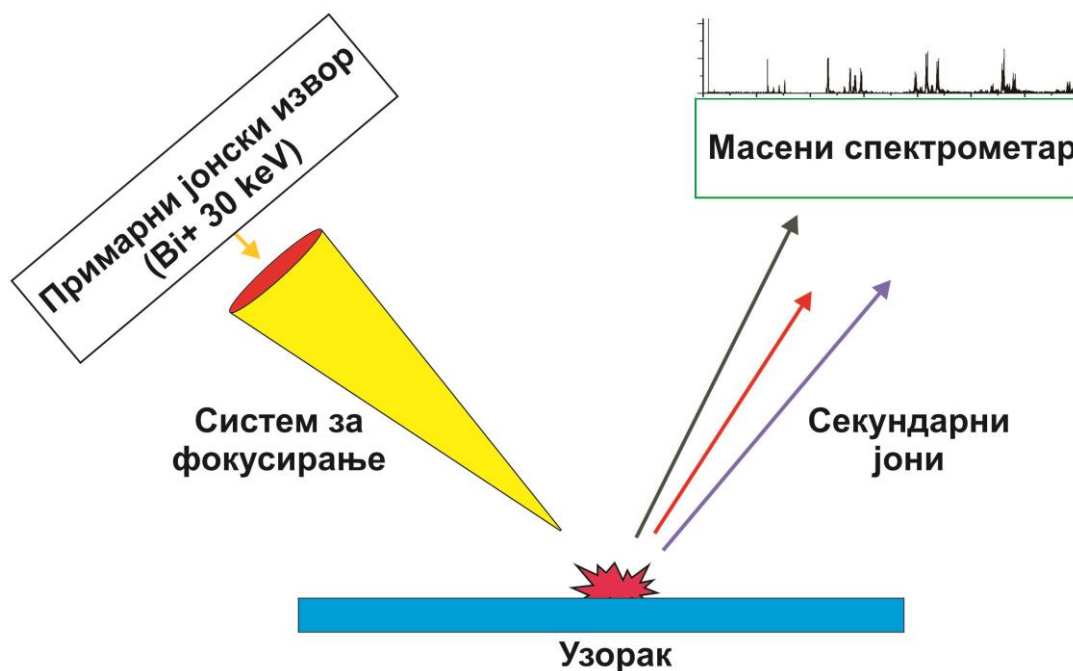
Квантификација метала у раствору је добијена на следећим емисионим таласним дужинама: Li I 670,784 nm, Na I 589,592 nm, K I 769,896, Fe II 240,488 nm, Mn II 259,373 nm и Ni II 231,604 nm. За сваки узорак обављена су три мерења. Поузданост мерења је одређена релативном грешком мањом од 0,5%. Аналитички процес контроле квалитета је изведен коришћењем EPA Method 200.7 LPC Solution certified reference material (CRM) за 30 анализата на различитим концентрацијама (ULTRA Scientific, USA) указује да се резултујуће концентрације налазе у опесгу од 97 % до 103 %. У табели су приказане вредности параметара инструмената приликом снимања са ICP-OES. Граница детекције овом методом је: за Li  $\leq 0,01 \mu\text{g/l}$ ; за Na, K, Mn  $> 0,01 \mu\text{g/l}$  и  $\leq 0,01 \mu\text{g/l}$ ; за Fe и Ni  $> 0,1 \mu\text{g/l}$  и  $\leq 1 \mu\text{g/l}$ .

Табела 2. Услови рада инструмента

<i>Parameter</i>	<i>Value</i>
Radio frequency power (RF)	1150 W
Plasma view	Axial
Nebulizer	Standard glass concentric
Spray chamber	Standard glass cyclonic
Pump tubing ( Tygon®)	Sample (Orange-White) Drain (White-White)
Ceramic centre tube	2 mm
Purge gas	Argon
Nebulizer argon flow	0,50 L/min
Auxiliary argon flow	0,5 L/min
Coolant argon flow	12 L/min
Sample flush time	30 s
Analysis pump rate	50 rpm
Integration times	
Low (166 -230 nm)	15 s
High (230-847 nm)	5 s
Analysis mode	Speed
Software	iTEVA

### 5.3.2. Спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета (TOF SIMS)

Спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета (TOF SIMS) је техника која се користи за анализу састава чврстих површина и танких филмова путем спатеровања површине узорка са фокусираним (примарним) јонским снопом и сакупљањем и анализирањем избијених (секундарних) јона (слика 26.).



Слика 26. Блок шема принципа рада TOF SIMS-а

Честице са различитим односом масе и наелектрисања  $\frac{m}{q} = \frac{2eU}{s^2} t^2$  стижу до детектора после времена лета ( $t$ ), где је  $s$  ефективни пут лета, а  $U$  напон којим се убрзавају секундарни јони [56]. Однос масе и наелектрисања секундарних јона се мери масеним спектрометром да би се одредио атомски или молекуларни састав површине дубина од 1 nm до 2 nm. Због велике варијације у јонизационим вероватноћама код различитих материјала, TOF SIMS је углавном квалитативна техника иако је квантификација могућа употребом стандарда. TOF SIMS је најосетљивија техника за површинске анализе са лимитом детекције елемената од ppm до ppb.

Експериментална техника TOF SIMS даје детаљну елементарну и молекулску информацију о површинама, танким слојевима и дубинском профилу узорака. Област примене методе на материјале је широка, укључујући полупроводнике, полимере, премазе, боје, стакло, папир, метале, керамике, биоматеријале и материјале из области фармације.

Спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета је изведена коришћењем система TOF-SIMS 5 (Gmbh Germany). Коришћен је примарни јонски извор Bi<sup>+</sup> на 30 kV са површином на коју пада снопа за спектроскопију

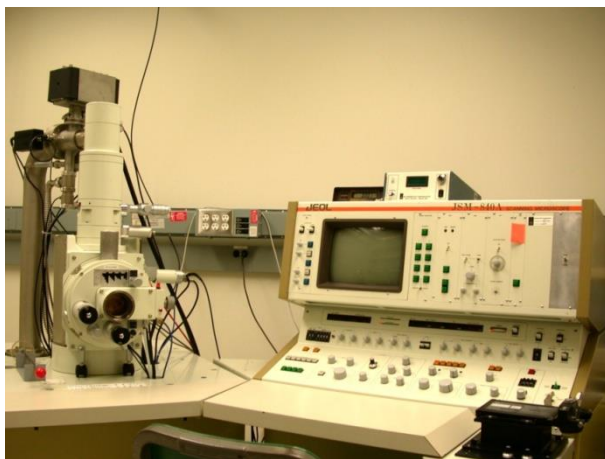


величине 5  $\mu\text{m}$  (1 pA) и за слике величине 200 nm (0,4 pA), притисак  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar, број снимака 50, површина за анализу  $1000 \cdot 500 \mu\text{m}^2$ .

Као веома осетљива метода (ppm, ppb) у складу са претходним описом, коришћена је за детекцију и утврђивање распореда допаната у запремини материјала снимањем попречног пресека узорака. Овом методом је утврђено присуство метала у полимеру и добијени су подаци о дистрибуцији честица.

### 5.3.3. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Анализа узорака је извршена скенирајућим електронским микроскопом (SEM) JEOL JSM 840-A (слика 27). Овај тип SEM уређаја ради на принципу детектовања секундарних електрона насталих услед интеракције са примарним електронима из снопа. Примарни електрони се убрзавају напоном чија вредност одређује њихову енергију у снопу. Електрони са већом енергијом продиру дубље у узорак. У случају извршене анализе, убрзавајући напон је био 30 keV за анализу свих узорака. Детектовани рефлектовани електрони формирају слику испитиване површине узорка, односно топографску слику површине.



Слика 27. Изглед JEOL JSM 840-A апаратуре, преузето са [57]

### 5.3.4. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Трансмисиони електронски микроскоп формира слику на основу електрона који се одашиљу кроз узорак, а како је снага продирања електрона веома ниска узорци који се припремају морају бити изузетно танки. Ултра танки пресеци, дебљине 90 nm су сечени на Leica UC6 Ultramicrotome-у (Leica

Microsystems, Germany) и монтирани лепљењем на угљеником пресвучене мрежице (carbon coated grids) у Центру за електронску микроскопију Биолошког факултета Универзитета у Београду.

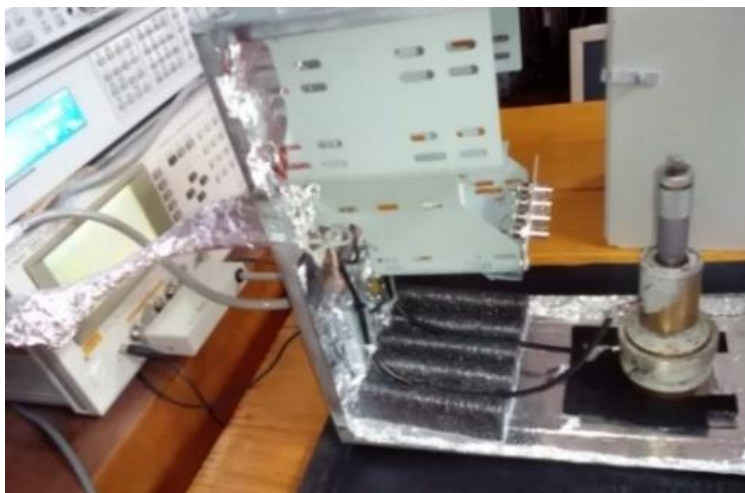
Морфолошка карактеризација нанокompозита је изведена у Лабораторији за електронску микроскопију Пољопривредног факултета Универзитета у Београду коришћењем ТЕМ-а (трансмисиони електронски микроскоп) JEM 1400-Plus Jeol, са примењеним напоном за убрзање електрона од 120 kV (слика 28.). Реализована увећања на микрографским снимцима су: 25000x, 50000x и 120000x.



Слика 28. Изглед ТЕМ JEM 1400-Plus Jeol апаратуре, преузето са [58]

### **5.3.5. Диелектрична спектроскопија (DS) при константној собној температури**

Диелектрична спектроскопија је изведена уз помоћ два RCL моста: Nameg 8118 чији је мерни опсег од 20 Hz до 200 kHz и Agilent 4285A чији је мерни опсег од 75 kHz до 30 MHz. Снимање фреквентне зависности сусцептансе ( $B$ ) је вршено у фреквентном опсегу од 20 Hz до 9 MHz. Примењиван је побудни синусоидни напон од 1,5 V. Коришћен је паралелни капацитивни модел мерења ( $C_p$ ) па се проводност наизменичне струје (AC) адмитанса може представити као  $Y = G + iB$ , при чему се на овај начин  $B$  директно мери.



Слика 29. Унутрашњост Фарадејевог кавеза са микрометарском ћелијом и мерним RLC мостовима

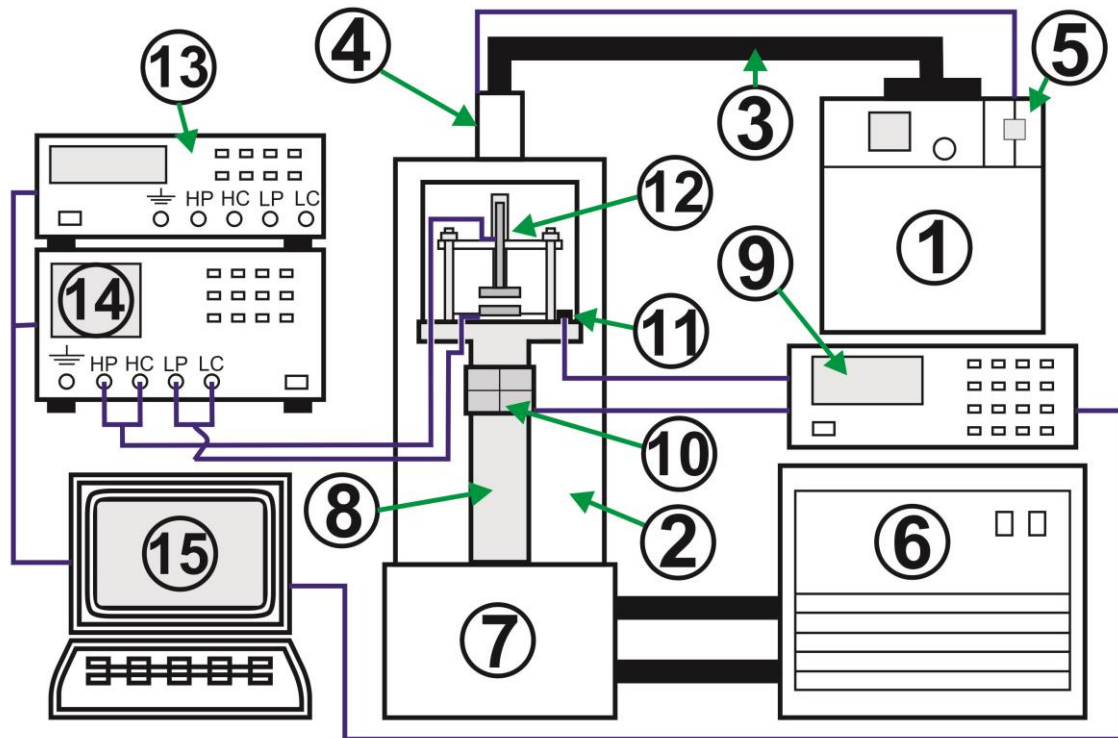
За диелектрична мерења је коришћена масивна месингана микрометарска ћелија смештена у Фарадејев кавез (слика 29) чије је кућиште уземљено. Мерења су обављана на нормалном атмосферском притиску, при температури од  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  и релативној влажности 40%.

Узорци дебљине 0,5 mm су сечени у облику диска употребом зумбе и ручне хидрауличне пресе. Дијаметар узорка од 24 mm је једнак дијаметру електроде мерне кондензаторске микрометарске ћелије. Пре смештања узорка у кондензаторску ћелију површине су премазане танким графитним филмом због бољег контакта са електродама. Овај поступак се спроводи због смањења грешке услед нетачне геометрије приликом прерачуна диелектричних параметара.

Ова метода је примењена у циљу добијања информације о утицају пуниоца на промену релативне диелектричне пропустљивости узорка, као и у циљу добијања информације о најпогоднијем третману за добијање узорка жељених карактеристика.

### 5.3.6. Диелектрична спектроскопија (DS) у режиму промене температуре

За снимање температурно фреквентне зависности кондуктансе ( $G$ ) и сусцептансе ( $B$ ) коришћен је систем за диелектричну спектроскопију (слика 30) у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету Универзитета у Београду.



Слика 30. Блок шема система за диелектричну спектроскопију у режиму промене температуре

Систем за диелектричну спектроскопију се састоји од више подсистема:

**а) Систем за вакумирање:**

- 1) турбомолекуларна пумпа Pfeiffer Vacuum Turbocube pumping station – Duo 5, са притиском до  $10^{-7}$  mbar,
- 2) кућиште вакуумске коморе у коју је смештена кондензаторска хелија,
- 3) ребрасти флексибилни томбак од нерђајућег челика промера DN 40 ISO-KF који повезује турбомолекуларну пумпу и вакуумску комору,
- 4) мерача притиска Pfeiffer PKR 251 који се састоји од два независна система (Pirani и систем са хладном катодом) који се допуњају и у мерењу понашају као целина. Опсег мерења притиска од  $5 \times 10^{-9}$  mbar до 1000 mbar,
- 5) контролер притиска TPG 261.

**б) Систем за хлађење:**

- 6) хелијумски компресор Cryodine CTI – Cryogenics model 22,
- 7) хладна глава Cryodine CTI – Cryogenics model 22,

8) стуб за кондукционо хлађење кондензаторске ћелије.

**в) Систем за загревање:**

9) температурни контролер Lake Shore 340,

10) сегментни грејач отпорности  $25 \Omega$  са пет декадних опсега и четири јачине струје (2 А; 1 А; 0,5 А; 0,25 А) даје 20 дискретно подесивих снага грејања, такође путем контролера могуће је континуално контролисање снаге у процентима задатог дискретног грејача до на 0,1 %,

11) температурни сензор полупроводничка диода типа DT-470-CU температурног опсега од 1,4 К до 500 К.

**г) Систем за мерење и аквизицију података:**

12) кондензаторска ћелија (пречника  $R = 13 \text{ mm}$ ),

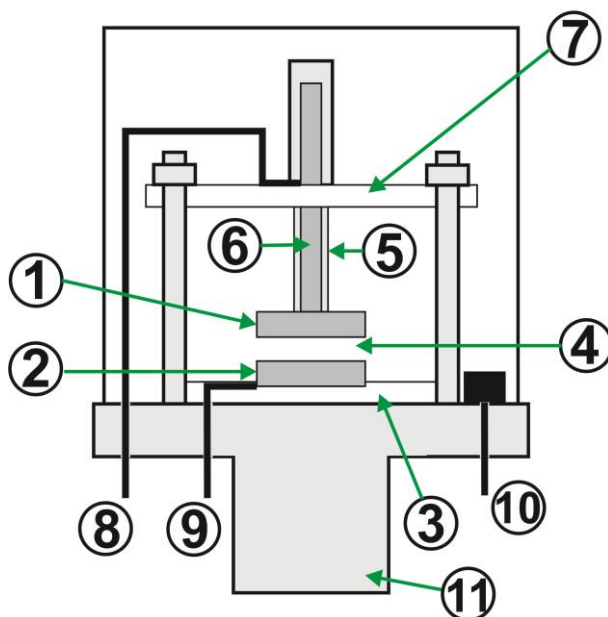
13) мерни LCR мост Nameg 8118 (фреквентног опсега од 20 Hz до 200 kHz са 69 дискретних фреквенција за мерење, тачност инструмента:  $\pm 0,5 \%$ ),

14) мерни LCR мост Agilent 4285A (фреквентног опсега од 75 kHz до 30 MHz, тачност инструмента  $\pm 0,1 \%$ ),

15) рачунар са софтвером за контролу и аквизицију направљеним у Agilent VEE програмском језику у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету.

Узорци у облику диска пречника 13 mm и дебљине 0,1 mm су смештани у кондензаторску ћелију (слика 31) између кружних електрода пречника једнаких пречнику узорака. Горња електрода (1) је покретна и израђена од нерђајућег челика, а доња електрода (2) од легуре сребра је механички фиксирана у тefлонски чеп (3) који има улогу електричног изолатора електроде од остатка ћелије. Размак између електрода (4) је подесив (од 0 mm до 3,5 mm) уз помоћ опруге (5) која је намештена на осовину горње електроде (6) и ослања се на тefлонску плочу (7) која има улогу изолатора горње електроде од остатка кондензаторске ћелије. Горња електрода има електрични извод (8) који је спојен на Нрот (конектор високог потенцијала; улаз/излаз сигнала за паралелна мерења) и

на  $H_{CUR}$  (високо струјни конектор; улазни сигнал за серијска мерења). Електрични извод доње електроде (9) је спојен на  $L_{POT}$  (конектор ниског потенцијала; улазни сигнал за паралелна мерења) и на  $L_{CUR}$  (ниско струјни конектор; излазни сигнал за серијска мерења). Под бројем (10) је вод за температурни сензор, а (11) је стуб хладне главе.



Слика 31. Шематски приказ кондензаторске ћелије

По смештању узорка и затварању вакуумске коморе (2) иста се извакуира помоћу турбомолекуларне пумпе (1) путем томбака (3) који је повезан са мерачем притиска (4). Притисак се очитава на контролеру притиска (5) и у року од 5 min притисак се стабилизује на  $2,5 \times 10^{-4}$  mbar.

Потом се приступа хлађењу коморе прво укључењем хелијумског компресора (6), а затим укључењем хладне главе (7), која путем стуба хладне главе (8) провођењем хлади кондензаторску ћелију (12) и узорак у њој. Температура се очитава на температурном контролеру (9) уз помоћ температурског сензора (11). Кад се достигне температура 150 K искључује се хлађење а укључује сегментни грејач (10) који је подешен на снагу од 25 W и који путем повратне спреге сензора уз помоћ температурног контролера регулише снагу грејача у опсегу од 0,1 % до 100,0 % . Сву контролу и аквизицију података са мерних LCR мостова (13,14) и температурног контролера (9) врши рачунар (15) са софтвером за контролу и аквизицију направљеним у Agilent VEE програмском

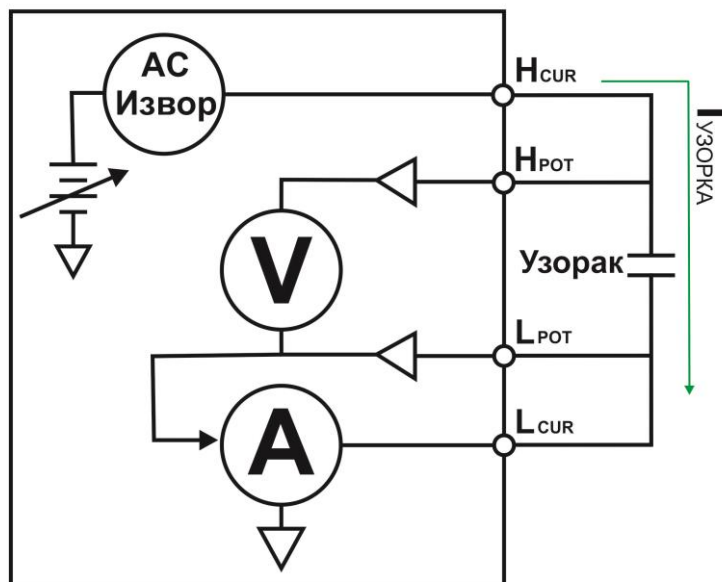
језику у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету Универзитета у Београду.

Мерења су вршена у режиму загревања брзином од 2 K/min у интервалу температура од 150 K до 400 K са температурним кораком од 10 K.

За мерење  $G$  и  $B$  у фреквентном опсегу од 20 Hz до 45 kHz коришћен је LCR мост Hameg 8118 а у фреквентном опсегу од 90 kHz до 4,177 MHz LCR мост Agilent 4285A. У првом опсегу мерено је једанаест фреквенција (20 Hz; 45 Hz; 90 Hz; 200 Hz; 450 Hz; 900 Hz; 2 kHz; 4,5 kHz; 9 kHz; 20 kHz; 45 kHz) са усредњавањем 22 по једној фреквентној тачки. У другом мерном опсегу мерено је шест фреквенција (90 kHz; 193,9 kHz; 417,7 kHz; 900 kHz; 1,939 MHz; 4,177 MHz) са усредњавањем 200 по једној фреквентној тачки.

### Одређивање диелектричних параметара и примењене корекције

Мерни LCR мостови познати и као AC импедансни спектрометри (индуктивност [L], капацитет [C] и отпорност [R]), мере комплексну импедансу са аутоматским мостовским уравнотежавањем одржавањем AC виртуелног уземљења са једне стране кондензатора.



Слика 32. Блок шема принципа рада мерног LCR моста

Принцип рада мерних LCR мостова (слика 32) је веома једноставан. Они мере AC импедансу применом AC напона на узорак са  $H_{CUR}$  конектора. Струја кроз узорак се мери преко  $L_{CUR}$  конектора, а напон на узорку се мери преко  $H_{ROT}$  и  $L_{ROT}$  конектора. Помоћу измерених вредности струје и напона одређује се фазни угао између њих (угао  $\theta$  или  $\delta$ ). Знајући амплитуду и фазни угао могу се израчунати сви остали диелектрични параметри.

Мерни LCR мостови могу да раде у два стандардна модела мерења:

- 1) Термогени отпор везан редно са реактивним отпором ( $C_s$  или  $L_s$ ),
- 2) Термогени отпор везан паралелно са реактивним отпором ( $C_p$  ili  $L_p$ ).

У случају диелектричних мерења приказаних у овој тези коришћен је  $C_p$  модел мерења а мерни мост је био подешен да директно мери  $G$  и  $B$ . Поред овог пара електричних величина мостови могу да мере и друге парове електричних величина у паралелном моделу мерења ( $C_p$  и  $\tan \delta$ ,  $C_p$  и  $R_p$ , ...) који су повезани следећим релацијама:

$$Y = \sqrt{G^2 + B^2}$$

$$\tan \delta = \frac{G}{B} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$C_p = \frac{B}{2\pi f}$$

$$R_p = \frac{1}{G}$$

где су  $Y$  - адмитанса,  $\tan \delta$  - тангенс диелектричних губитака,  $G$  - кондуктанса,  $B$  - сусцептанса,  $C_p$  - капацитет и  $f$  - фреквенција.

Како LCR мостови мере два диелектрична параметра треба извршити корекцију на оба. Мерне корекције подразумевају мерење диелектричних параметара (базних вредности) целог система под истим условима (фреквенције, усредњавање, температура, притисак, влажност и размак између електрода) без присуства узорка у кондензаторској ћелији. Корекције за  $G$  и  $B$  се врше на следећи начин:

$$G_{\text{узорка}} = G_{\text{мерено}} - G_{\text{базне}}$$

$$B_{\text{узорка}} = B_{\text{мерено}} - B_{\text{базне}} + B_{\text{ћелије}}$$

$$B_{\text{ћелије}} = 2\pi f C_{\text{ћелије}} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}$$



где су  $G_{\text{базне}}$  и  $B_{\text{базне}}$  вредности реалне и имагинарне проводности за цео систем без узорка,  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m диелектрична пропустљивост вакуума,  $\varepsilon_r = 1$  релативна диелектрична пропустљивост вакуума (у случају мерења на атмосферским условима апроксимативно се примењује такође  $\varepsilon_r = 1$ ),  $S$  површина електродне кондензаторске ћелије и  $d$  размак електрода кондензаторске ћелије. Па је:

$$C_{\text{ћелије}} = \varepsilon_0 \frac{S}{d}$$

На основу овога релативну диелектричну пропустљивост узорка је могуће израчунати из релације:

$$\varepsilon' = \frac{C_{\text{узорка}}}{C_{\text{ћелије}}}$$

Где је капацитет узорка  $C_{\text{узорка}}$  прерачунат из:

$$C_{\text{узорка}} = \frac{B_{\text{узорка}}}{2\pi f} = \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{S}{d}$$

или

$$\varepsilon' = \frac{B_{\text{узорка}}}{2\pi f \varepsilon_0} \cdot \frac{d}{S}$$

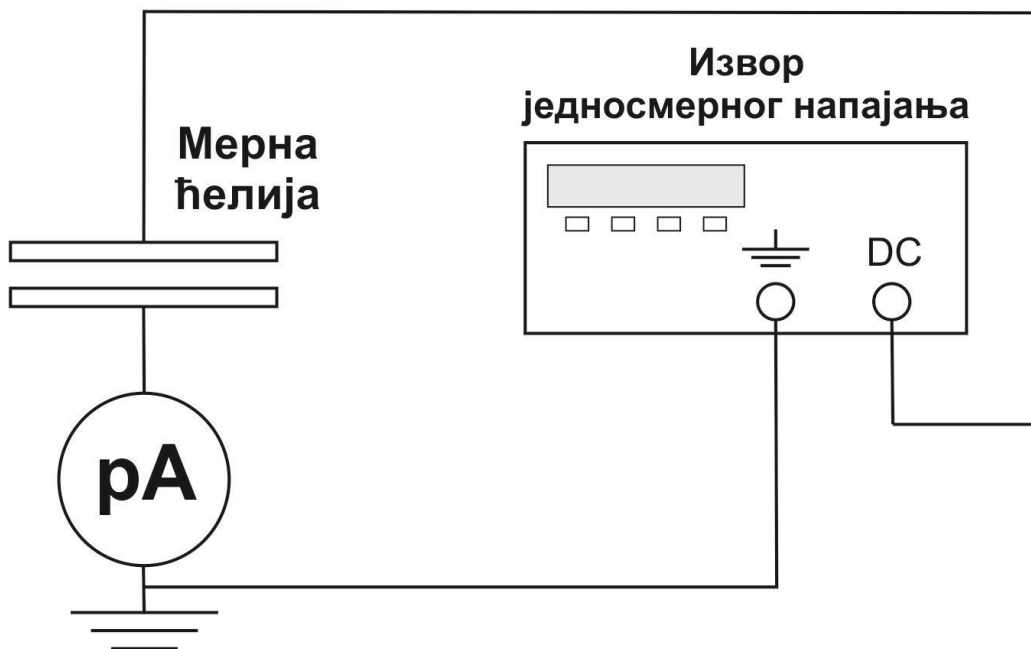
### 5.3.7. Струјно-напонска карактеристика

Узорци iPP и aPS димензија  $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$  и дебљине око 0,1 mm су смештани у ћелију, посебно направљену за ову сврху. Мерна ћелија је смештена у Фарадејев кавез. Пре мерења узорци су премазани графитним слојем са обе стране због бољег контакта са електродама ћелије.

За мерење струјно-напонске карактеристике коришћен је високонапонски извор једносмерног напајања 245 Keithley. Напон је мењан од 100 V до 1500 V у произвољним напонским корацима и временским размацима од по 70 s. Све време мерена је јачина струје кроз узорак осетљивим Keithley 2401 пикоамперметром. Блок шема експерименталне поставке је приказана на слици 33.

На основу прецизно измерене дебљине узорка на пет места уз помоћ микрометарског завртња прерачуната је средња вредност дебљине узорка. Знајући

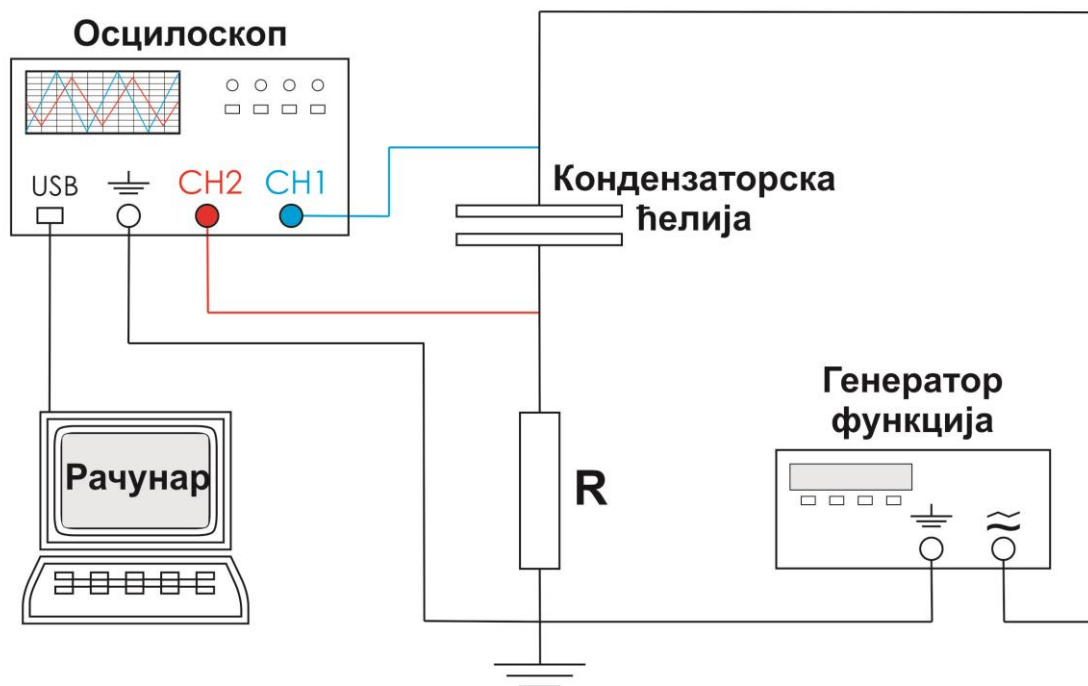
површину ћелије ( $S$ ) израчуната је густина електричне струје ( $J=I/S$ ). Средња вредност дебљине узорка ( $d_s$ ) је искоришћена за израчунавање јачине електричног поља ( $E=V/d_s$ ).



Слика 33. Блок шема поставке за снимање струјно-напонске карактеристике

### 5.3.8. Метода поређења одзива добијених применом синусног и троугластог сигнала на полимере и композите полимера

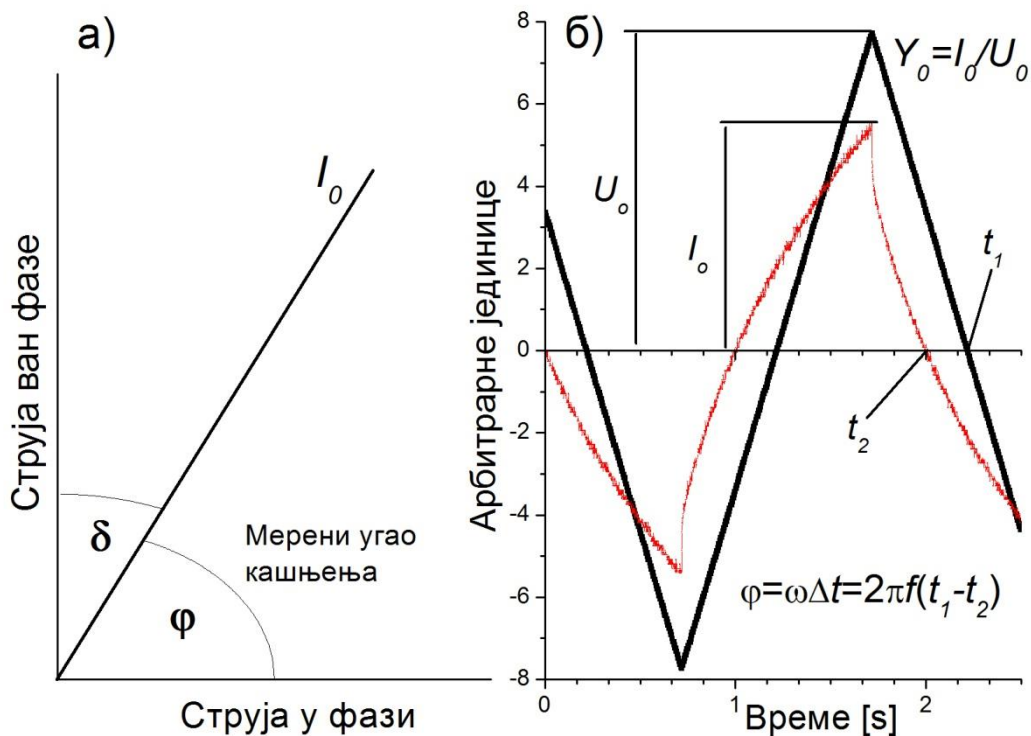
Електрична мерења су изведена уз помоћ Nameg НМО2022 дигиталног осцилоскопа. Као извор наизменичног сигнала (синусног и троугластог) коришћен је 25 MHz Arbitrary generator НMF 2525 Nameg генератор функција. Примењена је амплитуда наизменичног сигнала од 20 V у фреквентном опсегу од 0,2 Hz до 90 kHz. Кондензаторска ћелија димензија  $100 \cdot 100 \text{ mm}^2$  са узорком дебљине од 0,1 mm је смештена у Фарадејев кавез. Мерења су изведена на собној температури, нормалном атмосферском притиску и релативној влажности 40%. Слика експерименталне поставке је приказана на слици 34.



Слика 34. Блок шема експерименталне поставке методе поређења одзива различитом побудом

У процедури мерења, електрична струја кроз узорак је мерена преко отпорника  $R$  (капацитета мањег од  $10^{-11}$  F). Присуство овог отпорника може проузроковати кривљење троугластог сигнала који се примењује на узорак. Због овог разлога вредности  $R$  (отпорна декада) су мењане на тај начин да се обезбеди пад напона на отпорнику не већи од 1% напона који даје генератор функција.

Електрична струја која протиче кроз узорак је рачуната по формули  $I(t) = U_{CH2}(t)/R$ , док је напон на узорку рачунат из релације  $U_y(t) = U_{CH1}(t) - U_{CH2}(t)$ . На приказане резултате је примењена корекција  $I_M(t) = I_M(t) - I_B(t)$ , где је  $I_M(t)$  струја кроз узорак,  $I_M(t)$  струја мерена док је узорак у кондензаторској ћелији и  $I_B(t)$  је струја мерена када је кондензаторска ћелија празна. Вредност струје при свакој фреквенцији ( $f$ ) је одређена као усредњена вредност у трајању од најмање  $10/f$ .



Слика 35. а) Фазни дијаграм струја за синусну побуду б) Одзив PVA на троугласту побуду на 0.5 Hz

Резултати мерења добијени применом синусне побуде су повезани са добро познатим струјним фазним дијаграмом приказаним на слици 35а. где је  $I_0$  амплитуда струје. За разлику од амплитуде струје добијене применом синусног напона, амплитуда струје добијена применом троугластог облика сигнала је увек у фази са амплитудом напона. Због овога, угао кашњења је одређиван при услову  $I(t_2) = V(t_1) = 0$  као што је приказано на слици 35б. Амплитуде проводности су дефинисане као  $Y_0 = I_0 / U_0$  за оба облика побудног сигнала, где су  $U_0$  и  $I_0$  максималне вредности мереног напона и струје респективно. Обрада података је извршена у script програму оригинално дизајнираном за ову сврху у Лабораторији за физику кондензованог стања и физику материјала на Физичком факултету [59].

## 6. Резултати и дискусија

### 6.1. Одређивање концентрација алкалних и прелазних метала у композитима iPP и aPS ICP-OES

Аналитичка метода индуктивно купловане плазме са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES) је спроведена у циљу идентификације и квантификације алкалних и прелазних метала у композитима на бази изотактичног полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) третираних у растворима засићених соли алкалних и прелазних метала. Примењена је на 74 узорка, 2 нетретирана и 72 третирана узорка добијених одвојеним третманима у засићеним воденим растворима алкалних соли (LiCl, NaCl, KCl), и соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>), применом DC електричних потенцијала (+4kV, -4kV и потенцијал земље) на температурама од 23 °C и 90 °C.

Пре анализе третираних узорка одређене су концентрације метала (Li, Na, K, Mn, Fe и Ni) у плочицама iPP и aPS, које нису подвргнуте третману, ради контроле. Исти поступак анализе, описан у одељку 5.3.1, примењен је за нетретиране и третиране узорке. У табели 3 приказане су концентрације метала у јединицама ppb. Раствор је добијен када је око 1,0002 g iPP спаљено до пепела а затим остатак растворен у волуметријском суду од 10 ml. У табели 4 приказане концентрације метала у раствору 1,0001 g aPS са 10 ml растварача. Мерење концентрација је поновљено три пута и израчунате су средња вредност, стандардна девијација и релативна стандардна девијација.

Табела 3. Концентрације алкалних и прелазних метала у нетретираном узорку iPP

	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
Мерење 1 [ppb]	0,0218	-25,83	-38,49	0,0649	-0,7741	-0,3440
Мерење 2 [ppb]	0,0093	-25,65	-40,30	0,0019	-0,2586	-0,4246
Мерење 3 [ppb]	0,0395	-25,35	-39,61	0,0871	-1,4040	-0,1056
Средња вредност [ppb]	<b>0,0235</b>	<b>-25,61</b>	<b>-39,46</b>	<b>0,0513</b>	<b>-0,8122</b>	<b>-0,2914</b>
Стандардна девијација [ppb]	0,0151	0,24	0,91	0,0442	0,5736	0,1659
Релативна стандардна девијација [%]	64,38	0,93	2,31	86,19	70,62	56,92

Табела 4. Концентрације алкалних и прелазних метала у нетретираном узорку aPS

	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
Мерење 1 [ppb]	0,2244	-44,01	-24,25	0,0949	0,1527	-0,2494
Мерење 2 [ppb]	0,2134	-44,78	-45,51	0,0478	0,6207	0,5402
Мерење 3 [ppb]	0,2245	45,40	-41,49	0,0226	0,8768	0,5022
Средња вредност [ppb]	<b>0,2208</b>	<b>-44,73</b>	<b>-37,08</b>	<b>0,0400</b>	<b>0,5501</b>	<b>0,2643</b>
Стандардна девијација [ppb]	0,0063	0,70	11,26	0,0591	0,3672	0,4453
Релативна стандардна девијација [%]	2,87	1,55	30,45	147,60	66,75	168,50

На основу израчунатих средњих вредности концентрација метала (табеле 3 и 4) може се видети да је у полазним (чистим) полимерима iPP и aPS концентрација метала испод границе детекције (негативне вредности) или на доњој граници детекције (приказано у одељку 5.3.1). Позитивне вредности концентрација су узете у обрачун концентрација третираних полимера као корекција.

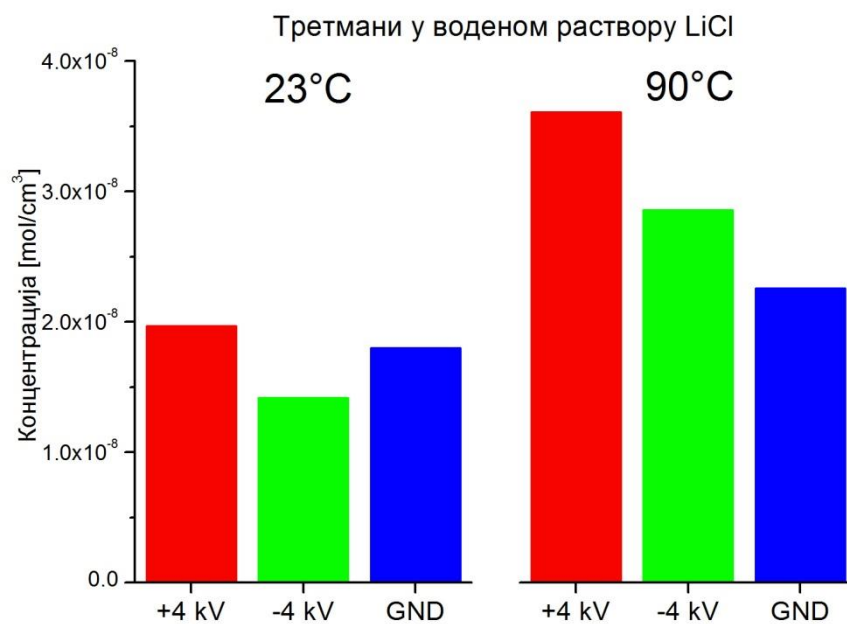
На сликама 36-41, приказане су концентарације Li, Na, K, Mn, Fe и Ni у композитима добијеним третирањем плочица iPP у растворима засићених соли алкалних и прелазних метала, док су на сликама 42-47 приказане детектоване концентрације Li, Na, K, Mn, Fe и Ni у композитима добијеним третирањем плочица aPS у растворима засићених соли алкалних и прелазних метала. Регистроване концентрације алкалних и прелазних метала у композитима на бази iPP се крећу у опсегу од  $3,53 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  до  $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ , док се концентрације алкалних и прелазних метала у композитима на бази aPS крећу у опсегу од  $1,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$  до  $6,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ .

Добијени резултати су потврдили присуство метала у полимерним матрицама iPP и aPS третираних у растворима засићених соли алкалних и прелазних метала. Анализом добијених резултата констатована је виша концентрација метала код узорка који су добијени третманом у растворима засићених соли на температури од  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  у односу на узорке третиране на  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ово се објашњава чињеницом да се изнад температуре стаклог прелаза полимера ( $T_g$ ), сегментна мобилност полимерних ланаца повећава што омогућава лакше дифундовање пенетраната [34]. Температуре стаклог прелаза ( $T_g$ )

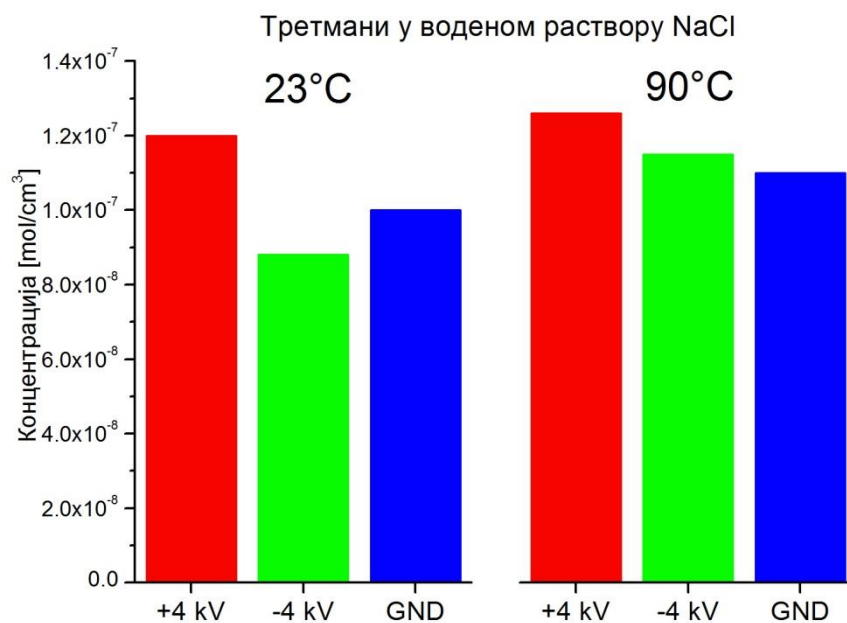
полазних полимерних матрица одређене су DSC методом, за iPP износи  $T_g \approx 0$  °C а за aPS,  $T_g \approx 90$  °C. Такође сегментна мобилност полимерних ланаца зависи од степена кристаличности [34], за узорак iPP степен кристаличности је 35%, а за узорак aPS, 0%. Већи број параметара:  $T_g$ , степен кристаличности, величина пенетраната, степен апсорпције, који истовремено утичу на дифундовање металних честица у полимерну матрицу приликом добијања композита а тиме и на концентрацију металних честица у композиту усложњава закључак о утицају појединачних параметара.

За добијање полимерних нанокомпозита, у овом раду су први пут, колико је познато на основу доступне литературе, примењени различити потенцијали при третирању полимерних матрица. Примењена су три DC електрична потенцијала: +4 kV, -4 kV и потенцијал земље. На основу добијених концентрација приказаних на сликама 36-47, може се видети да су, за све узорке добијене применом потенцијала од -4 kV током третмана, концентрације алкалних и прелазних метала у полимерним матрицама ниже него код узорака добијеним применом +4 kV потенцијала током третмана. У случају третмана на 23 °C при примењеном потенцијалу земље добијене су веће концентрације алкалних и прелазних метала у полимерним матрицама него при примени потенцијала од -4 kV. Примењени потенцијал од +4 kV, током третирања полимерних матрица, утиче на већу дифузију алкалних и прелазних метала на обе температуре (23 °C и 90 °C) у поређењу са примењеним потенцијалом земље и негативним потенцијалом. На основу добијених резултата може се констатовати да се применом позитивног потенцијала током третмана добијају веће концентрације металних честица у полимерној матрици у односу на примену друга два потенцијала [60].

Редослед концентрација, добијеним третманом на 90 °C, алкалних метала у композитима на бази iPP је  $Na > Li > K$ , а редослед концентрација прелазних метала:  $Fe > Ni > Mn$ . У композитима на бази aPS редослед концентрација алкалних металних честица је:  $Li > Na > K$ , а редослед прелазних метала:  $Fe > Ni > Mn$ . Добијени резултати указују да је највиша концентрација металних честица добијена у узорцима iPP третираних у zasiћеном воденом раствору  $FeCl_2$ .

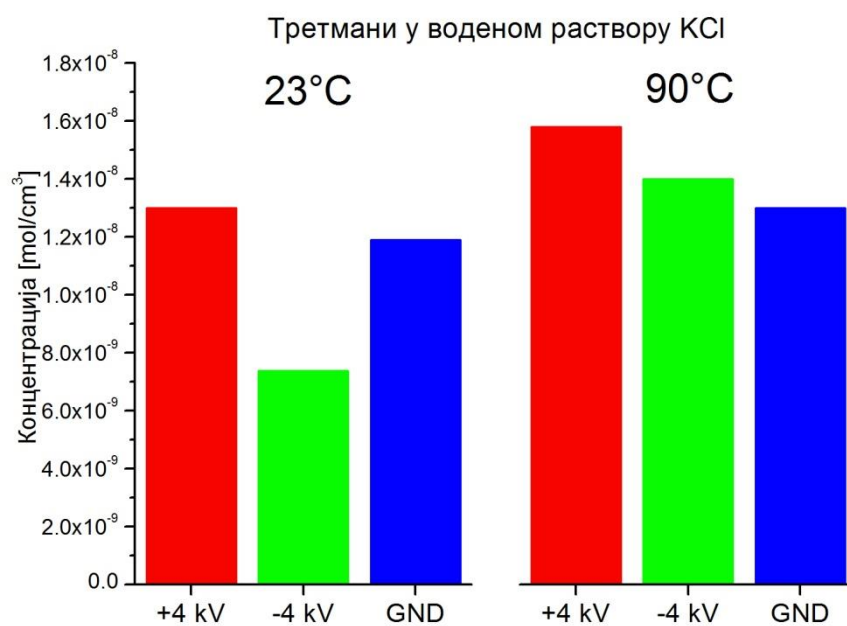


Слика 36. Концентрација Li у узорку изотактичког полипропилена (iPP) третираног у засићеном воденом раствору LiCl

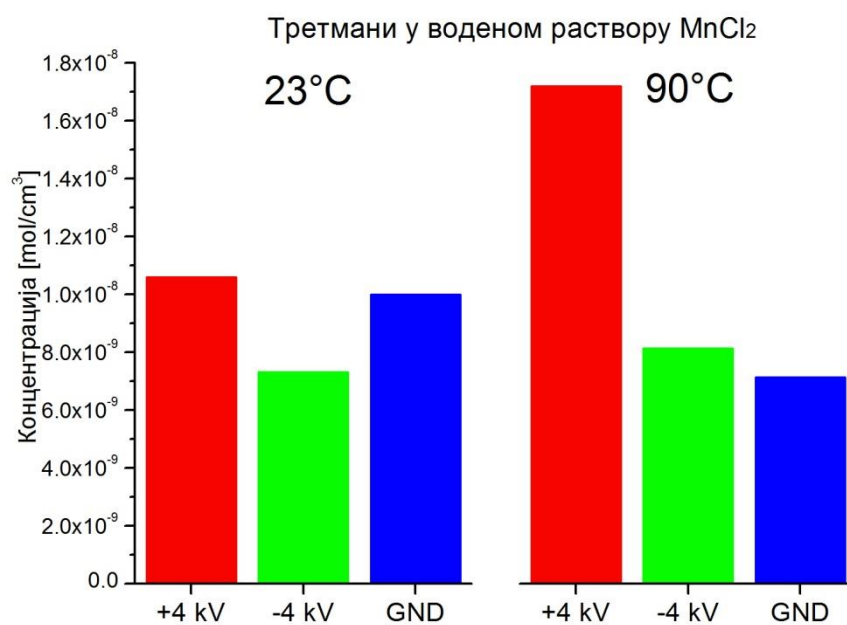


Слика 37. Концентрација Na у узорку изотактичког полипропилена (iPP) третираног у засићеном воденом раствору NaCl

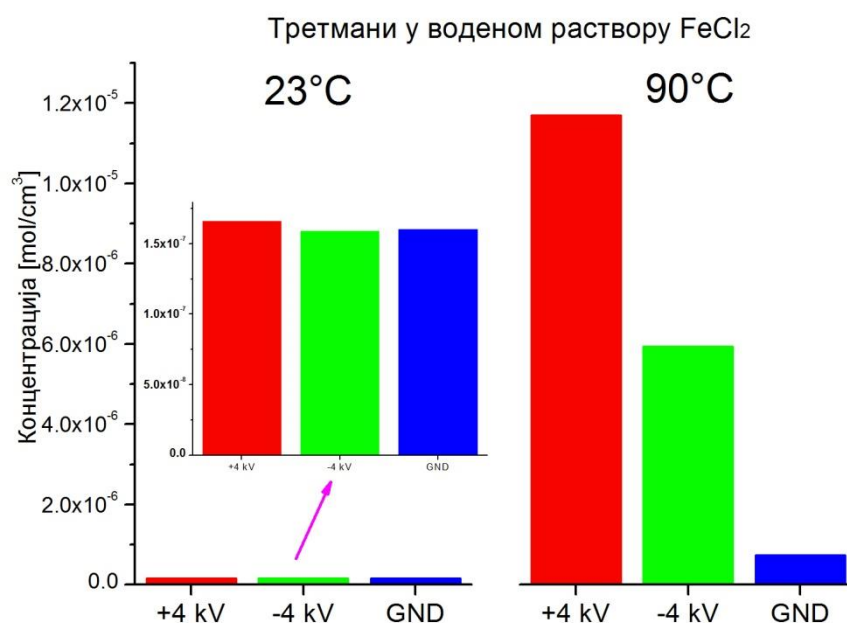




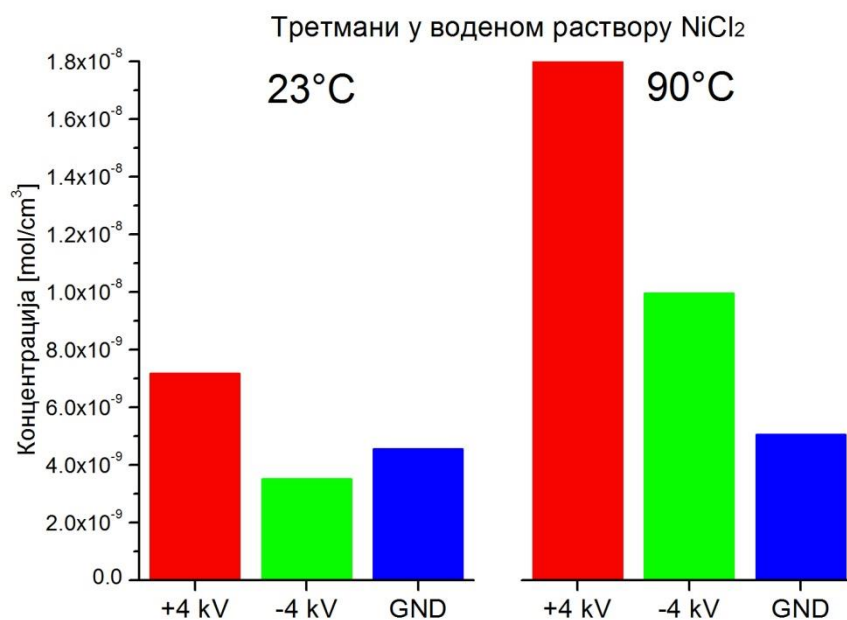
Слика 38. Концентрација К у узорку изотактичког полипропилена (iPP) третираног у zasiћеном воденом раствору KCl



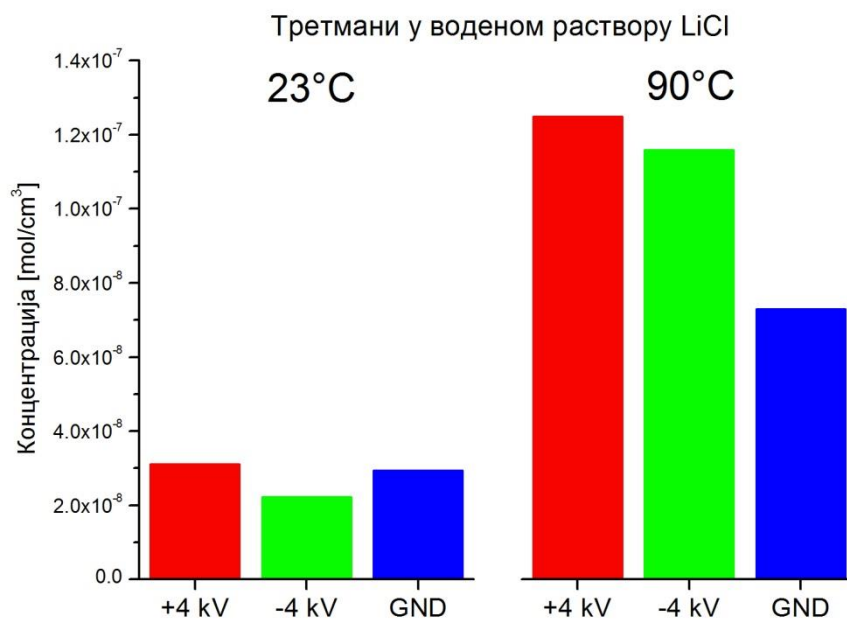
Слика 39. Концентрација Mn у изотактичком полипропилену (iPP) третираног у zasiћеном воденом раствору MnCl<sub>2</sub>



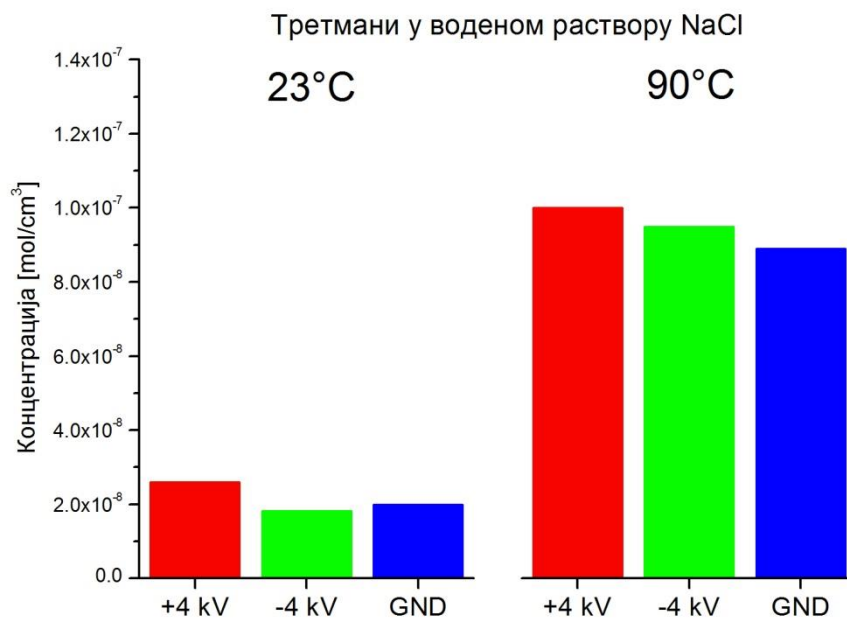
Слика 40. Концентрација Fe у узорку изотактичког полипропилена (iPP) третираног у zasiћеном воденом раствору FeCl<sub>2</sub>



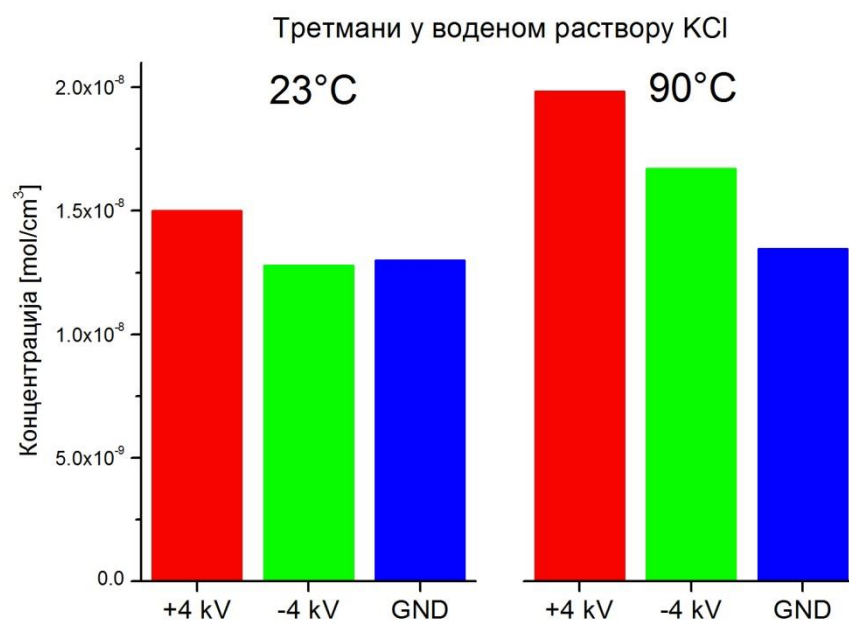
Слика 41. Концентрација Ni у узорку изотактичког полипропилена (iPP) третираног у zasiћеном воденом раствору NiCl<sub>2</sub>



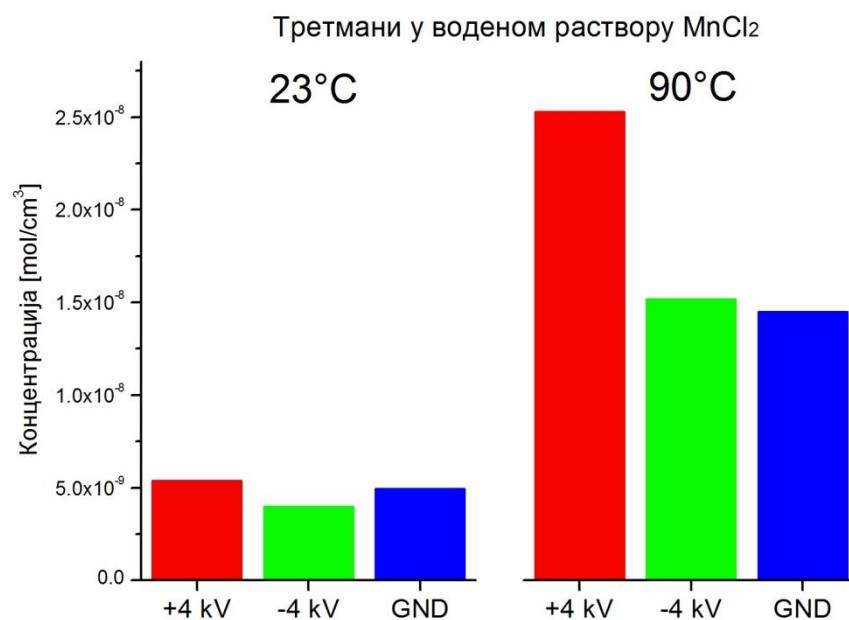
Слика 42. Концентрација Li у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у zasiћеном воденом раствору LiCl



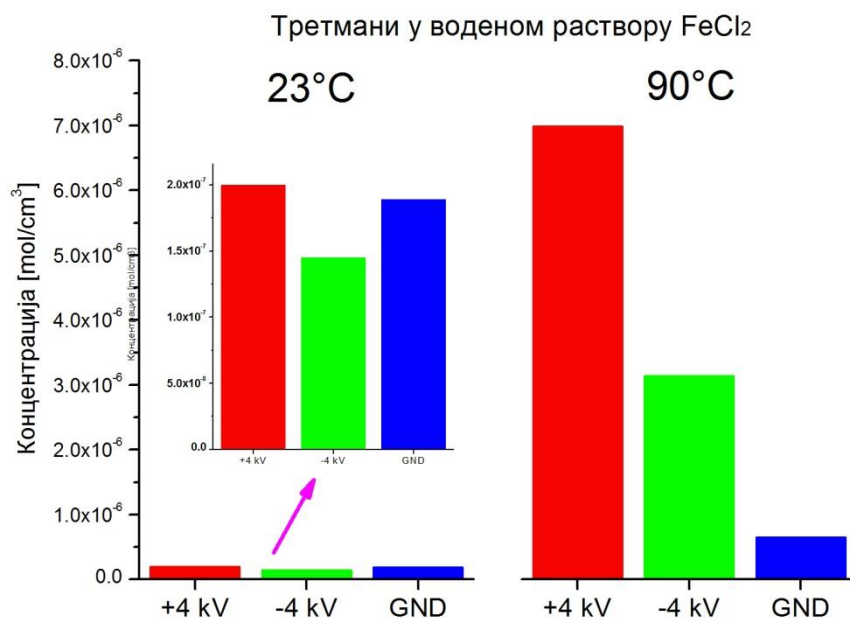
Слика 43. Концентрација Na у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у zasiћеном воденом раствору NaCl



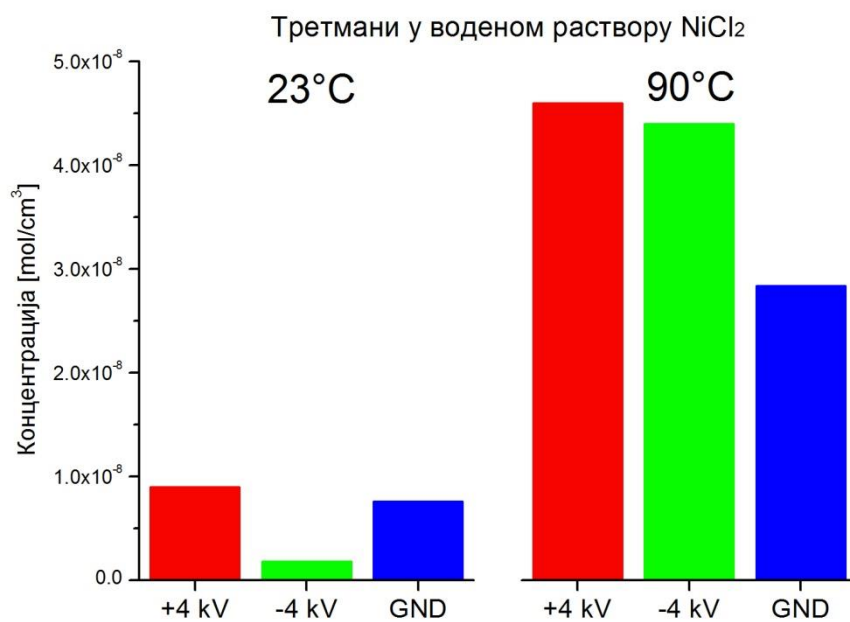
Слика 44. Концентрација К у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у zasiћеном воденом раствору KCl



Слика 45. Концентрација Mn у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у zasiћеном воденом раствору MnCl<sub>2</sub>



Слика 46. Концентрација Fe у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у засићеном воденом раствору  $\text{FeCl}_2$



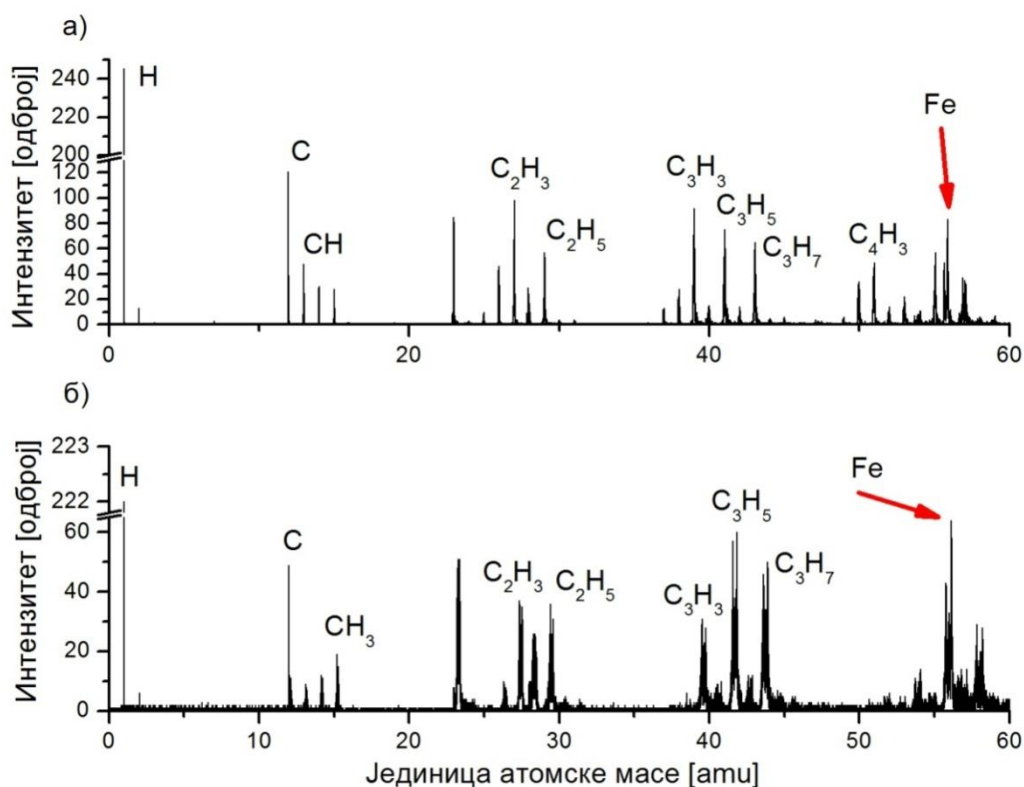
Слика 47. Концентрација Ni у узорку атактичког полистирена (aPS) третираног у засићеном воденом раствору  $\text{NiCl}_2$

Уз помоћ ICP-OES методе је закључено да су највише концентрације метала добијене у полимерним матрицама iPP и aPS које су третиране засићеним воденим растворима алкалних соли (LiCl, NaCl, KCl), и соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>), на температури 90 °C, применом DC електричног потенцијала од +4 kV. Примењени потенцијал од +4 kV приликом третирања полимерних матрица утиче на већу дифузију алкалних и прелазних метала на обе температуре раствора (23 °C и 90 °C) у поређењу са примењеним -4 kV и потенцијалом земље.

## 6.2. Јонско мапирање попречног пресека композита методом TOF SIMS

Површина попречног пресека узорака је снимана коришћењем методе спектрометрије масе секундарних јона преко времена лета (TOF SIMS). Сlike су генерисане мапирањем позитивних секундарних јона. Анализом слика, разматрано је како вредности температуре и примењеног потенцијала утичу на дисперзију и дистрибуцију калијума и гвожђа у полмерним матрицама iPP и aPS третираних у засићеним воденим растворима NaCl и FeCl<sub>2</sub>.

Јони бизмута (Bi<sup>+</sup>) из јонског извора бомбардују површину полимера кидајући везе дугачких полимерних ланаца услед чега настаје велики број јона угљоводоника који се разликују по својој маси што се види на слици 48 спектра маса, такође се види и пик који припада Fe (55,847 amu). Спектар маса карактеристичних јона за aPS и iPP је документован у литератури [61-63].



Слика 48. Позитивни јонски спектар добијен са Bi<sup>+</sup> јонским извором за: а) aPS третиран у воденом раствору FeCl<sub>2</sub> на 90 °C и +4 kV потенцијалу, б) iPP третиран у воденом раствору FeCl<sub>2</sub> на 90 °C и +4 kV потенцијалу, у опсегу маса од 0-60 amu.

Профил тоталног одброја детектованих угљоводоника је добијен одређивањем суме појединачних одброја угљоводоника (слике 49в-56в). Профил тоталног одброја је коришћен за одређивање границе узорка посматрањем граница профила тоталног одброја и узимањем полувисине граничних вредности. Како је полимер сачињен од ланца угљоводоника профил тоталног одброја даје информацију о ширини профила и топографији узорка. Профили одброја детектованог калијума и гвожђа на површинама попречног пресека узорака (слике 49б-56б) представљају сумирани одброј по у-оси детектованих метала и кореспондира сликама 49а-56а.

Да би се добила реалнија информација о профилима одброја метала вршено је нормирање одброја детектованих метала Fe и K (слике 49г-56г). Ово је урађено да би се избегао утицај неравнина и засенчења. Услед неравне површине узорка настају како засенчења тако и регије повишеног одброја. Засенчења такође настају због кристалних фаза у полимеру у које скоро уопште не продиру честице пенетраната [64].

На сликама 49-52 су приказани узорци добијени третманом iPP-а и aPS у засићеном воденом раствору KCl применом +4 kV DC потенцијала на температурама 23 °C и 90 °C. Поређењем iPP плочица третираних на 23 °C (слика 49а) и 90 °C (слика 50а) може се приметити да узорци добијени при третману на 90 °C имају бољу дистрибуцију калијума. Исто важи и за узорке aPS третираних на 23 °C (слика 51а) и 90 °C (слика 52а). Види се да профил нормираног одброја калијума узорака третираних на 90 °C (слике 50г,52г) има више вредности у поређењу са профилем узорака третираних на 23 °C (слике 49г,51г). За узорке третиране на 23 °C (слике 49а,б и слике 51а,б) види се да је калијум лоциран углавном у површинској области груписан више на једној од страна узорка и такође се примећује лоша дисперзија и дистрибуција калијума у запремини узорака. Са слика 50а,г се може приметити прилично добра дистрибуција и дисперзија калијума са обе стране узорка са ширином од око 100  $\mu\text{m}$ , док у се у средини узорка види мало калијума. Различити експерименти базирани на методи евапорације и термалне депозиције указују да дубина дифузије код најмобилнијих атома племенитих метала могу бити реда величине 100 nm или мања при високим температурама [64-67]. Дебљина филма је веома важан параметар који утиче на

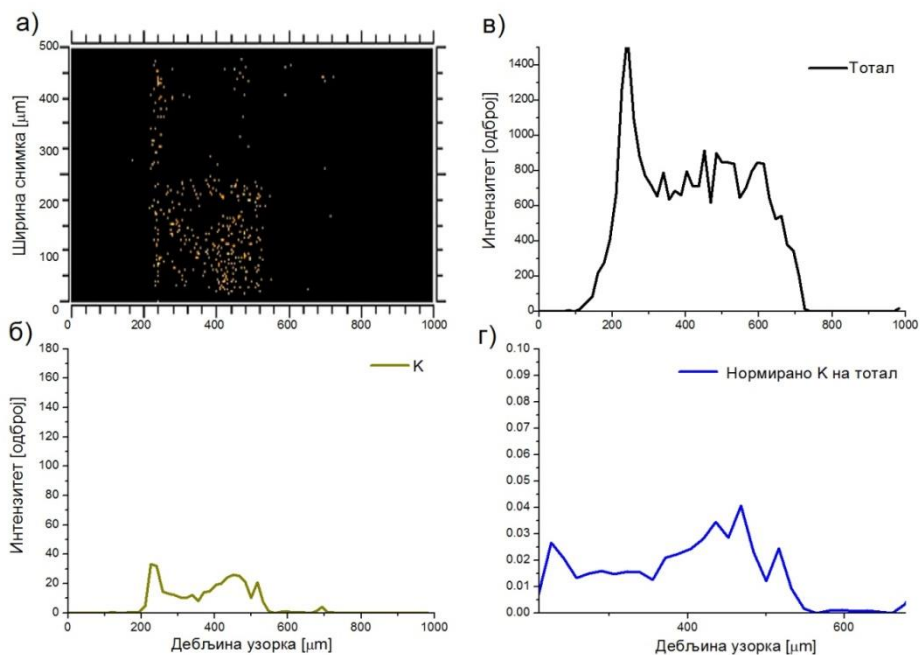


кинетику дифузије [41]. Слика 52г приказује профил нормираног одброја калијума код узорка третираног на 90 °C и види се да постоји прилично добра дистрибуција и дисперзија честица калијума у читавој запремини узорка.

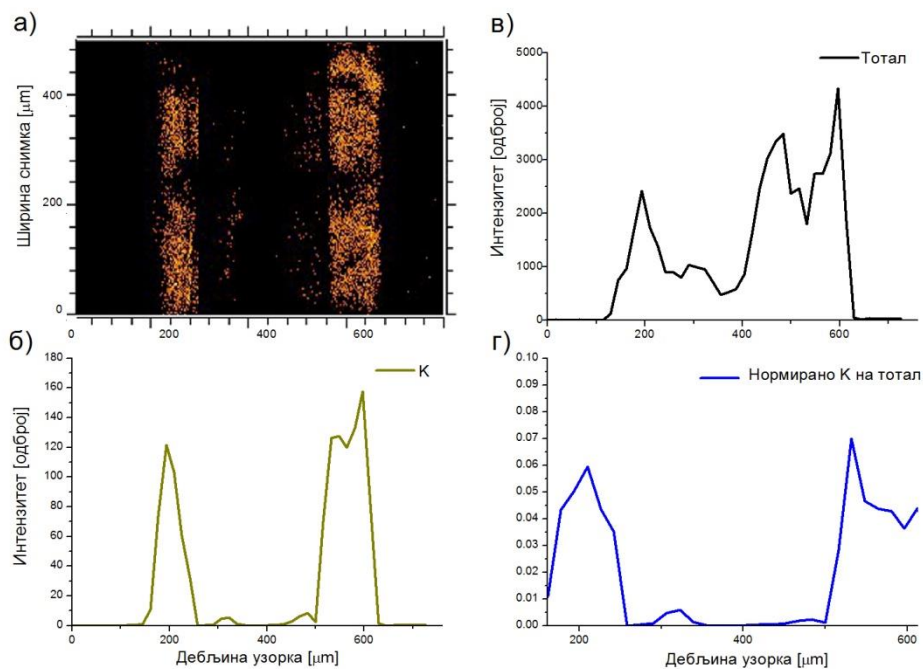
На сликама 53-56 су приказани узорци добијени третманом iPP-а и aPS у засићеном воденом раствору FeCl<sub>2</sub> применом +4 kV DC потенцијала на температурама 23 °C и 90 °C. Њиховим поређењем може се запазити да је ефекат више температуре на повећан одброј евидентан. Код свих узорака је карактеристично груписање гвожђа уз површине узорака са малим одбројем гвожђа у запремини узорака. Код узорка iPP третираног на 90 °C (слика 54г) се види јак одброј гвожђа са обе стране површине узорка до дубине од око 100 μm са малим одбројем у запремини узорка. Слично понашање се бележи и код узорка aPS третираног на 90 °C (слика 56г) где се са обе стране површине узорка види значајан одброј до дубине од око 50 μm.

Узорци добијени применом позитивног DC потенцијала (+4 kV) у засићеним воденим растворима KCl и FeCl<sub>2</sub> на 90 °C показују добру дисперзију и дистрибуцију калијума и гвожђа са обе стране површине узорака у слоју од 50 μm до 100 μm. На основу овог резултата констатовано је да су полимерне матрице мање дебљине у опсегу од 100 μm до 200 μm одговарајуће за добијање нанокompозита методом која је развијена и приказана у одељку 5.2.

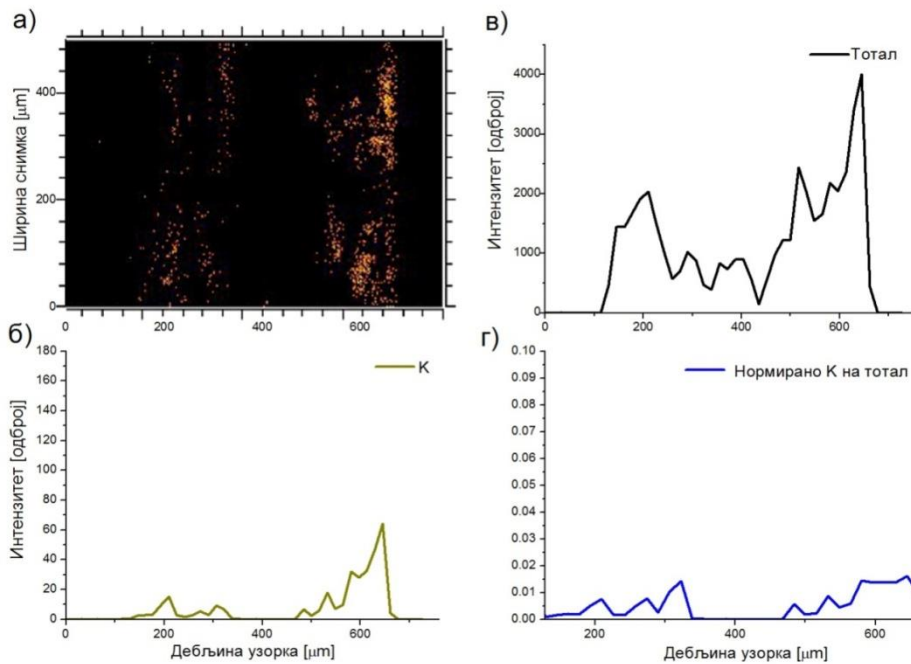
Повећан нормирани одброј узорака добијених при третману на 90 °C као и боља дистрибуција и дисперзија се могу објаснити чињеницом да се на овој температури iPP налази значајно изнад своје температуре стакластог прелаза ( $T_g$ ), док aPS достиже своју температуру стакластог прелаза ( $T_g$ ). Изнад  $T_g$  аморфна фаза полимера омекшава, па позитивни јони (катјони) лакше дифундују у слободну запремину полимера. Концепт слободне запремене у полимерима дефинише слободну запремину као запремину која није заузета материјом [41]. Ефекат температуре је јако изражен и резултује повећањем нормираног одброја калијума и гвожђа. Ово је такође потврђено и употребом ICP OES методе (одељак 6.1) која је показала веће концентрације метала на вишим температурама третмана.



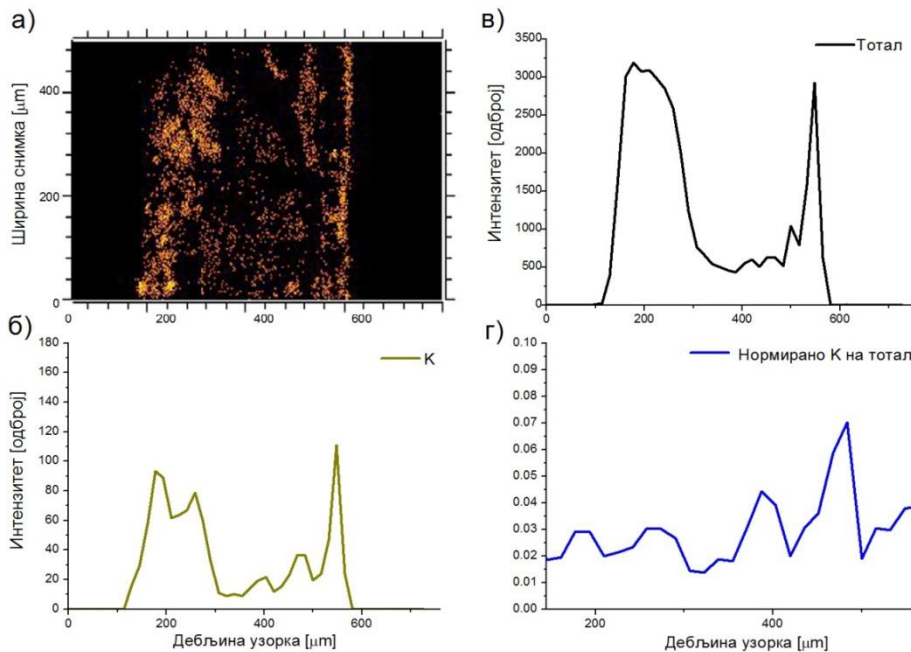
Слика 49. Узорак iPP-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору KCl на 23 °C: а) снимак попречног пресека одброја калијума, б) профил одброја калијума, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја калијума на тотални одброј угљоводоника



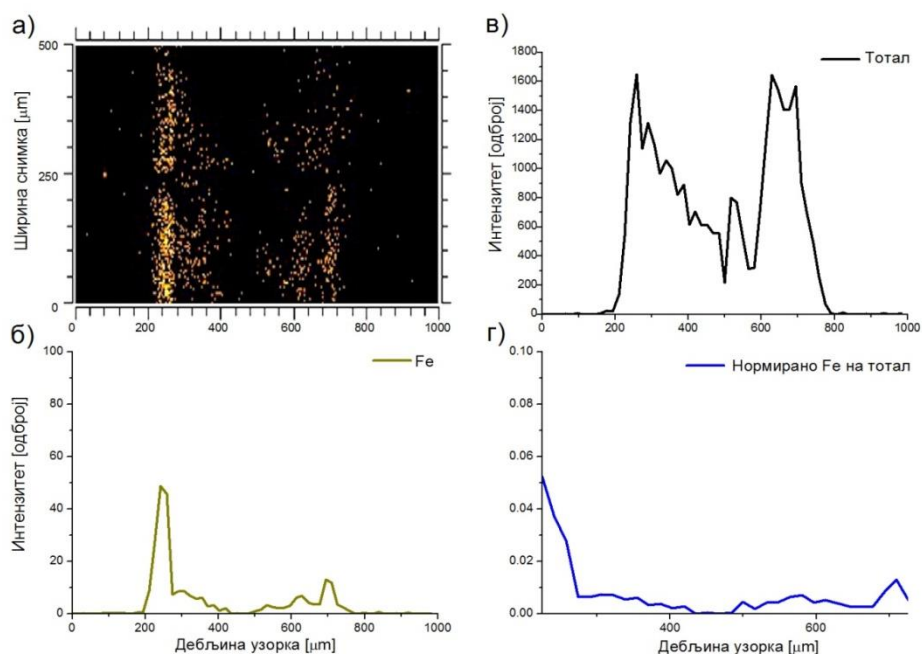
Слика 50. Узорак iPP-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору KCl на 90 °C: а) снимак попречног пресека одброја калијума, б) профил одброја калијума, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја калијума на тотални одброј угљоводоника



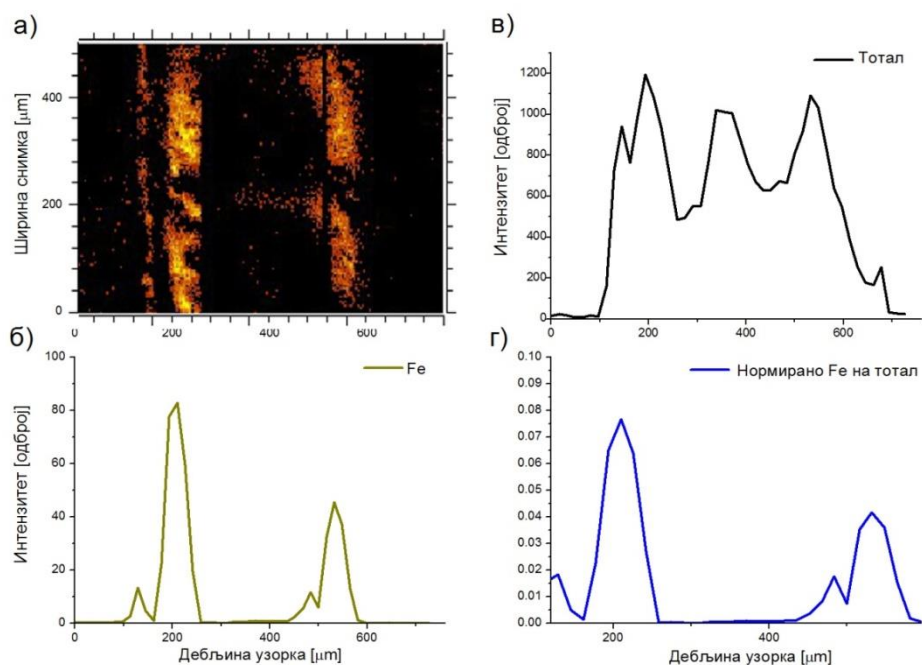
Слика 51. Узорак aPS-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору KCl на 23 °C: а) снимак попречног пресека одброја калијума, б) профил одброја калијума, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја калијума на тотални одброј угљоводоника



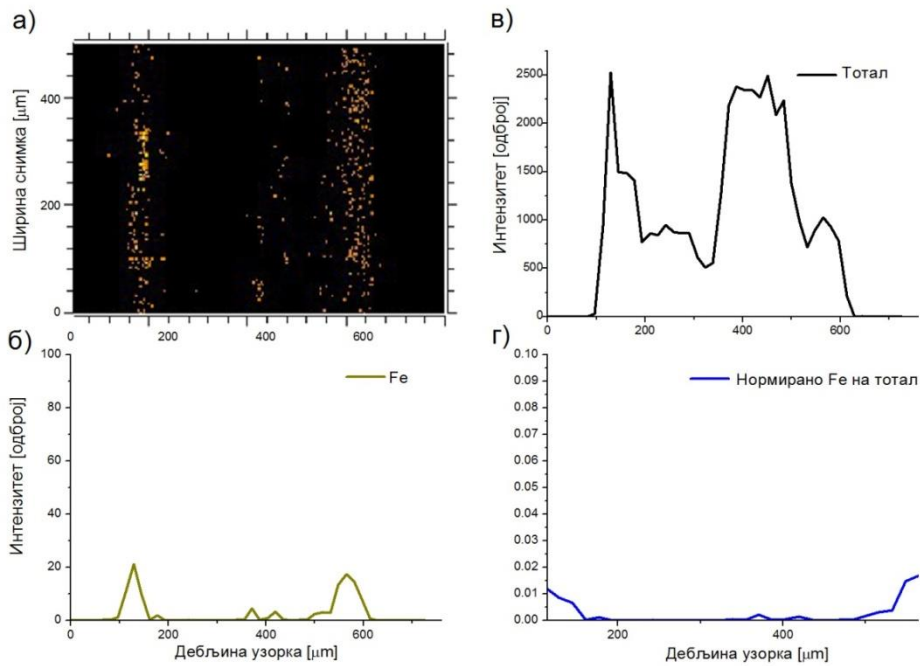
Слика 52. Узорак aPS-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору KCl на 90 °C: а) снимак попречног пресека одброја калијума, б) профил одброја калијума, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја калијума на тотални одброј угљоводоника



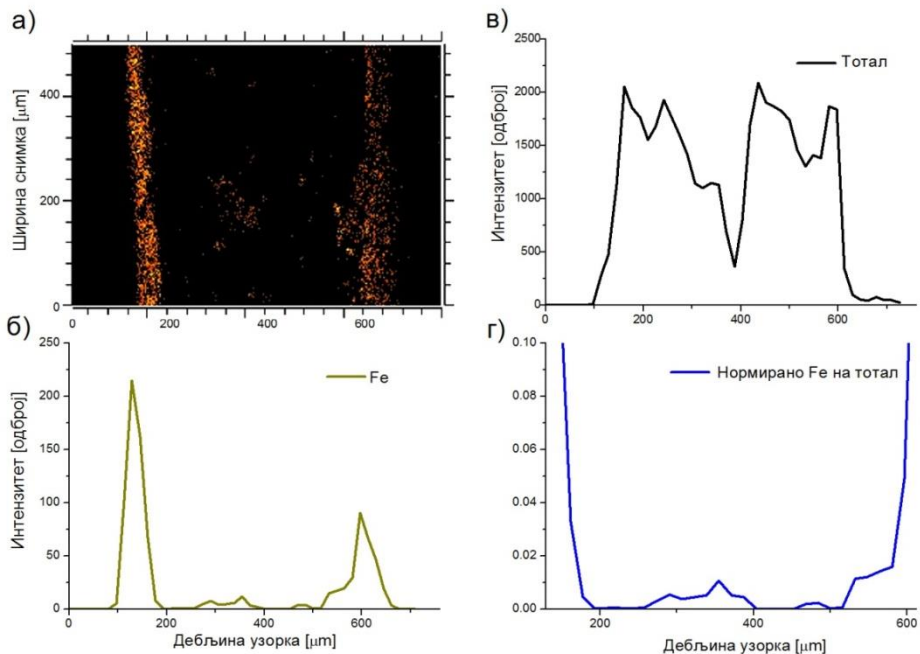
Слика 53. Узорак iPP-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на 23 °C: а) снимак попречног пресека одброја гвожђа, б) профил одброја гвожђа, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја гвожђа на тотални одброј угљоводоника



Слика 54. Узорак iPP-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на 90 °C: а) снимак попречног пресека одброја гвожђа, б) профил одброја гвожђа, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја гвожђа на тотални одброј угљоводоника



Слика 55. Узорак aPS-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору FeCl<sub>2</sub> на 23 °C: а) снимак попречног пресека одброја гвожђа, б) профил одброја гвожђа, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја гвожђа на тотални одброј угљоводоника



Слика 56. Узорак aPS-а добијен применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору FeCl<sub>2</sub> на 90 °C: а) снимак попречног пресека одброја гвожђа, б) профил одброја гвожђа, в) профил тоталног одброја расејаних угљоводоника, г) профил нормираног одброја гвожђа на тотални одброј угљоводоника

### 6.3. Морфолошка карактеризација нанокомпозита - SEM

За морфолошку карактеризацију узорака композита на бази полимерних матрица изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) са диспергованим честицама метала, примењена је скенирајућа електронска микроскопија (SEM). Карактеризација је урађена да би се добиле информације о утицају поступка припреме и третирања плочица. За приказ су изабрани узорци добијени третманом плочица изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) у засићеним воденим растворима соли алкалних метала, KCl и NaCl, при температури од 90 °C и потенцијалу од +4 kV.

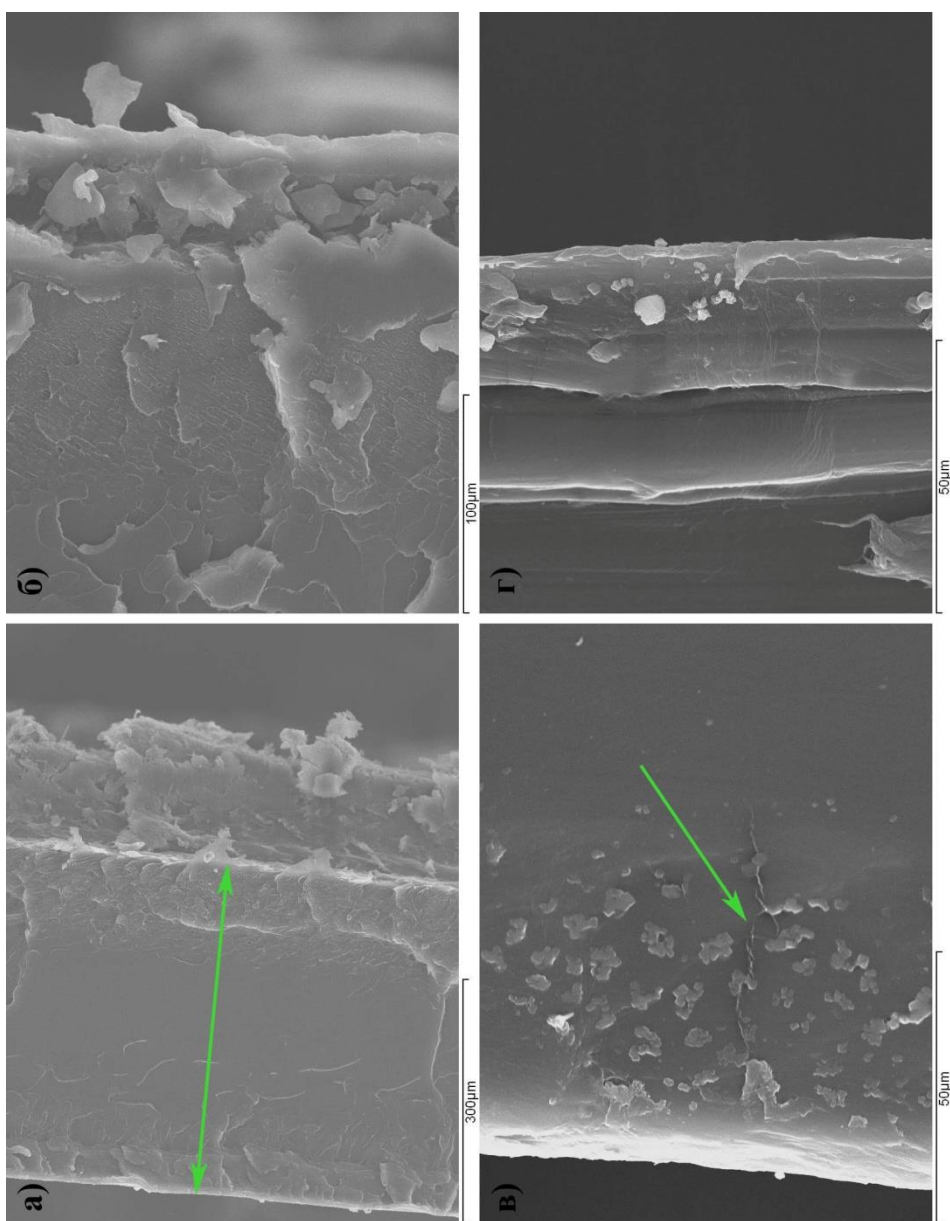
На слици 57а се види цео попречни пресек узорка aPS третираног у воденом раствору KCl, зеленом стрелицом је обележена његова дебљина која износи око 400  $\mu\text{m}$ . Са десне стране се види површина узорка под углом на којој се виде љуспице полимера као и бразде настале поступком сувог полирања приликом припреме узорка. Због велике чврстине aPS на самом пресеку узорка виде се трагови сечења скалпелом и пуцања полимера услед ломљења.

Микрографски снимак дела попречног пресека aPS третираног у воденом раствору NaCl приказан је на слици 57б. Са десне стране слике се види линија површине узорка на којој се виде опиљци полимера, а услед бољег увећања него на претходној слици виде се правилни паралелни зарези на полимеру (дужине око 1  $\mu\text{m}$ ) настали услед ломљења полимера после засецања скалпелом, као и траг засецања на око 30  $\mu\text{m}$  дубине од површине узорка који је такође изазвао пуцање полимера и стварање опиљака.

Следећи SEM микрографски снимак (слика 57в) приказује узорак iPP третираног у засићеном воденом раствору KCl. Са леве стране слике се види линија површине узорка. Примећено је да је у неким деловима узорка дошло до настајања микропукотина. Оне настају у процесу производње плочица полимера у поступку компресионог калупљења или поступку квенчовања. Микропукотине су искључиво локализоване до саме површине узорка. Такође постоји могућност да су пукотине настале у самом поступку припреме плочица за третман односно приликом полирања. У околини микропукотина је дошло до формирања већих агрегата и агрегата кристала (1-10  $\mu\text{m}$ ) који су настали у поступку сушења раствора који је заостао у пукотинама узорка. Посматрањем већег броја узорака

установљено је да код већине није дошло до појављивања микропукотина или је дошло до појављивања микропукотина у занемарљивој мери, тако да ова појава није значајније утицала на валидност осталих резултата добијених другим методама.

Слика 57г приказује микрографски снимак iPP третираног у воденом раствору NaCl. На десној страни слике се види линија површине узорка и паралелно са њом више линија. Ове линије су настале у поступку сечења узорка скалпелом. Такође се на слици виде опилци услед сечења.



Слика 57. SEM микрографски снимци попречног пресека плочица композита добијених при третирању на 90 °C и потенцијалу +4 kV: а) aPS третиран у воденом раствору KCl, б) aPS третиран у воденом раствору NaCl, в) iPP третиран у воденом раствору KCl, г) iPP третиран у воденом раствору NaCl

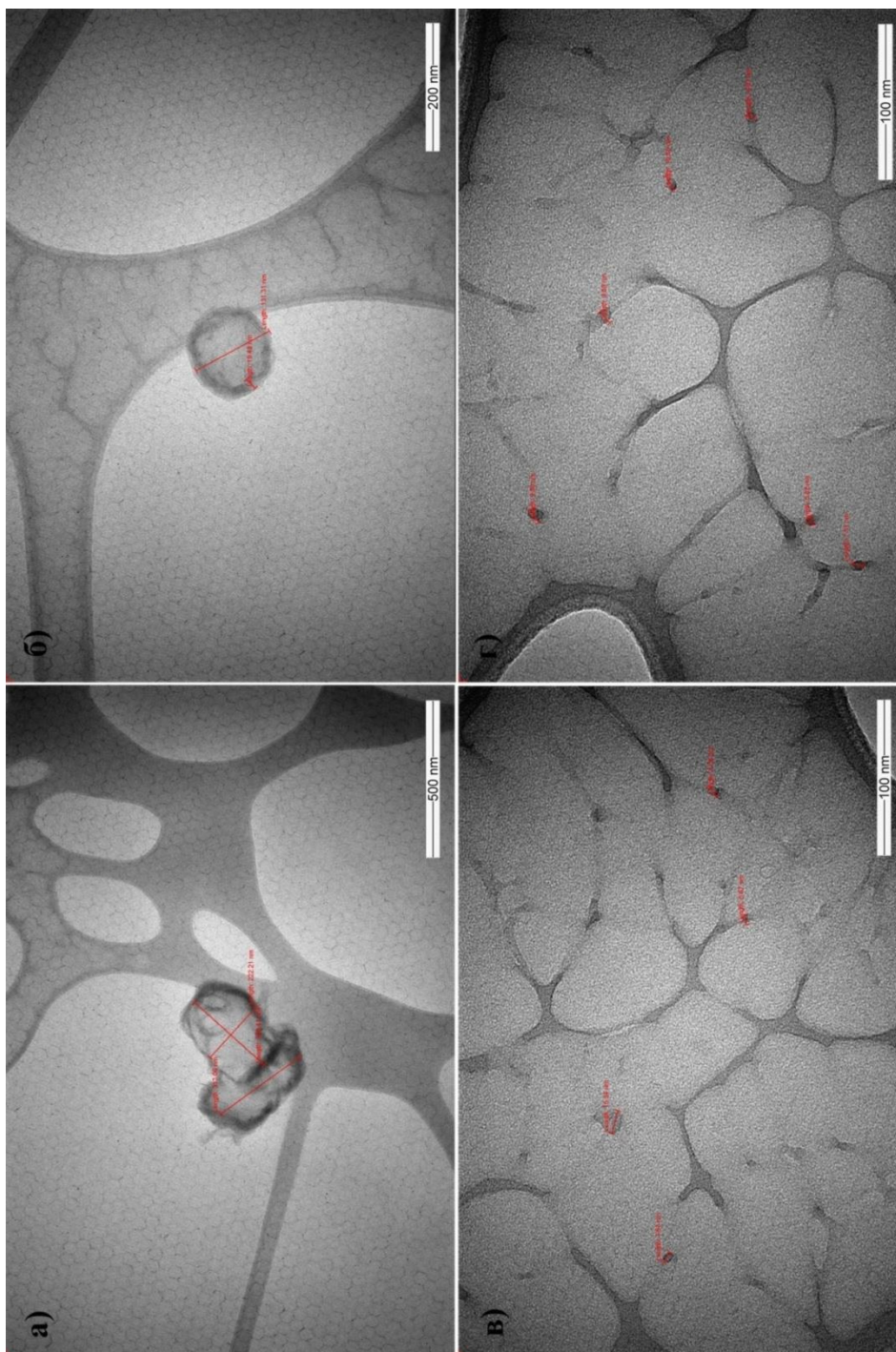
На основу снимака добијених скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) констатовано је да су честице пуниоца у полимеру јако малих димензија тј. да је увећање које пружа ова метода недовољно за њихову детекцију. Такође је установљено да узорци нису „запрљани“ ни површински ни запремински већим кристалима соли, сем у ретким случајевима када су на полимеру настале микропукотине у поступку изливања плочица (компресионо калупљење, квенчовање).

#### **6.4. Морфолошка карактеризација нанокompозита - TEM**

Да би се боље сагледале морфолошке особине припремљених нанокompозита (величина, облик и дистрибуција честица), а сходно закључку у претходном одељку, примењена је метода трансмисионе електронске микроскопије (TEM).

На слици 58 су приказани TEM микрографски снимци нанокompозита добијеног при третману изотактичког полипропилена (iPP) у воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на температури од  $90\text{ }^\circ\text{C}$  и потенцијалу  $+4\text{ kV}$ . При увећању од  $25000\times$  добијена је слика 58а која приказује две честице неправилног облика приближних димензија  $200 \cdot 300\text{ nm}^2$  које су међусобно слепљене. Види се да су честице обавијене омотачем полимера дебљине око  $25\text{ nm}$ . Слика 58б, снимљена при увећању  $50000\times$ , приказује други тип честица који се јавља, које су сферног облика дијаметра од око  $131\text{ nm}$  са језгром обмотаним слојем iPP дебљине око  $19\text{ nm}$ . Слика 58в и слика 58г представљају две снимљене области (увећање  $120000\times$ ) које преовлађују у нанокompозиту у коме се налазе честице сферног облика пречника од  $5\text{ nm}$  до  $15\text{ nm}$  са просечним растојањем између честица од око  $100\text{ nm}$ .

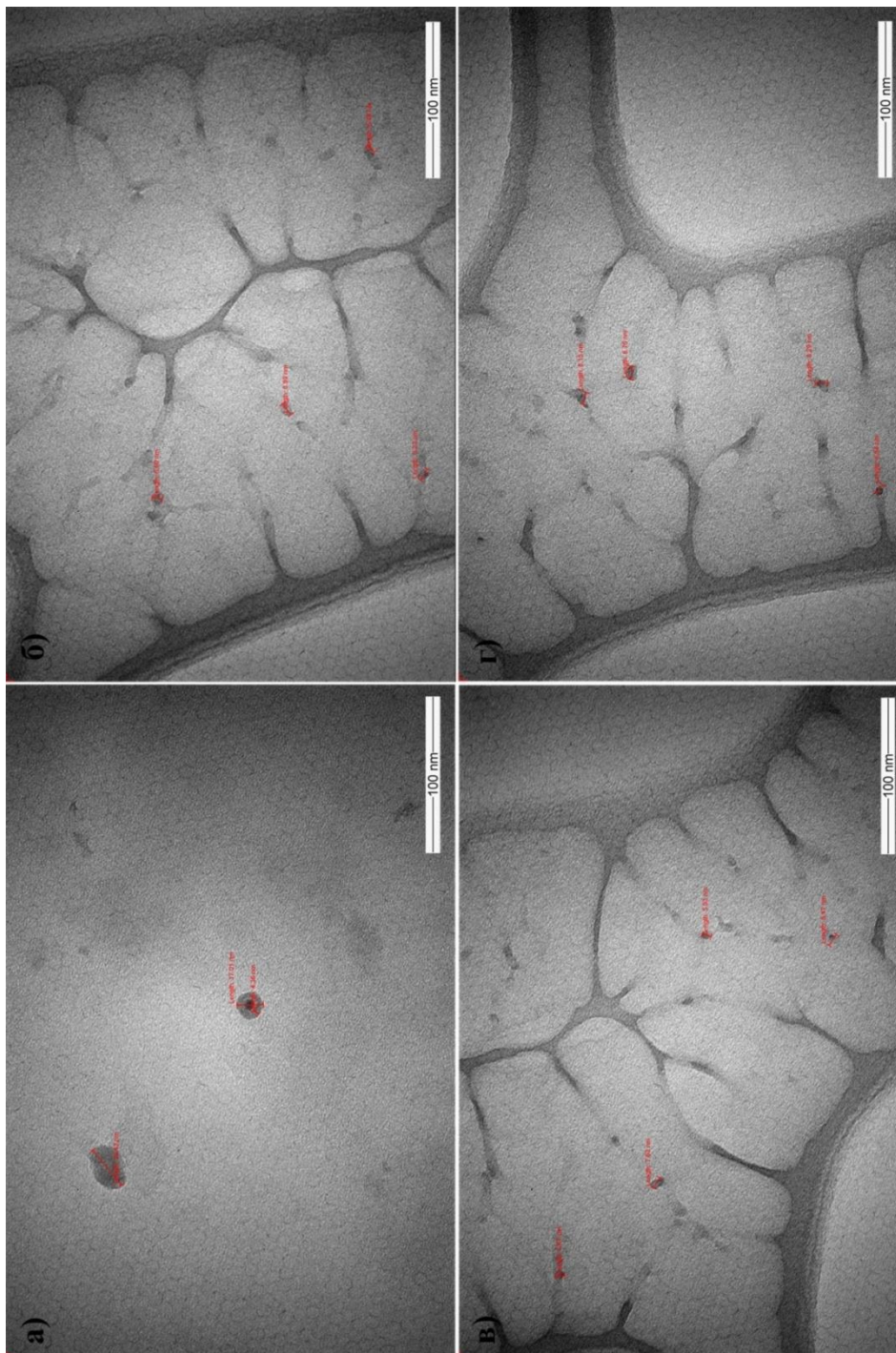




Слика 58. TEM микрографски снимци композита добијеног при третману изотактичког полипропилена (iPP) у воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на температури од  $90^\circ\text{C}$  и потенцијалу  $+4\text{ kV}$ : а) област 1 - честица неправилног облика са омотачем, б) област 2 - честица сферног облика са омотачем, в) област 3, г) област 4

TEM микрографски снимци нанокompозита добијеног при третману атактичког полистирена (aPS) у воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на температури од  $90^\circ\text{C}$  и потенцијалу  $+4\text{ kV}$  су приказани на слици 59. Примењено је увећање од  $120000\times$ . На слици 59а се виде два типа честица. Прва честица (горе лево) је неправилног облика димензија  $29 \cdot 20\text{ nm}^2$  без омотача, док је друга честица пречника  $17\text{ nm}$  сферног облика са јасно уочљивим језгром и омотачем дебљине око  $4\text{ nm}$ . Сlike

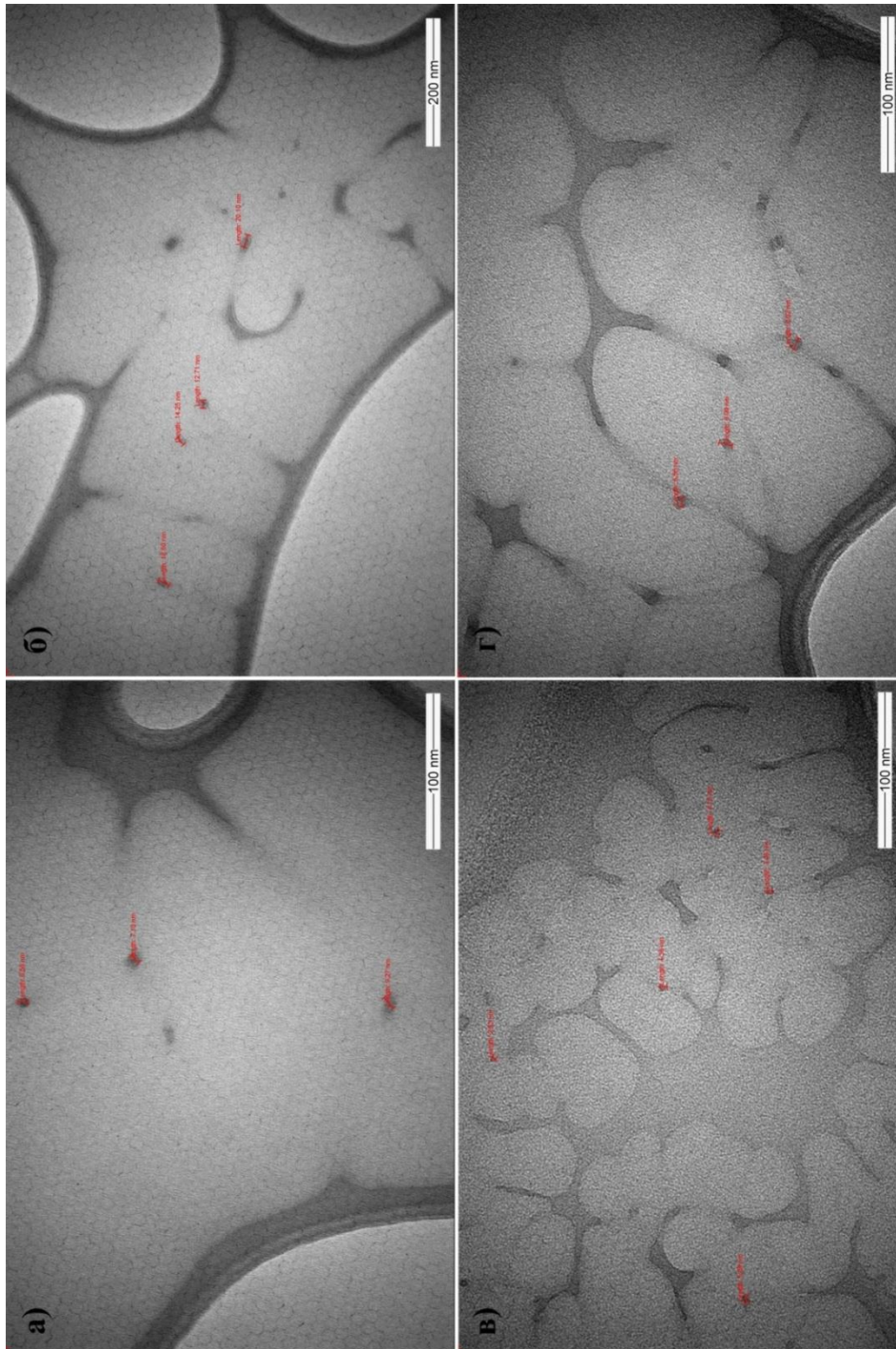
59б-59г представљају три снимљене области (увећање 120000х) које преовлађују у нанокомпозиту са честицама сферног облика пречника од 6 nm до 9 nm које се налазе на растојању од око 100 nm.



Слика 59. TEM микрографски снимци нанокомпозита добијеног при третману атактичког полистирена (aPS) у воденом раствору FeCl<sub>2</sub> на температури од 90 °C и потенцијалу +4 kV: а) област 1 - честица неправилног облика без омотача и честица сферног облика са омотачем, б) област 2, в) област 3, г) област 4

Микрографски снимци нанокомпозита добијеног третманом aPS у воденом раствору NaCl<sub>2</sub> на температури од 90 °C и потенцијалу +4 kV су

приказани на слици 60 (слике 60а,в и г при увећању од 120000х и слика 60б при увећању 50000х). Унутар полимерне матрице уочавају се дисперговане честице сферног облика дужине од 3 nm до 20 nm док је просечно растојање између честица око 100 nm.



Слика 60. TEM микрографски снимци наноконтрола добијеног при третману атактичног полистирена (aPS) у воденом раствору NaCl на температури од 90°C и потенцијалу +4 kV: а) област 1, б) област 2, в) област 3, г) област 4

Због намере да се што боље детектују честице малих димензија са што бољом резолуцијом примењен је напон за убрзање електрона од 120 kV што је онемогућило регистровање кристалних области код узорка на бази iPP-а. Приликом снимања полимера ТЕМ методом јавља се проблем превелике осетљивости полимера на зрачење електронским снопом. Семикристални полимери се испитују коришћењем дифракционог контраста, који се губи због оштећења молекула. Такође контраст између структурних детаља је веома низак јер се полимер састоји од истих лаких елемената (С, Н, О, и остали) који интерагују слабо са електронским снопом [68].

На основу микрографских снимака добијених трансмисионим електронским микроскопом (ТЕМ) утврђено је да је већина честица у наноконструкцијама у распону од 3 nm до 20 nm као и да је њихово међусобно растојање око 100 nm. Ове честице су сферног облика са морфологијом типа језгро-омотач.

Такође је уочено да су у мањем броју присутне веће честице које достижу дијаметар до 300 nm настале као последица агрегације честица. Јављају се три типа облика честица: сферни облик са омотачем који преовлађује, неправилни облици са омотачем и неправилни облици без омотача.

ТЕМ метода у комбинацији са методом TOF – SIMS (поглавље 6.2.) даје јаснију слику о дистрибуцији и дисперзији честица, па се оне у том смислу надопуњују. Поређењем микрографских снимака добијених на ТЕМ-у и слика мапираних јона на TOF SIMS-у може се рећи да резултати добијени ТЕМ методом не осликавају у потпуности дистрибуцију и дисперзију честица због великог увећања (јако мала област снимања) као и начина снимања условљених самом припремом узорка, док снимци са TOF SIMS-а приказују цео попречни пресек узорка где се примећује велики број честица метала које су близу. На основу ове анализе не искључује се могућност постојања честица мањих димензија од нанометра.

Такође поређењем ТЕМ микрографских снимака и резултата добијених диелектричном спектроскопијом на собној температури где је на основу резултата и модела утврђено да су честице у полимерним матрицама метали, (што је приказано у одељку 6.5.) можемо да закључимо да се нанометарске честице са

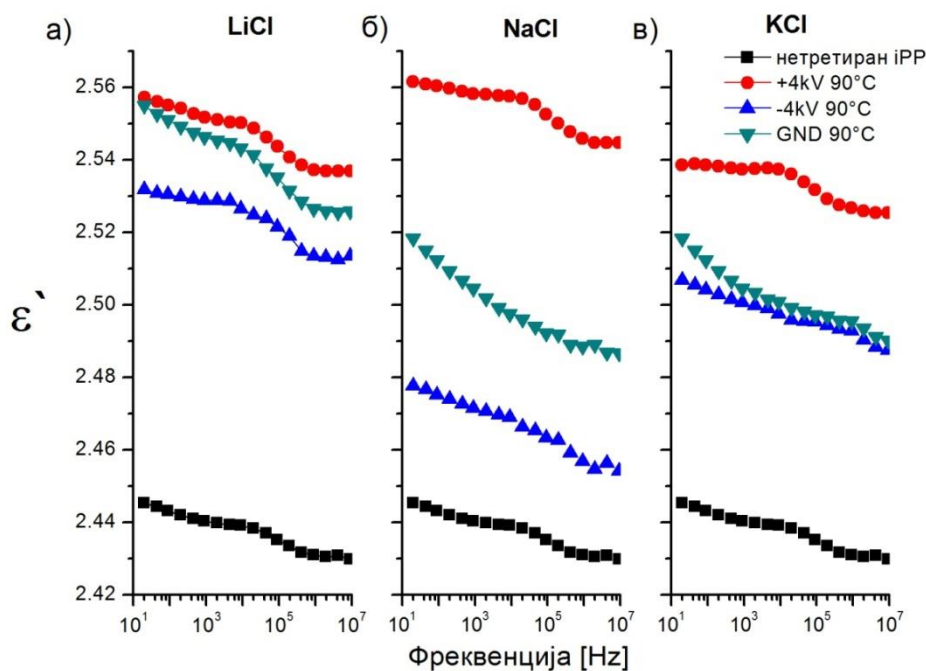
морфологијом типа језгро-омотач састоје од језгра које граде металне честице. Неорганско језгро може бити метал или оксид метала док омотач може бити полимеризовани мономер, органски молекул [69]. М. Веһера и S. Ram су истраживали узорке који садрже честице са архитектуром језгро – омотач где је језгро злато и установили да је прекривено са омотачем дебљине 2,8 nm који се састоји од аморфног слоја поливинил пиролидона (PVP) [70]. Х. Huang и Р. Jiang указују да омотач представља област међуфазе језгра и полимера [71]. На основу претходног можемо рећи да омотач вероватно представља међуфазни слој у коме се налазе ланаци полимера из аморфне области који интерагују са честицама језгра (метала).

## 6.5. Анализа диелектричне пропустљивости при собној температури

На сликама 61-64 приказане су фреквентне зависности релативне диелектричне пропустљивости ( $\epsilon'$ ) за узорке нетретираних и третираних узорака изотактичног полипропилена (iPP) и атактичног полистирена (aPS). Мерења су рађена у фреквентном интервалу од 20 Hz до 9 MHz на собној температури. Измерене вредности  $\epsilon'$  за нетретирани узорке се слажу са вредностима приказаним у литератури за iPP [72,73] и за aPS [74,75]. Значајније промене вредности  $\epsilon'$  са повећањем фреквенције за iPP и aPS нису констатоване јер су оба материјала неполарни полимери са ниским вредностима  $\epsilon'$ . У овим материјалима долази до слабе јонско-међуслојне поларизације или диполне поларизације [76].

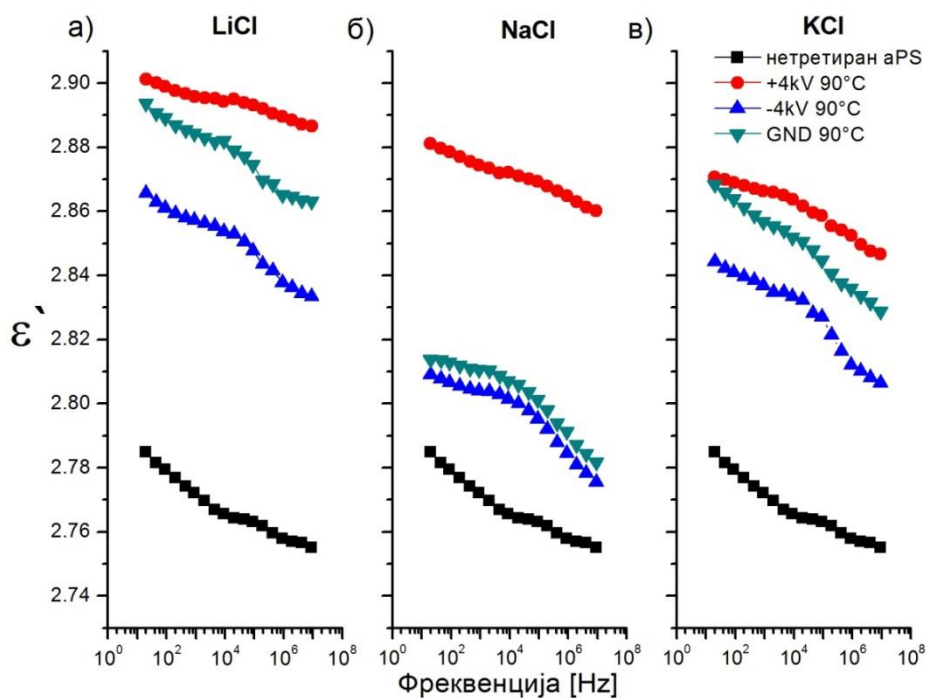
На слици 61, приказане су фреквентне зависности  $\epsilon'$  за нетретирани узорак iPP и за узорке добијене одвојеним третманима iPP фолија у три засићена водена раствора соли алкалних метала (LiCl, NaCl и KCl) на температури од 90 °C при примени три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље). Више вредности  $\epsilon'$  добијене су за третирани узорке у поређењу са  $\epsilon'$  нетретираних узорака.

Констатовано је да мале концентрације алкалних метала (реда величине  $10^{-8}$  mol/cm<sup>3</sup>) у iPP матрици резултују од 1,2 % до 5 % вишој вредности  $\epsilon'$  у поређењу са  $\epsilon'$  узорка чистог iPP. За нетретирани iPP фолије добијена је очекивана вредност  $\epsilon'$  у мереним фреквентном опсегу од око 2.44 са смањењем у вредности од 0,8% са повећањем фреквенције. Е. Izci и N. Bowler [77] су мерили  $\epsilon'$  у фреквентном опсегу од  $10^{-2}$  до  $10^6$  Hz и добили да се вредност  $\epsilon'$  смањује веома мало око 0,5 %, са повећањем фреквенције. Такође, значајне промене вредности  $\epsilon'$  са порастом фреквенције нису констатоване за влакнасте узорке на бази iPP [78].



Слика 61. Фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости за нетретирану фолију iPP-а и за фолије iPP-а третиране применом три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV, потенцијал земље) у zasiћеном воденом раствору соли алкалних метала на 90 °C: а) LiCl, б) NaCl и в) KCl

Графици зависности релативне диелектричне пропустљивости од фреквенције за чист узорак aPS и девет композита базираних на aPS су приказани на слици 62. Анализом резултата добијених за узорке полимерних фолија aPS третираних у zasiћеним воденим растворима соли алкалних метала (LiCl, NaCl и KCl) на 90 °C, можемо запазити да концентрације алкалних метала у полимерној матрици aPS реда величине  $10^{-8} \text{ mol/cm}^3$  утичу на повишење вредности  $\epsilon'$  од 1,5 % до 4 % у поређењу са вредностима  $\epsilon'$  нетретираног узорка aPS. Нетретиране aPS фолије показују очекиване вредности  $\epsilon'$  од око 2,78 у мереном фреквентном опсегу са променом од само 1,4 % са повећањем фреквенције. Р. К. С. Pillai и Rashmi [74] су констатовали да је релативна диелектрична пропустљивост независна од фреквенције у опсегу испитивања од 310 Hz до 9600 Hz. Такође, Saki Nikosaka и Yoshimichi Ohki [75] су мерили фреквентну зависност  $\epsilon'$  и приметили мале промене од око 1,5 % у опсегу од  $10^{-2}$  Hz до  $10^5$  Hz.

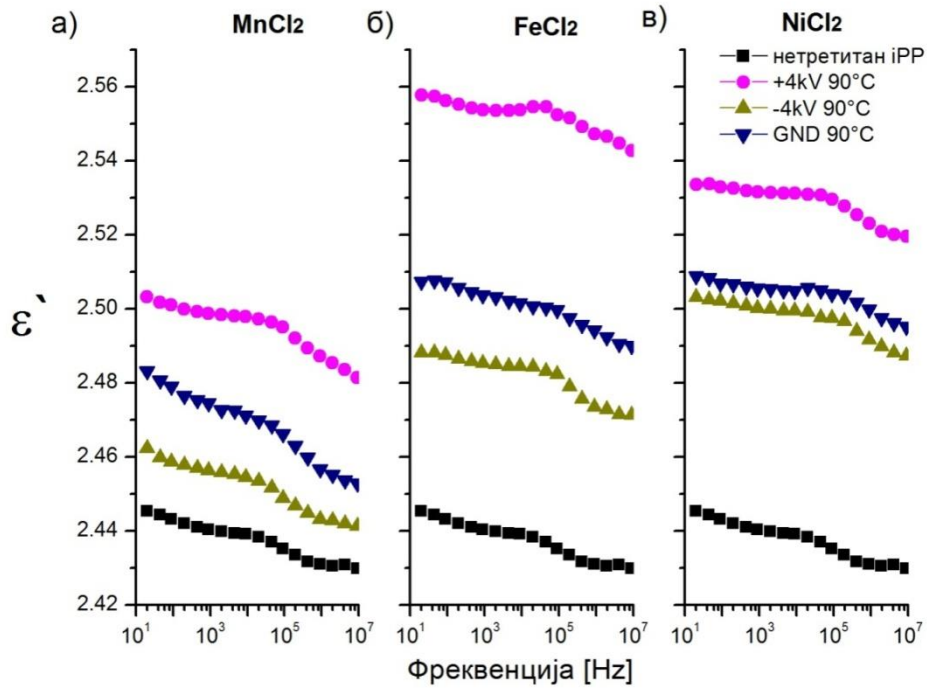


Слика 62. Фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости за нетретирану фолију аPS-а и за фолије аPS -а третиране применом три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV, потенцијал земље) у zasiћеном воденом раствору соли алкалних метала на 90 °C: а) LiCl, б) NaCl и в) KCl

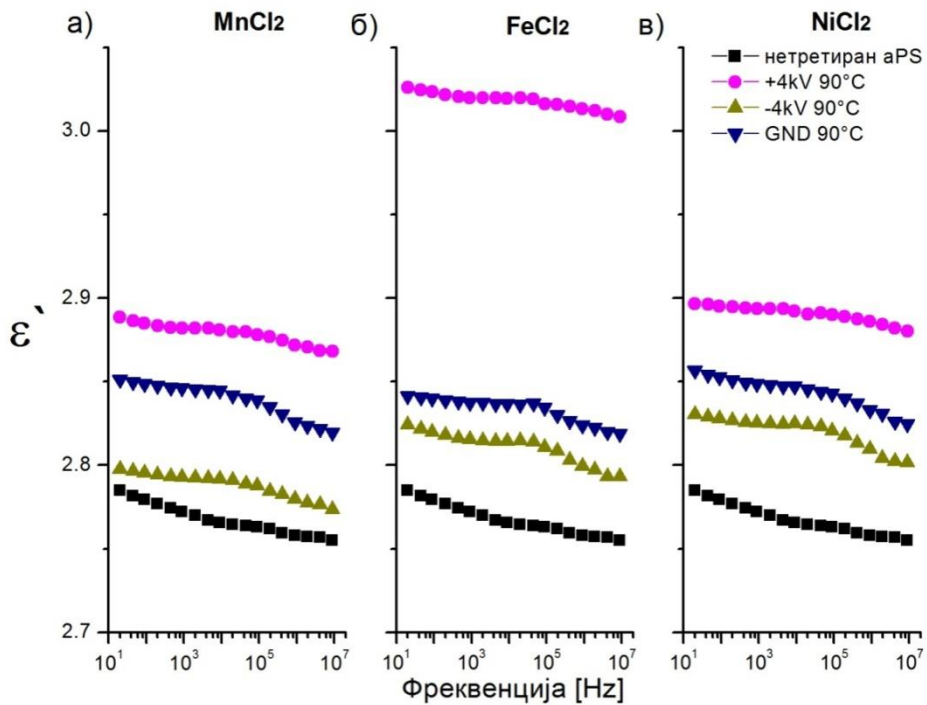
Фреквентна зависност  $\epsilon'$  за узорке добијене третирањем фолија iPP и аPS у растворима соли прелазних метала ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ ), на температури од 90 °C, при примени три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље), приказана је на сликама 63 и 64. Може се приметити да сви третирани узорци имају више вредности  $\epsilon'$  у односу на нетретиран полимер. Процентуална промена вредности  $\epsilon'$  третираних узорака (у растворима соли прелазних метала) базираних на iPP матрици се креће у опсегу од 0,7 % до 4,6 %, док је вредност процентуалне промене вредности  $\epsilon'$  третираних узорака базираних на аPS од 0,5 % до 8,7 %.

Добијене вредности  $\epsilon'$  су више код узорка нетретираног и третираних аPS у односу на нетретиран и третиране узорке iPP. Најстабилније вредности  $\epsilon'$  са повећањем фреквенције добијене су за узорке аPS третиране у солима алкалних метала јер је код њих дошло до најмање промене у вредностима.





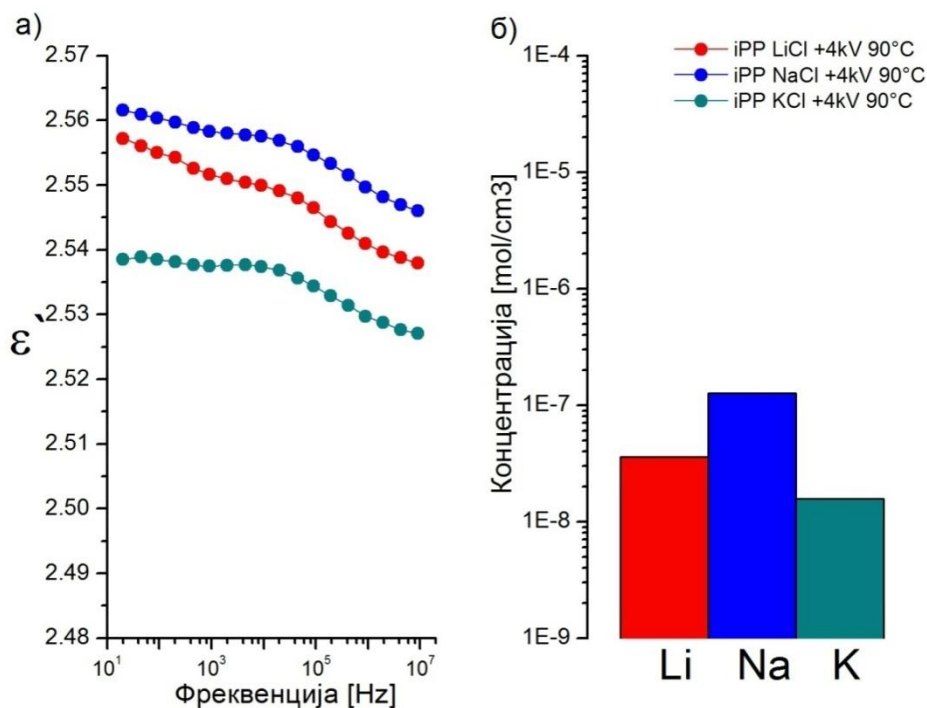
Слика 63. Фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости за нетретирану фолију iPP-а и за фолије iPP-а третиране применом три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV, потенцијал земље) у zasiћеном воденом раствору соли прелазних метала на 90 °C: а) MnCl<sub>2</sub>, б) FeCl<sub>2</sub> и в) NiCl<sub>2</sub>



Слика 64. Фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости за нетретирану фолију aPS-а и за фолије aPS-а третиране применом три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV, потенцијал земље) у zasiћеном воденом раствору соли прелазних метала на 90 °C: а) MnCl<sub>2</sub>, б) FeCl<sub>2</sub> и в) NiCl<sub>2</sub>

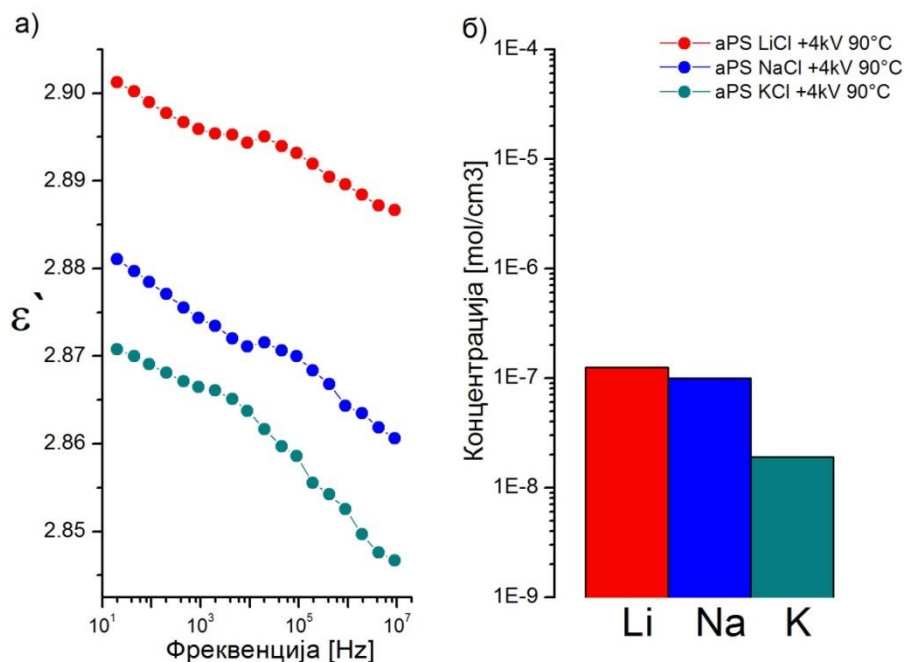
Анализа добијених вредности  $\epsilon'$  за третиране фолије iPP-а и aPS-а указала је да су највише вредности  $\epsilon'$  добијене за узорке третиране при потенцијалу од +4 kV, затим следе узорци третирани при потенцијалу земље док узорци третирани при потенцијалу -4 kV имају најниже вредности  $\epsilon'$ . Ово је констатовано за узорке добијене третирањем у засићеним воденим растворима соли алкалних метала LiCl, NaCl и KCl (за iPP-а слике 61а-в, за aPS слике 62а-в) као и за узорке добијене третирањем у засићеним растворима соли прелазних метала MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> (за iPP-а слике 63а-в, за aPS слике 64а-в).

У циљу поређења добијених вредности  $\epsilon'$  и концентрације металних честица у нанокондитивима добијеним различитим третманима, оне су приказане на сликама 65-68. Нанокондитиви су добијени у одвојеним третманима фолија у засићеним воденим растворима соли метала са примењеним потенцијалом од +4 kV, при температури од 90 °C. На слици 65 упоређене су вредности  $\epsilon'$  и концентрације металних честица за три узорка нанокондитива добијена третирањем iPP у засићеним воденим растворима соли алкалних метала. На основу добијених резултата уочено је да вредности  $\epsilon'$  кореспондирају концентрацијама алкалних метала у узорку. Највиша вредност  $\epsilon'$  се уочава за нанокондитив добијен третирањем iPP у раствору NaCl са највећом концентрацијом метала, затим следи нанокондитив добијен третирањем iPP у раствору LiCl, док нанокондитив добијен третирањем iPP у раствору KCl са најнижом концентрацијом метала има и најнижу вредност  $\epsilon'$ .



Слика 65. Узорци iPP-а добијени применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору соли алкалних метала (LiCl; NaCl и KCl) на 90 °C: а) фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости, б) концентрације алкалних метала (Li, Na и K)

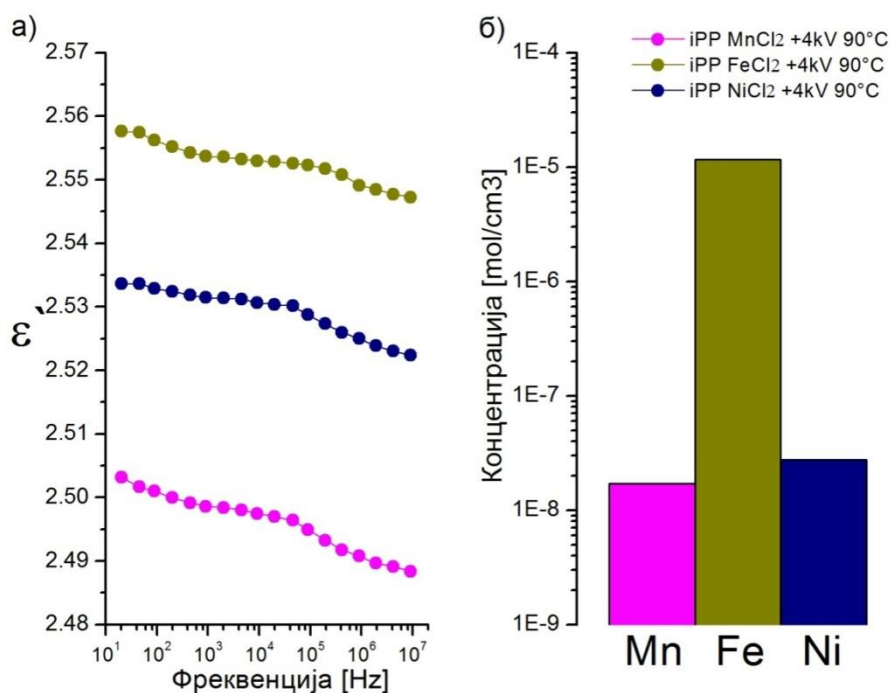
Вредности  $\epsilon'$  у мереном фреквентном опсегу као и концентрације металних честица за три нанокompозита добијена третирањем фолија aPS у zasiћеним воденим растворима соли алкалних метала су приказане на слици 66. За нанокompозит са највећом концентарацијом метала добијеног третирањем у раствору соли LiCl добијена је највиша вредност  $\epsilon'$ , затим следи нанокompозит добијен третманом у раствору NaCl са нижим вредностима концентрације и вредности  $\epsilon'$ , а затим следи нанокompозит добијен третманом у раствору KCl са најнижом концентрацијом метала који има најнижу вредност  $\epsilon'$ .



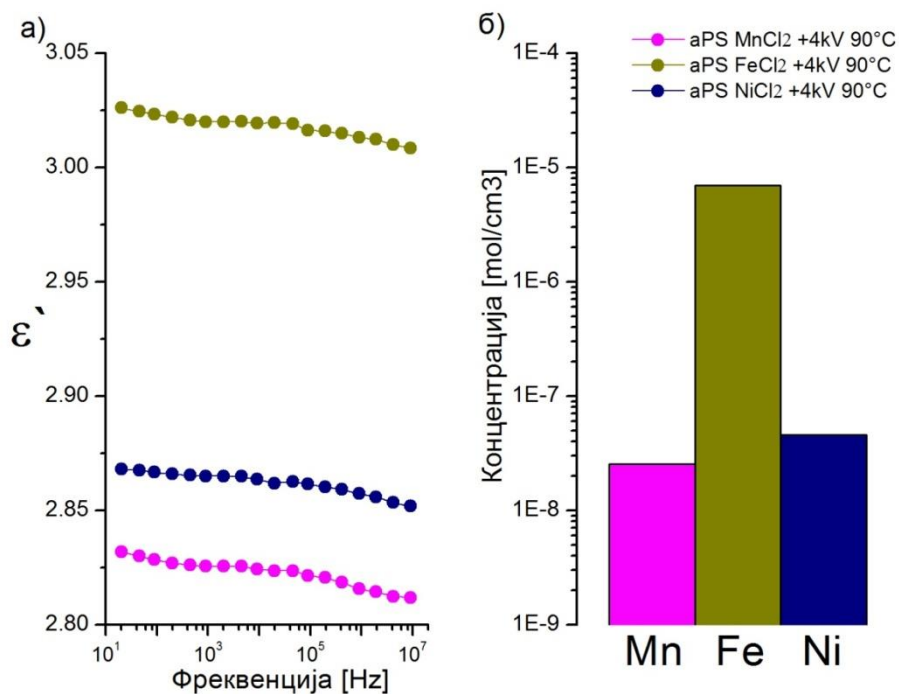
Слика 66. Узорци aPS-а добијени применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору соли алкалних метала (LiCl; NaCl и KCl) на 90 °C: а) фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости, б) концентрације алкалних метала (Li, Na и K)

Као и у случају нанокompозита припремљених у zasiћеним воденим растворима соли алкалних метала видимо да нанокompозити добијени применом позитивног потенцијала у zasiћеном воденом раствору соли прелазних метала на 90 °C имају вредности  $\epsilon'$  које одговарају по вредностима концентрацијама прелазних метала у полимерној матрици. Узорак нанокompозита на бази iPP са честицама Fe који има највишу концентрацију има и највећу вредност  $\epsilon'$ , потом следи вредност  $\epsilon'$  узорка са Ni и на крају следи узорак са манганом који има најнижу вредност релативне диелектричне пропустљивости (слика 67).

Узорци нанокompозита на бази aPS-а добијени применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеним воденим растворима соли прелазних метала ( $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$  и  $NiCl_2$ ) на 90 °C показују исти тренд (слика 68). Највиша концентрација метала одговара највишој вредности релативне диелектричне пропустљивости. Редослед је следећи: нанокompозит са честицама Fe има највећу вредност  $\epsilon'$ , затим узорак са честицама Ni и на крају следи узорак са честицама Mn који има најнижу вредност  $\epsilon'$ .



Слика 67. Узорци iPP-а добијени применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>) на 90 °C: а) фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости, б) концентрације прелазних метала (Mn, Fe и Ni)



Слика 68. Узорци aPS-а добијени применом +4 kV DC потенцијала у zasiћеном воденом раствору соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>) на 90 °C: а) фреквентна зависност релативне диелектричне пропустљивости, б) концентрације прелазних метала (Mn, Fe и Ni)

Разлике између вредности релативне диелектричне пропустљивости ( $\Delta\epsilon'$ ) на фреквенцији од 2 kHz за фолије на бази iPP и aPS добијене третирањем на две различите температуре 23 °C и 90 °C, у засићеним воденим растворима соли алкалних метала (LiCl, NaCl и KCl) и прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>) при три примењена DC електрична потенцијала (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље), су приказане у табели 5. Иако су разлике мале, оне су приметне и указују да је највећа разлика  $\Delta\epsilon'$  код узорка добијеним на температурама 23 °C и 90 °C третирањем при примени потенцијала од +4 kV. Ови резултати такође указују да примењени позитивни потенцијал током третмана има већи утицај на раст  $\epsilon'$  него температура што се види поређењем са осталим вредностима  $\Delta\epsilon'$  где су примењена друга два потенцијала. Највећа промена  $\Delta\epsilon'$  код фолија iPP третираних у засићеним воденим растворима соли алкалних метала је добијена код узорка третираног LiCl док је код третирања соли прелазних метала највећа промена добијена за узорак третиран FeCl<sub>2</sub>. За узорке фолија aPS добијених третирањем у раствору соли алкалних метала највећа промена  $\Delta\epsilon'$  је добијена третирањем KCl, а у случају третмана солима прелазних метала за FeCl<sub>2</sub>.

Табела 5. Разлике релативне диелектричне пропустљивости ( $\Delta\epsilon'$ ) на фреквенцији од 2 kHz за две температуре (23 °C и 90 °C) при истим примењеним потенцијалима: а) iPP, б) aPS

а)	$\Delta\epsilon'$	Соли алкалних метала			Соли прелазних метала		
		LiCl	NaCl	KCl	MnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
iPP	$\epsilon'_{+4kV\ 90^\circ C} - \epsilon'_{+4kV\ 23^\circ C}$	0,066	0,049	0,063	0,023	0,061	0,032
	$\epsilon'_{GND\ 90^\circ C} - \epsilon'_{GND\ 23^\circ C}$	0,018	0,011	0,003	0,007	0,009	0,008
	$\epsilon'_{-4kV\ 90^\circ C} - \epsilon'_{-4kV\ 23^\circ C}$	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
б)	$\Delta\epsilon'$	Соли алкалних метала			Соли прелазних метала		
		LiCl	NaCl	KCl	MnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
aPS	$\epsilon'_{+4kV\ 90^\circ C} - \epsilon'_{+4kV\ 23^\circ C}$	0,051	0,077	0,102	0,074	0,124	0,063
	$\epsilon'_{GND\ 90^\circ C} - \epsilon'_{GND\ 23^\circ C}$	0,039	0,030	0,035	0,061	0,031	0,041
	$\epsilon'_{-4kV\ 90^\circ C} - \epsilon'_{-4kV\ 23^\circ C}$	0,029	0,005	0,017	0,007	0,004	0,011

Констатовано је да веома мале концентрације алкалних и прелазних метала (реда величине од 10<sup>-5</sup> mol/cm<sup>3</sup> до 10<sup>-9</sup> mol/cm<sup>3</sup>) у iPP и aPS матрицама

резултују повећањем вредности  $\varepsilon'$  од 0,7 % до 8,6 % у односу на вредности  $\varepsilon'$  нетретираних iPP и aPS полимерних матрица. Процентуални раст релативне диелектричне пропустљивости је одређен на основу релације:

$$\frac{\varepsilon'_{\text{третиран полимер}} - \varepsilon'_{\text{чист полимер}}}{\varepsilon'_{\text{чист полимер}}} \cdot 100\%$$

Компаративна анализа показује повезаност између вредности  $\varepsilon'$  и концентрација алкалних и прелазних метала у узорцима добијеним третманима у засићеним воденим растворима соли алкалних метала на фиксној температури од 90 °C и при примењеном DC електричном потенцијалу +4 kV. Овим начином третирања добијени су нанокомпозити са највишим концентрацијама металних честица што је показано применом ICP-OES методе (приказано и у одељку 6.1) и највишим вредности  $\varepsilon'$ . Како је раст концентрација металних честица праћен порастом вредности  $\varepsilon'$  претпостављено је да је овим начином третирања добијена добра дистрибуција и дисперзија металних честица у запремини полимера.

Процентуални раст релативне диелектричне пропустљивости који имају узорци третиран на овај начин (позитиван потенцијал и температура раствора од 90 °C) је редом за матрице iPP третиране у солима: LiCl (4,6 %), NaCl (4,8 %), KCl (3,8 %), MnCl<sub>2</sub> (2,4%), FeCl<sub>2</sub> (4,6 %), NiCl<sub>2</sub> (3,6 %), док су вредности процентуалног раста релативне диелектричне пропустљивости за матрице aPS третиране у солима: LiCl (4,2 %), NaCl (3,4 %), KCl (3,1 %), MnCl<sub>2</sub> (3,7 %), FeCl<sub>2</sub> (8,7 %), NiCl<sub>2</sub> (4,0 %).

Процентуални раст релативних диелектричних пропустљивости добијених нанокомпозита је значајан с обзиром на веома ниске концентрације метала у њима. Ово се може објаснити са неким од модела који су презентовани у литератури (модел средње вредности запреминског удела, Brugerman-ов модел, Maxwell-ов модел, модел Maxwell-Wagner). Као што је и очекивано диелектрична пропустљивост расте како се повећава удео пуниоца, са већом вредношћу  $\varepsilon'$  од полимерне матрице [52,53,79,80]. На основу поменутих модела може се закључити да су добијене веће вредности  $\varepsilon'$  нанокомпозита са ниским концентрацијима металних честица у односу на вредности полазних полимерних матрица, последица знатно виших вредности  $\varepsilon'$  металних честица.

## 6.6. Температурно фреквентна зависност $\epsilon'$ и $\text{tg}\delta$

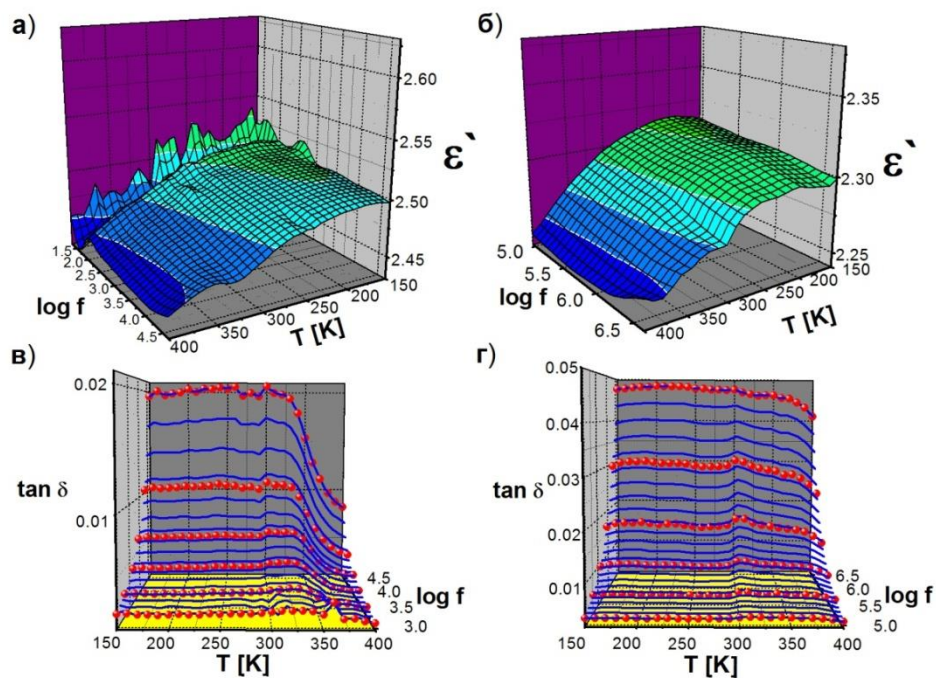
Температурно фреквентна зависност диелектричних параметара, релативне диелектричне пропустљивости ( $\epsilon'$ ) и тангенса диелектричних губитака ( $\text{tg}\delta$ ) је снимљена у широком опсегу температура (од 150 К до 400 К) и фреквенција (од 20 Hz до 4,17 MHz), за два нетретирана полимера iPP и aPS и за четири нанокомпозита на бази iPP и aPS матрица добијених третирањем у засићеним воденим растворима соли FeCl<sub>2</sub> и NaCl на 90 °C са примењеним +4 kV DC потенцијалом. Диелектрични параметри  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  су снимани у два одвојена фреквентна опсега и то нижи фреквентни опсег од 20 Hz до 45 kHz и виши фреквентни опсег од 90 kHz до 4,177 MHz.

На слици 69 су приказане температурно фреквентне зависности  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  за узорак нетретираног изотактичког полипропилена (iPP). На сликама 69а,б се види тренд благог пада вредности  $\epsilon'$  са повишењем температуре и незнатни пад повишењем фреквенције, у оба мерна опсега фреквенција. Неполарни полимери као што су iPP и aPS имају ниске вредности диелектричне пропустљивости која се веома мало мења са променом температуре и фреквенције [76]. Код ових полимера долази до међуфазне поларизације, диполне поларизације и у мањој мери јонске поларизације [77].

Промене које се виде на почетку нижег фреквентног опсега (слика 69а) у целом температурском опсегу могу да се повежу са међуфазном поларизацијом (Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)). Види се пад вредности  $\epsilon'$  који указује да MWS поларизација изостаје на фреквенцији од 45 Hz. Шум који је снимљен на почетку фреквентног мерног опсега је последица међуфазне поларизације која настаје због несавршености контакта између мерне електроде и узорка услед чега долази до нагомилавања наелектрисања. Такође овај шум може бити последица нечистоћа у самом полимеру који доприносе неправилним скоковима  $\epsilon'$  настале међупросторном поларизацијом [81]. На вишим фреквенцијама доминантна је оријентациона диполна поларизација.

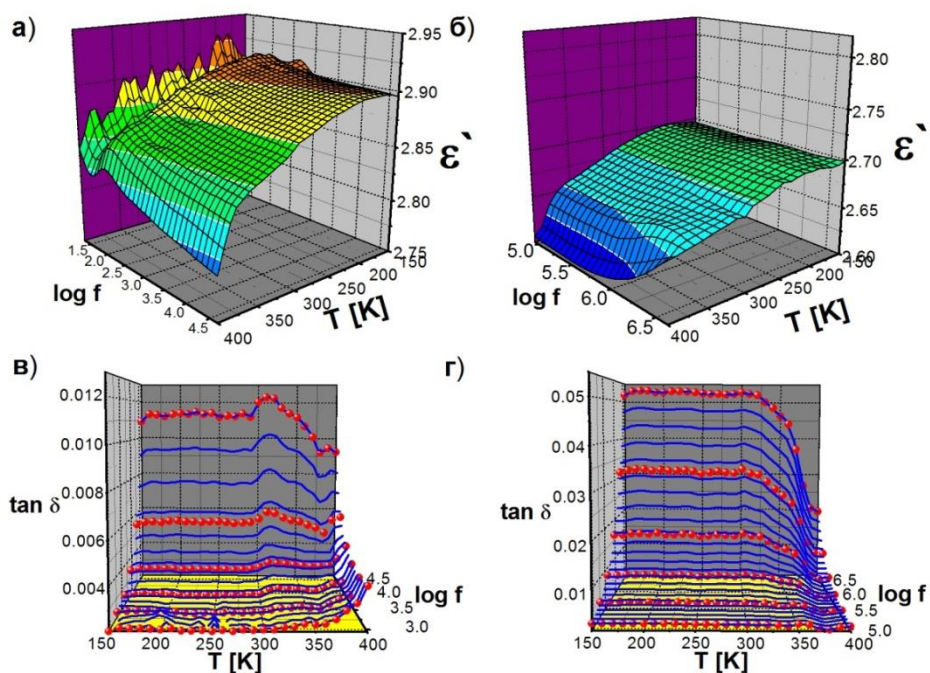
Температурно фреквентне зависности  $\text{tg}\delta$  приказане су на сликама (слика 69в и слика 69г). Са повишењем фреквенције констатован је пораст вредности  $\text{tg}\delta$ . може се видети да вредности расту са повећањем фреквенције.



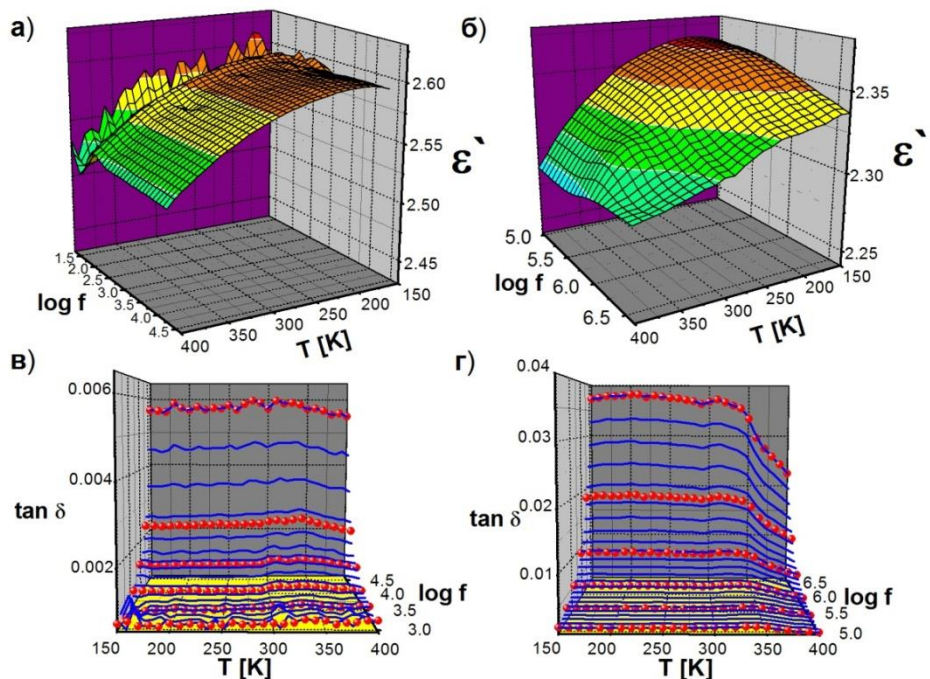


Слика 69. Температурно фреквентна зависност за чист iPP узорак: релативне диелектричне пропустљивости на а) нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама

Упоредном детаљном анализом слика температурно фреквентних зависности  $\epsilon'$  и  $\tan \delta$  могу се одредити положаји релаксационих максимума. Веће промене вредности  $\epsilon'$  (слика 69а и слика 69б) се уочавају на температурама око 250 К, 300 К и 375 К. Са слике 69в се види да се на нижим фреквенцијама јавља  $\alpha$  - релаксација на температури од 380 К који се повишењем фреквенције помера се ка вишим температурама. Такође на нижим фреквенцијама се региструје  $\beta$  - релаксацију са пиком  $\tan \delta$  на 300 К. Повишењем фреквенција овај пик се дели на два пика од којих је један на 300 К ( $\beta_1$ ) и други 320 К ( $\beta_2$ ), даљим повишењем фреквенција ови пикови се померају на 310 К ( $\beta_1$ ) и 340 К ( $\beta_2$ ) (слика 69г) [82]. Релаксација  $\gamma$  се види на температури од око 240 К. Релаксација  $\alpha$  је повезана са молекуларним кретањима у области дефеката и са кретањима у аморфној фази у близини кристалита. Релаксација  $\beta$  је повезана са стакласто-гумоликим прелазом у аморфној фази изотактичког полипропилена [83]. Према различитим ауторима [83-86] до  $\gamma$  - релаксације долази у аморфној фази услед локализованих померања крајева ланаца или грана.



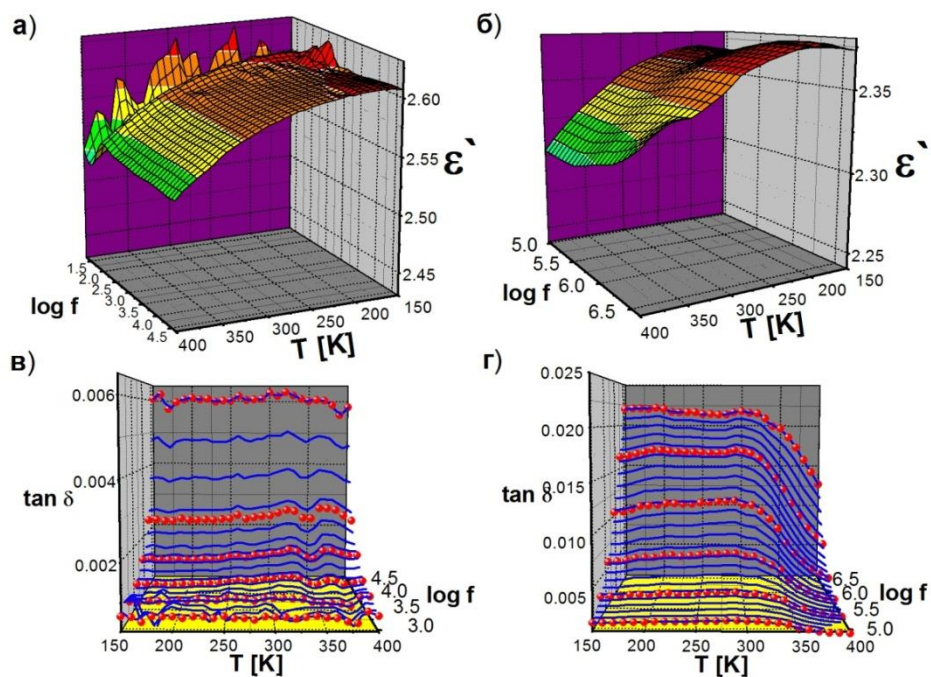
Слика 70. Температурно фреквентна зависност (чист aPS узорак): релативне диелектричне пропустљивости на а) нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама



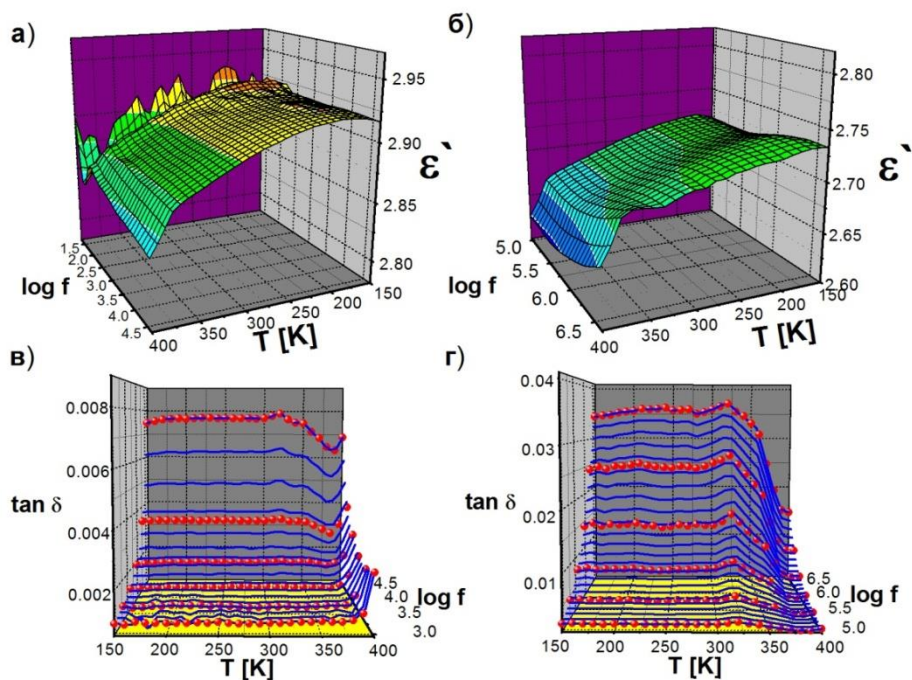
Слика 71. Температурно фреквентна зависност (узорак добијен третманом iPP-а у zasiћеном воденом раствору соли NaCl на 90 °C са примењеним +4 kV DC потенцијалом): релативне диелектричне пропустљивости а) на нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама

На слици 70 је приказана температурно фреквентна зависност  $\epsilon'$  и  $\tan \delta$  нетретираниог атактичког полистирена (aPS). Види се да вредност  $\epsilon'$  благо опада са порастом температуре и фреквенције (слика 70а и слика 70б). Као и у случају iPP-а на почетку фреквентног опсега ниских фреквенција се види MWS поларизација, а затим диполна поларизација до које долази на вишим фреквенцијама.

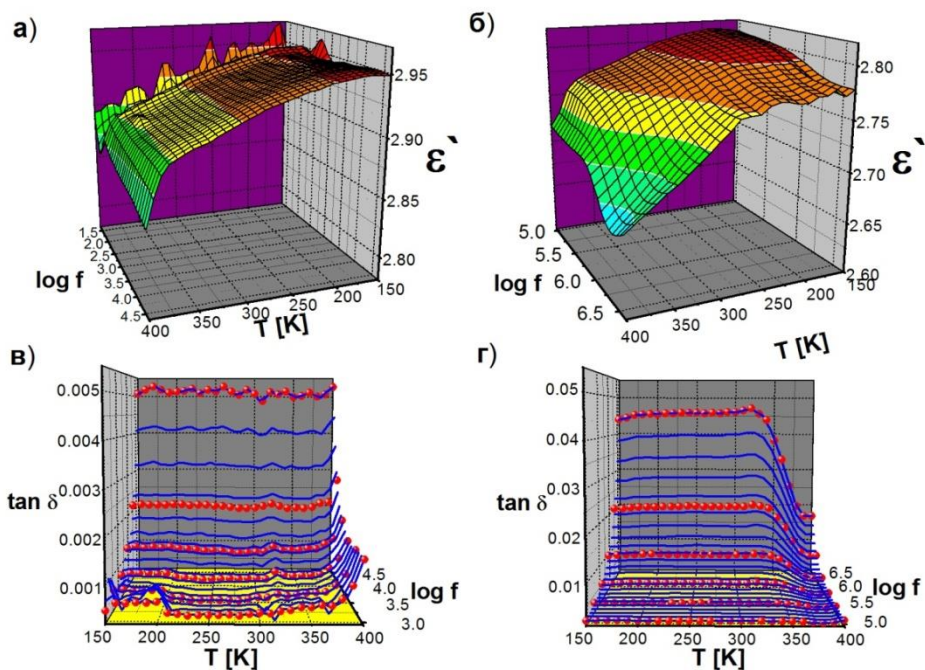
Вредности  $\tan \delta$  расту са повишењем фреквенције (слика 70в и слика 70г). На температурно фреквентној зависности  $\tan \delta$  можемо запазити почетак  $\alpha$  - релаксације (слика 70в) (око 375 K) која се јавља на нижим фреквенцијама, а са повишењем температуре се помера ка вишим фреквенцијама па није регистрована у мереном фреквентном интервалу (слика 70г). Релаксација  $\beta$  је примећена на око 310 K и израженија је у нижем фреквентном опсегу док се у вишем фреквентном опсегу благо помера ка 320 K. Ова релаксација се повезује са локалним осцилацијама полимерног ланца, док се  $\alpha$  - релаксација повезује са сегментним померањем ланца полимера [47].



Слика 72. Температурно фреквентна зависност (узорак добијен третманом iPP-а у zasiћеном воденом раствору соли  $\text{FeCl}_2$  на  $90^\circ\text{C}$  са примењеним  $+4\text{ kV DC}$  потенцијалом): релативне диелектричне пропустљивости а) на нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама



Слика 73. Температурно фреквентна зависност (узорак добијен третманом aPS-а у zasiћеном воденом раствору соли NaCl на 90 °C са примењеним +4 kV DC потенцијалом): релативне диелектричне пропустљивости на а) нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама



Слика 74. Температурно фреквентна зависност (узорак добијен третманом aPS-а у zasiћеном воденом раствору соли FeCl<sub>2</sub> на 90 °C са примењеним +4 kV DC потенцијалом): релативне диелектричне пропустљивости на а) нижим фреквенцијама, б) вишим фреквенцијама, и тангенса диелектричних губитака на в) нижим фреквенцијама, г) вишим фреквенцијама

Упоредивањем температурно фреквентне зависности  $\epsilon'$  нетретираног iPP (слика 69а,б) са резултатима  $\epsilon'$  нанокompозита добијеним третманима у растворима соли NaCl и FeCl<sub>2</sub> (слика 71а,б и слика 72а,б) може се видети да су вредности  $\epsilon'$  у целом температурно фреквентном опсегу више за нанокompозите.

Исто важи и за вредности  $\epsilon'$  нетретираног aPS (слика 70а,б) и нанокompозита добијеним третманима у растворима соли NaCl и FeCl<sub>2</sub> (слика 73а,б и слике 74а,б). Више вредности  $\epsilon'$  регистроване за нанокompозите су последица инкорпорираних металних честица у нанокompозиту.

Положаји релаксационих пикова третираних и нетретираних узорак су приближни што је и очекивано обзиром на мале концентрације пуниоца (одељак 6.1). У случају температурно фреквентне зависности  $\tan \delta$  се види да су вредности  $\tan \delta$  нетретираног узорка iPP (слика 69в,г) више од вредности  $\tan \delta$  третираних узорак (слика 71в,г и слика 72в,г). Нетретиран aPS има више вредности  $\tan \delta$  (слика 70в-г) од нанокompозита aPS са натријумом (слика 73в,г) и нанокompозита aPS са гвожђем (слике 74а,б). Једно од објашњења смањења вредности  $\tan \delta$  повећањем удела нанопуниоца је да наночестице намећу ограничења кретању молекула полимерног ланца (услед адсорпције полимерних ланца на површине честица) што узрокује мању дисипацију енергије. Друго могуће објашњење је дао Maharramov A.M. са сарадницима, они су показали да утицај концентрације Ti наночестица до 1% у полипропилену смањује вредност  $\tan \delta$  као резултат формирања релативно уређене структуре нанокompозита, при чему се наночестице понашају као део те структуре [72]. Опадање вредности  $\tan \delta$  код нанокompозита са малим уделом пуниоца је у сагласност са резултатима приказаним у литератури [87-89].

Nuoxin X. је са сарадницима дошао до закључка да ниска концентрација пуниоца TiO<sub>2</sub>/угљеника инкорпорираних у матрицу кополимера P(VDF-HFP) резултује повишењем диелектричне пропустљивости и смањења вредности диелектричних губитака [90].

Побољшање диелектричних особина материјала односно повећања вредности  $\epsilon'$  и смањења вредности  $\tan \delta$  се може приписати пре свега међуфазној поларизацији (Maxwell-Wagner-Sillars) која је повезана са заробљавањем слободних носилаца наелектрисања у међуслоју два хетерогена система и може

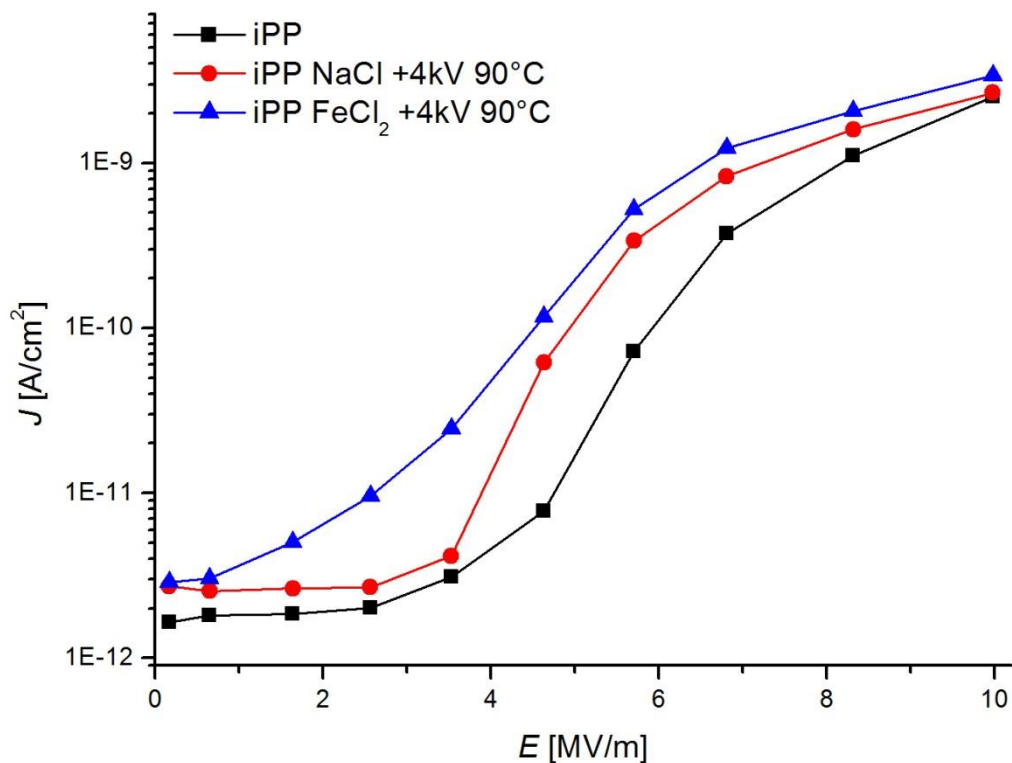
значајно да повећа вредност  $\varepsilon'$  у опсегу нижих фреквенција [91]. J. Chang је са сарадницима испитивао матрице полимера са честицама редукованог графен оксида и установили су да је промена диелектричних особина повезана са међуфазном поларизацијом до које долази на граници између честица графен оксида и матрице полимера [92].

## 6.7. Струјно-напонска карактеристика

Изотактички полипропилен (iPP) и атактички полистирен (aPS) као и нанокompозити добијени њиховим третирањем у солима прелазних и алкалних метала, по својој проводности припадају диелектрицима односно нанодиелектрицима. Концентрације металних честица, које су третирањем додате у полазне полимерне матрице су ниске због чега се добијене карактеристике нанокompозита не разликују много од карактеристика полимерних матрица на којима су базирани. Струјно-напонска карактеристика оваквих материјала је нелинеарна, а линеарност постоји само при малим вредностима електричног поља када имамо омску проводности и тада важи да је  $I \propto V$  [45]. До одступања од линеарно растуће струјно-напонске карактеристике долази услед покретања заробљених наелектрисања при одређеним вредностима јачине електричног поља. Проводност коју има овакав композит је последица ограниченог кретања наелектрисања као и тунеловања електрона кроз полимерни нанокompозит између металних честица пуниоца [21,54].

Један од начина приказивања струјно-напонске карактеристике је  $J=f(E)$  тј. зависност густине електричне струје  $J=I/S$  од јачине електричног поља  $E=V/d$ , где је  $S$  површина мереног узорка односно електроде ћелије, а  $d$  дебљина узорка односно растојање између мерних електрода кондензаторске ћелије.

На слици 75 је приказана струјно-напонска карактеристика за чист iPP, као и за два нанокompозита на бази iPP добијена третманом у засићеним воденим растворима соли NaCl и FeCl<sub>2</sub> на електричном потенцијалу +4 kV на температури 90 °C.



Слика 75. Струјно-напонска карактеристика узорка iPP и два узорка добијена третманима iPP у воденим растворима соли (NaCl и FeCl<sub>2</sub>, респективно) на температури 90 °C и на +4 kV потенцијалу

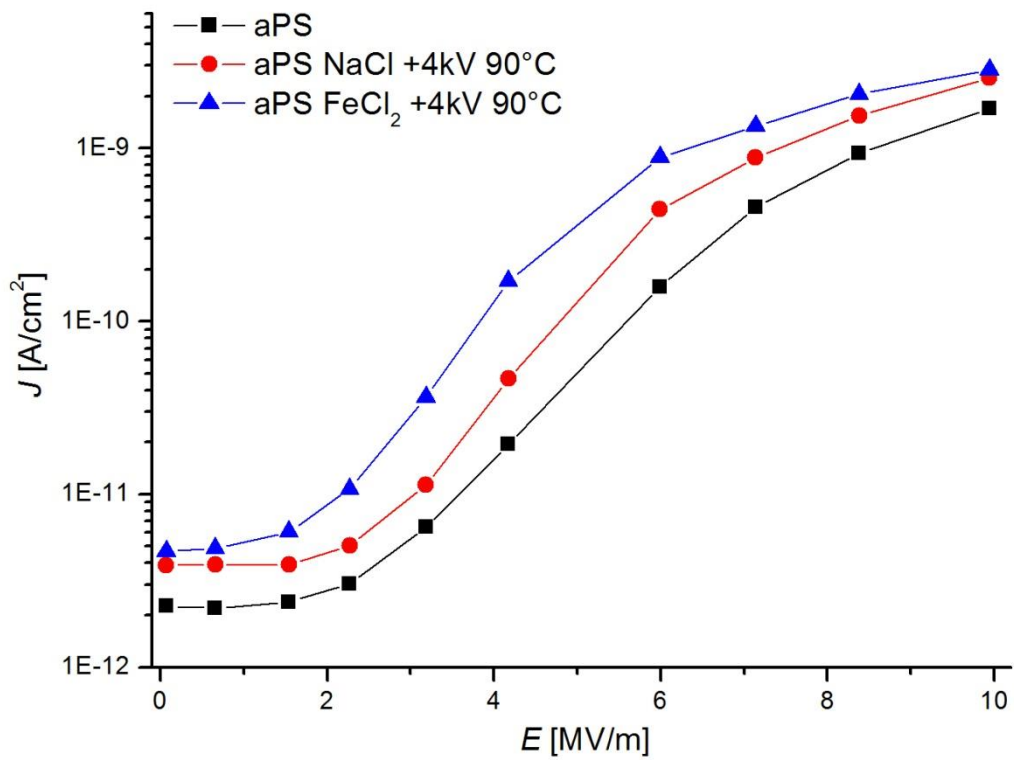
Може се видети да су оба третирана узорка показала повећање вредности  $J$  на струјно-напонској карактеристици у односу на чист iPP. Наноконтролит са инкорпорираним честицама гвожђа показује највеће вредности  $J$ . Ово је последица веће концентрације металних честица тј. гвожђа инкорпорираног у полимерну матрицу у односу на концентрацију металних честица у полимерној матрици са инкорпорираним натријумом [45,93,94]. Концентрације металних честица су одређене ICP-OES методом, и приказане су у поглављу 6.1. Концентрација гвожђа је  $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ , док је у другом полимерном наноконтролиту концентрација натријума  $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ . При мањим вредностима  $E$  се може сматрати да приближно постоји линеарност струјно-напонске карактеристике за сва три узорка. Примећује се да узорак са гвожђем бележи раст  $J$  већ при вредностима поља  $0,5 \text{ MV/m}$ , док друга два узорка бележе значајнији скок вредности  $J$  при вредностима јачине електричног поља око  $3,5 \text{ MV/m}$ , када долази до покретања заробљених (трапираних)



наелектрисања, али и тунеловања електрона између металних честица. Види се да вредности густине електричне струје при великим вредностима електричног поља улазе у засићење.

На слици 76 је приказана струјно-напонска карактеристика за чист атактички полистирен (aPS), као и за два узорка aPS третирана у засићеним воденим растворима соли NaCl и FeCl<sub>2</sub>, при електричном потенцијалу +4 kV и температури од 90 °C. Опажа се да највише вредности  $J$  постоје код узорка нанокompозита са честицама гвожђа ( $1,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ) који уједно има и већу концентрацију метала у односу на нанокompозит са честицама натријума ( $1,62 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^8$ ). Чист узорак aPS има најниже вредности  $J$ . Примећује се да сва три узорка бележе раст  $J$  при истој вредности  $E$  око 2 MV/m, што се може објаснити чињеницом да се aPS састоји само од аморфне фазе. Семикристални полимери садрже кристалите који се сматрају непробојним чврстим деловима који су обавијени пропусном аморфном супстанцом, док аморфне полимерне матрице садрже велику слободну запремину, што омогућава лакшу дифузију јона а тиме и побољшава дисперзију и дистрибуцију металних честица [64]. Из струјно-напонске карактеристике узорака се види да при великим вредностима јачине електричног поља (преко 8 MV/m) вредности густина електричне струје улазе у засићење.

Компаративна анализа добијених резултата указује да узорци на бази aPS бележе незнатно више вредности  $J$  при малим вредностима  $E$  у односу на узорке на бази iPP, док при вишим вредностима  $E$ , вредности  $J$  свих узорака су приближно исте и улазе у засићење. Може се приметити да је у случају чистих полимера вредност  $J$  виша код узорка aPS него код узорка iPP-а. Код семикристалних полимера на површинама кристалита, а посебно на граничној површини кристалне и аморфне области, постоје додатни трапови [95]. Слободни носиоци наелектрисања које се генеришу на мерним електродама бивају заробљени, што проузрокује смањење вредности густине електричне струје. Трапови имају велики утицај на концентрацију слободних носилаца наелектрисања, као и на њихову мобилност [96].



Слика 76. Струјно-напонска карактеристика узорка aPS и два узорка добијена третманом aPS у воденим растворима соли (NaCl и FeCl<sub>2</sub>, респективно) на температури 90°C и на +4kV потенцијалу

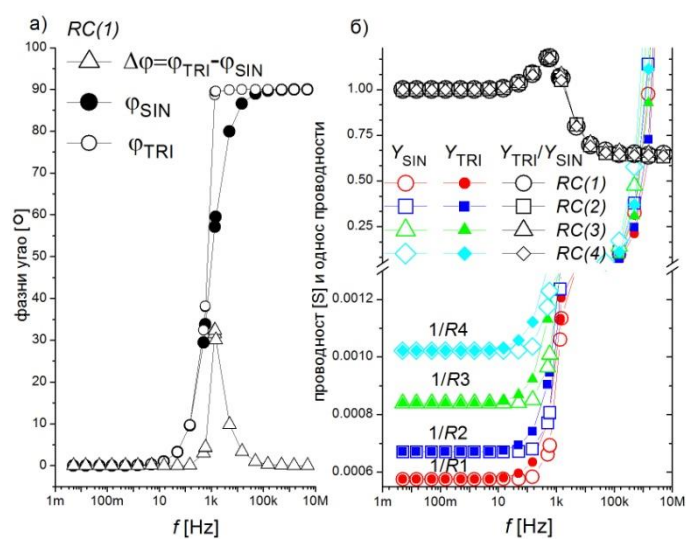
## 6.8. Поређење одзива добијених применом синусног и троугластог сигнала на полимере и композите полимера

У овом делу тезе су приказани резултати нове мерне експерименталне методе која је заснована на поређењу одзива, полимера као и полимерних композита и нанокмпозита, добијених синусном и троугластом побудом. Поређење диелектричних особина полимера са одговарајућим RC моделним колима је представљено у литератури [97-99].

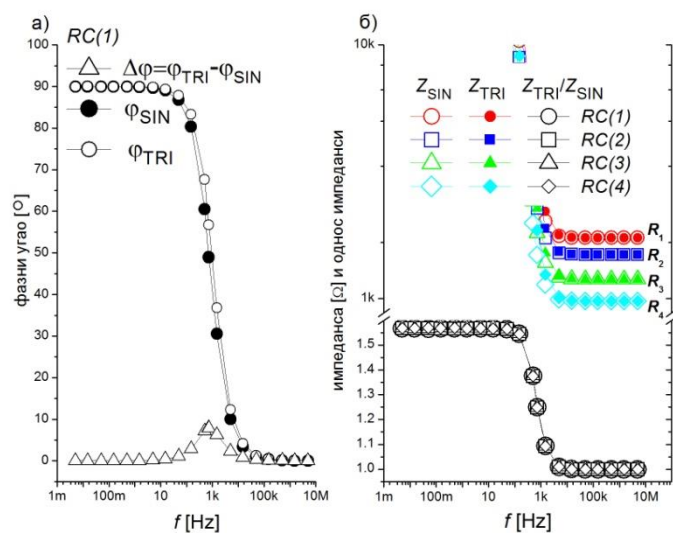
Поређење диелектричних одзива RC кола узрокованих синусном и троугластом побудом указује да је угао кашњења троугластог сигнала увек већи или једнак од угла кашњења добијеног применом синусног сигнала ( $\Delta\varphi(f) = \varphi_{TRI} - \varphi_{SIN} \geq 0$ ). Један од разлога за претходно поменуто је тај што је одзив (струја) RC кола на синусну побуду (напон) има такође синусни облик са јединственим временски независним углом кашњења, док одзив RC кола на троугласту побуду има сложена фреквентно зависну форму са амплитудом која је увек у фази са побудом.

Фазно одступање мерене струје одзива ( $I_M$ ) која потиче од троугласте побуде због постојања капацитета је највеће у пресеку  $I_M(t)$  са временском осом (слика 35 из одељка 5.3.8.). Ово је искоришћено за одређивање угла кашњења за ову форму побуде. Амплитуда проводности је дефинисана као:  $Y_0 = I_0/U_0$  за оба облика побудног сигнала, где су  $U_0$  и  $I_0$  максималне вредности побудног напона и струје одзива респективно.

Такође, нумеричка анализа серијских и паралелних RC кола је показала да постоји добро дефинисан максимум функције  $\Delta\varphi(f)$  (слике 77а и 78а) као и максимуми  $Y_{TRI}/Y_{SIN}(f)$  и  $Z_{TRI}/Z_{SIN}(f)$  за паралелно и серијско RC коло, респективно (слике 77б и 78б).



Слика 77. Софтверска симулација за паралелно RC коло са четири једнаке RC временске константе (вредности за R и C су приказане у табели б): а) углови кашњења, б) амплитуде проводности



Слика 78. Софтверска симулација за серијско RC коло са четири једнаке RC временске константе (вредности за R и C су приказане у табели б): а) углови кашњења, б) амплитуде импеданси

Табела 6 Параметри примењених RC кола за нумеричку анализу на сликама 77, 78, 79

N°	R [Ω]	C [μF]	RC [10 <sup>-4</sup> s]
1	1737.5	0.1036	1.80005
2	1491.5	0.1207	1.80069
3	1191.5	0.1509	1.79881
4	978.5	0.1839	1.79946
5	2990.1	0.0386	1.15414
6	703.5	0.3271	2.30044

Једначине које описују паралелно и серијско RC коло при примени синусног и троугластог облика сигнала су дате у табели 7.

Табела 7. Одговарајуће једначине за паралелно и серијско RC коло

	Паралелно RC коло	Серијско RC коло
Диференцијалне једначине	$i(t) = \frac{u(t)}{R} + C \frac{du(t)}{dt}$	$i(t) = C \frac{du_c(t)}{dt} = \frac{u_R(t)}{R}$
Угао кашњења приликом синусне побуде	$\varphi_{SIN} = \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{1}{RC\omega}$	$\varphi_{SIN} = \frac{\pi}{2} - \arctan RC\omega$
Проводност и импеданса	$Y_{SIN} = \sqrt{\frac{1}{R^2} + (C\omega)^2}$	$Z_{SIN} = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{C\omega}\right)^2}$
Троугласти сигнал	$u(t) = \frac{8u_0}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\cos[(2k+1)\omega t]}{(2k+1)^2}$	
$i(t)$ – Струја у колу при троугластој побуди	$\frac{8u_0}{R\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\cos[(2k+1)\omega t] - RC\omega(2k+1)\sin[(2k+1)\omega t]}{(2k+1)^2}$	$\frac{8u_0}{R\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\cos[(2k+1)\omega t] - \frac{1}{RC\omega(2k+1)}\sin[(2k+1)\omega t]}{(2k+1)^2 + \left(\frac{1}{RC\omega}\right)^2}$
$f_o$ – Фреквенција која кореспондира максималној разлици између углова кашњења, $\varphi_{TRI} - \varphi_{SIN}$ у опсегу $f_o \in (0.01 \text{ Hz}, 100 \text{ kHz})$	$\frac{1}{f_o RC} = 4,06 \pm 0,03 \Rightarrow f_o \approx \frac{1}{4RC}$	$\frac{1}{f_o RC} = 7,20 \pm 0,08 \Rightarrow f_o \approx \frac{1}{7.2RC}$
$f_a$ – Фреквенција која кореспондира максималном односу између амплитуда проводности, $Y_{TRI}/Y_{SIN}$ у опсегу $f_a \in (0.01 \text{ Hz}, 100 \text{ kHz})$	$f_a RC = 0,1126 \pm 0,0003 \Rightarrow f_a \approx \frac{0.113}{RC}$	

Анализа симулације серијског и паралелног RC кола је урађена коришћењем специјално дизајниранг софтвера (у MATLAB програму). Валидност резултата добијених овом симулацијом потврђени су поређењем са резултатима добијеним на реалним RC колима различитих вредности параметара.

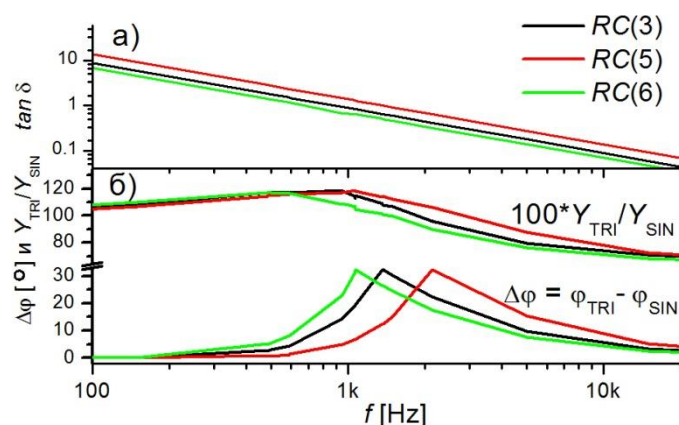
Проучавана су три основна параметра: амплитуда AC проводности ( $Y$ ) или реципрочна импеданса ( $Z$ ) и угао кашњења ( $\varphi$ ) (слика 35 из одељка 5.3.8). Амплитуде ( $Y$  и  $Z$ ) и углови кашњења (за оба примењена облика сигнала) су приказани за четири различите вредности (табела 6) отпорности ( $R$ ) и

капацитивности ( $C$ ), при чему је њихов производ константан за паралелна (слика 77) и за серијска (слика 78) RC кола ( $RC(1)$ ,  $RC(2)$ ,  $RC(3)$  и  $RC(4)$ ).

Као и за синусни сигнал (табела 7), угао кашњења приликом троугласте побуде на серијском и паралелном RC колу зависи од временске константе. Због тога су на сликама 77а и 78а приказани резултати само за  $RC(1)$ . Јасно је да се углови кашњења за ова два типа сигнала разликују у уском опсегу средњих фреквенција (око 1 kHz), док њихова разлика  $\Delta\varphi = \varphi_{TRI} - \varphi_{SIN}$  даје максимум вредности око  $33^\circ$  за паралелно RC коло и  $9^\circ$  максимум за серијско RC коло на одговарајућим фреквенцијама  $f_0$ . Ове фреквенције су повезане са временском константом кола ( $RC$ ) према емпиријским формулама приказаним у табели 7. Резултати приказани на сликама 77, 78 и 79 су проверени експерименталним мерењима.

Амплитуде адмитансе (AC проводности) оба сигнала за паралелно RC коло (слика 77б) на ниским фреквенцијама ( $f \ll 1/(RC)$ ) су скоро у потпуности преклопљене и за сваку појединачну отпорност важи  $Y_{TRI} = Y_{SIN} = 1/R$ . Ипак, ове вредности се разликују на вишим фреквенцијама ( $f \gg 1/(RC)$ ), када је однос  $Y_{TRI}/Y_{SIN} \sim 0,64$ . Однос амплитуда проводности бележи максимум на јасно дефинисаној фреквенцији  $f_a$  и износи  $Y_{TRI}/Y_{SIN} \sim 1,17$ . У случају серијског RC кола за амплитуду импедансе важи  $Z_{TRI} = Z_{SIN} = R$  при  $f \gg 1/(RC)$  (слика 78б).

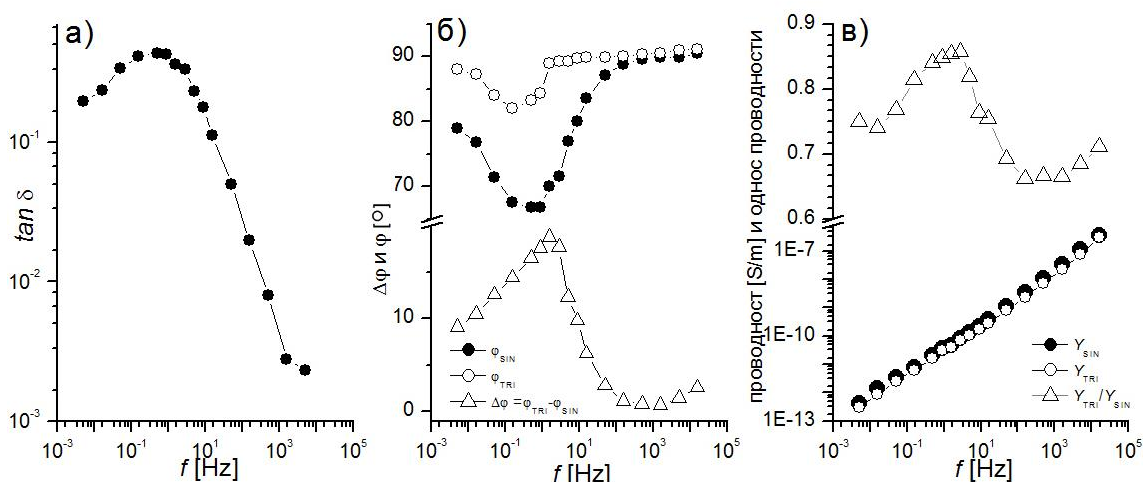
Слика 79 приказује вредности разлика углова кашњења и односа амплитуда проводности за оба улазна сигнала рачунате коришћењем различитих временских константи  $RC(3)$ ,  $RC(5)$  и  $RC(6)$  из табеле 6 као и тангенс губитака за синусни сигнал рачунат за исте временске константе. Са слике 79а се види да је зависност  $\tan\delta$  ( $\delta = \pi/2 - \varphi_{SIN}$ ) од фреквенције права линија у  $\log - \log$  скали са падом вредности од -1. На слици 79б су приказани графици  $Y_{TRI}/Y_{SIN}(f)$  и  $\Delta\varphi(f)$  на којима се види максимум који се помера ка нижим фреквенцијама са повећањем временске константе. Слични резултати су добијени у случају разлика у угловима кашњења за серијско RC коло.



Слика 79. Резултати добијени коришћењем различитих временских константи:  $RC(3)$ ,  $RC(5)$  и  $RC(6)$  из табеле 6 на паралелном RC колу: а) тангенс губитака ( $\tan \delta$ ), б) криве разлика углова кашњења и односа амплитуда проводности

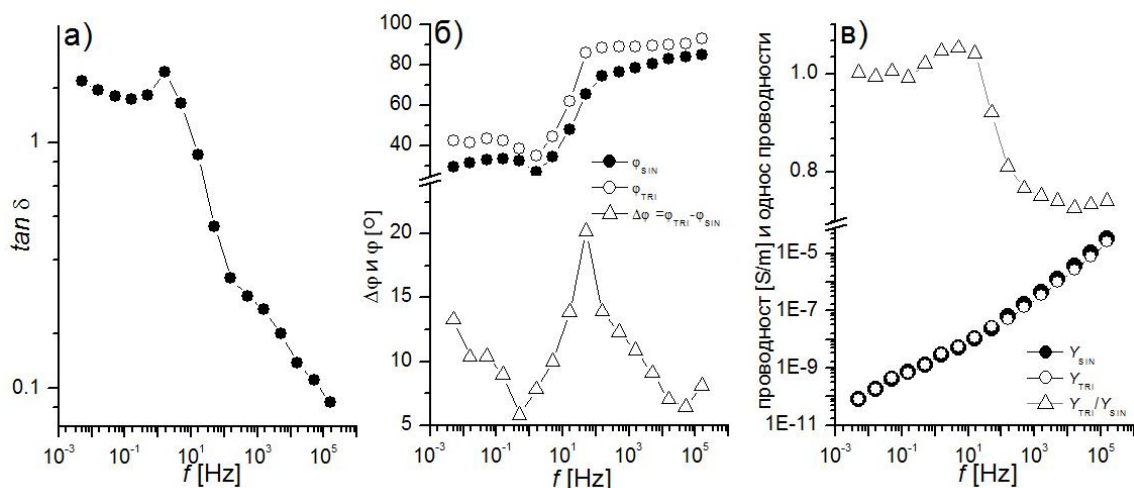
У раду [59] је приказано тестирање оправданости и валидности ове методе испитивањем понашања реалних полмерних система и то: на два полимера и једном композиту. PVC као представника електрично непрводног полимера, PVA који се може разматрати као полупроводник и LDPE + 20 wt% СВ композиту са релативно високом електричном проводношћу.

Слика 80 приказује резултате добијене применом синусног и троугластог сигнала на PVC узорак. Тангенс губитака код поливинил хлорида (PVC) (слика 80а) показује максимум на фреквенцији око 1 Hz, који се повезује са  $\beta$  релаксацијом [100b]. Крива разлике углова кашњења ( $\Delta \phi = \phi_{TRI} - \phi_{SIN}$ ) такође има максимум на фреквенцији  $f_0 \sim 1,58$  Hz (слика 80б) у посматраном фреквентном опсегу код PVC узорка, као што показује математичка симулација за RC кола (слике 77а, 78а). Однос амплитуда проводности на ниским фреквенцијама је нижи од 1 ( $Y_{TRI}/Y_{SIN} < 1$ ) и има максимум на фреквенцији  $f_a \sim 0,9$  Hz (слика 80в).



Слика 80. Резултати добијени експерименталним путем применом синусног и троугластог сигнала за поливинил хлорид (PVC): а) тангенс губитака ( $\tan \delta_{\text{SIN}}$ ), б) график разлике углова кашњења, в) график односа амплитуда проводности.

Тангенс губитака код узорка поливинил алкохола (PVA) (слика 81а) показује благ максимум на 1,5 Hz. Максимум је јасно видљив на кривој разлике углова кашњења ( $\Delta\varphi = \varphi_{\text{TRI}} - \varphi_{\text{SIN}}$ ) са максимумом позиционираним на  $f_0 \sim 50$  Hz (слика 81б). Однос амплитуда на ниским фреквенцијама је близак вредности 1, а максимум се налази на фреквенцији  $f_a \sim 5$  Hz (слика 81в).

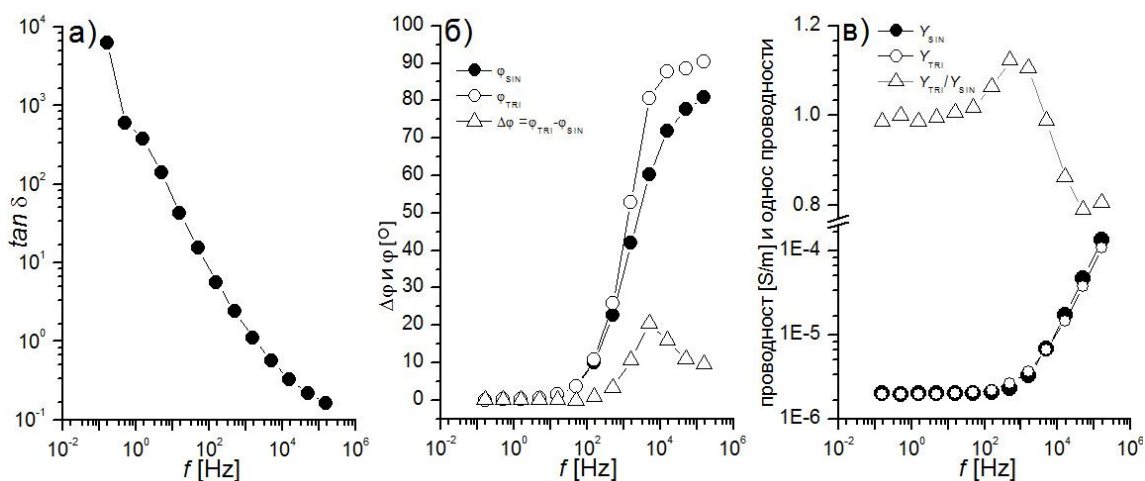


Слика 81. Резултати добијени експерименталним путем применом синусног и троугластог сигнала за поливинил алкохол (PVA): а) тангенс губитака ( $\tan \delta_{\text{SIN}}$ ), б) график разлике углова кашњења, в) график односа амплитуда проводности.

Најбоље слагање са моделом паралелног RC кола је уочено за композит LDPE (полиетилен ниске густине) са 20% чађи. Тангенс губитака овог узорка показује скоро линеарну зависност од фреквенције на log-log графику



(слика 82a). График зависности разлике углова кашњења од фреквенције добијен применом синусне и троугласте побуде (слика 82б) је сличан прорачунима добијеним за паралелно RC коло (слика 77a). Слика 82в такође показује да се однос амплитуда проводности добро поклапа са резултатима на слици 77б. Фреквенције добијене за овај композит су  $f_0 \sim 5 \text{ kHz}$  и  $f_a \sim 500 \text{ Hz}$ .



Слика 82. Резултати добијени експерименталним путем применом синусног и троугластог сигнала за композит LDPE са 20% честица чађи: а) тангенс губитака ( $\tan \delta_{\text{SIN}}$ ), б) график разлике углова кашњења, в) график односа амплитуда проводности.

RC временска константа узорака је процењена према моделу паралелног RC кола (табела 8).

Табела 8. Експериментално одређене  $f_0$  и RC временске константе израчунате по моделу паралелног RC кола са вредностима из табеле 6

Узорак	$f_0$ [Hz]	$RC = 1/(4f_0)$ [s]
PVC	1,58	0,158
PVA	50	0,005
LDPE+CB	5000	0,00005

Модел полимерног композита као серијског и паралелног RC кола [97] прате зависност  $f_0 \sim 1/(RC)$  као и  $f_a \sim 1/(RC)$  (табела 7). Очигледно је да овај параметар показује већу осетљивост на промене у особинама полимера које се приписују повећању проводности (пад отпорности) и паду капацитета као и обратно. Претходно наведено се објашњава груписањем проводних честица у проводне путеве у полимерном композиту током кога део капацитивних контаката прелази

у директне контакте што доприноси смањењу капацитивности и повећању проводности узорака. Како је  $\varphi_{\text{SIN}} = f(RC, \omega)$ , исто важи и за осетљивост угла кашњења ( $\delta$ ) или тангенса губитака ( $\tan \delta = \tan(\pi/2 - \varphi_{\text{SIN}})$ ). Међутим,  $f_0$  и  $f_a$  су параметари који не зависе од фреквенције и описују диелектричне особине материјала у широком опсегу фреквенција. Ово је вероватно један од разлога зашто су ови параметри више осетљиви на промене диелектричних особина материјала него угао кашњења. Треба нагласити да за детекцију процеса са инверзним променама у отпорности и капацитивности у полимерним материјалима ( $RC = \text{const.}$ ), амплитуда адмитансе (импеданса) може бити погоднија него угао кашњења.

Резултати на сликама 80, 81 и 82 јасно показују да примена синусног и троугластог сигнала омогућава добијање додатних информација о диелектричним особинама узорака реалних полимера. Графици разлике углова кашњења ( $\Delta\varphi = \varphi_{\text{TRI}} - \varphi_{\text{SIN}}$ ) и односа амплитуда проводности ( $Y_{\text{TRI}}/Y_{\text{SIN}}$ ) показују добро дефинисан максимум за дати полимер. Треба истаћи да би презентована метода могла бити искоришћена и за проучавање других физичких особина полимера. На пример, показано је да електролуминесценција полимера индукована АС електричним сигналом доводи до временског помака који зависи од облика примењеног сигнала [101].

Описана метода је примењена и на узорке добијене третманом плочица iPP и aPS у воденом раствору соли  $\text{FeCl}_2$  при температури  $90^\circ\text{C}$  и на позитивном потенцијалу, као и на нетретиране узорке iPP и aPS.

На слици 83а су приказане амплитуде проводности добијене синусном и троугластом побудом ( $Y_{\text{SIN}}$  и  $Y_{\text{TRI}}$ ) као и њихов однос ( $Y_{\text{TRI}}/Y_{\text{SIN}}$ ) за нетретирани iPP и нанокompозит добијен третманом у воденом раствору  $\text{FeCl}_2$  на температури  $90^\circ\text{C}$  са примењеним позитивним потенцијалом. Фреквентна зависност амплитуда проводности у log-log скали је линеарна и важи  $Y_{\text{SIN}} > Y_{\text{TRI}}$  за чист iPP и за нанокompозит iPP са додатим гвожђем. Однос амплитуда проводности при нижим фреквенцијама као и при високим фреквенцијама је  $Y_{\text{TRI}}/Y_{\text{SIN}} < 1$ , док се јасно дефинисан максимум уочава на фреквенцији  $f_a \sim 0,9 \text{ Hz}$  за чист iPP, а  $f_a \sim 2 \text{ Hz}$  за нанокompозит iPP са гвожђем што предвиђа и моделно разматрање паралелног RC кола (слика 77б). Сличан начин промена амплитуда проводности је присутан код

PVC узорка (слика 77в), који је припада електрично непрводним полимерима као и узорци iPP и aPS.

Амплитуде проводности добијене синусном и троугластом побудом ( $Y_{SIN}$  и  $Y_{TRI}$ ) као и њихов однос ( $Y_{TRI}/Y_{SIN}$ ), за нетретиран aPS и наноккомпозит добијен третманом у воденом раствору  $FeCl_2$  на температури  $90^\circ C$ , су приказане на слици 83б. Код ова два узорка за амплитуде проводности такође важи  $Y_{SIN} > Y_{TRI}$ . График односа проводности  $Y_{TRI}/Y_{SIN}$  показује добро дефинисан максимум за чист aPS на фреквенцији  $f_a \sim 2$  Hz, док је за добијени наноккомпозит aPS са гвожђем на фреквенцији  $f_a \sim 4,5$  Hz.

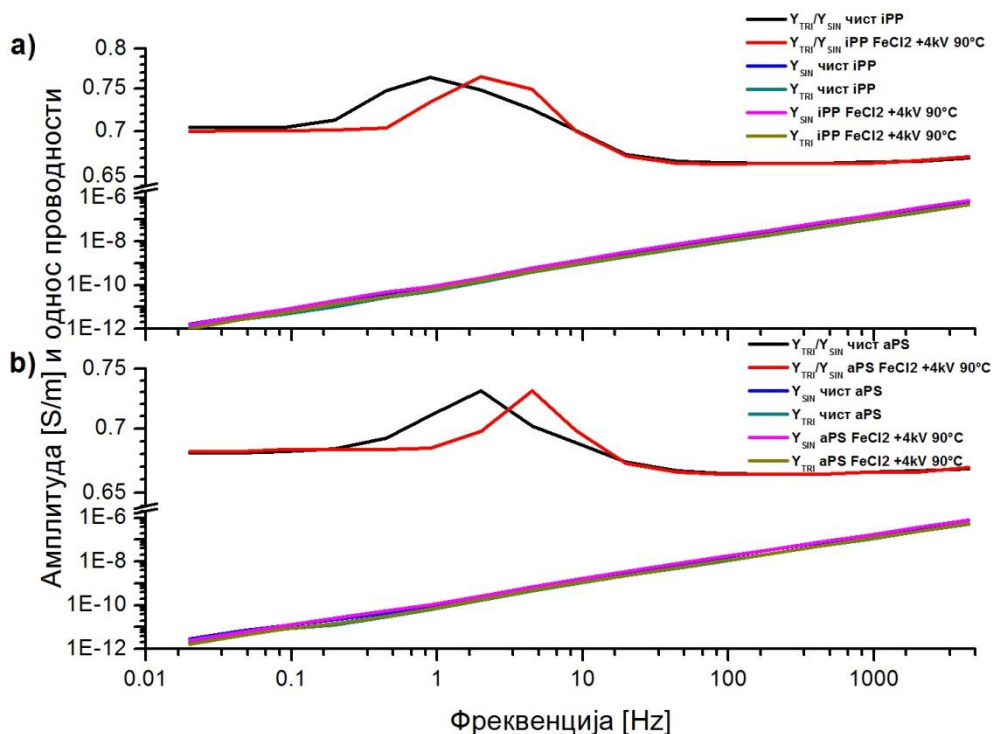
График односа проводности  $Y_{TRI}/Y_{SIN}$  показује јасно дефинисан максимум (слика 83) на одређеној фреквенцији  $f_a$  који се помера ка нижим фреквенцијама са повећањем временске константе, тј. важи  $RC(5) < RC(3) < RC(6)$  и  $f_a(5) > f_a(3) > f_a(6)$  (слика 79). Из чињенице да третирани узорци имају померен максимум  $Y_{TRI}/Y_{SIN}$  ка вишим фреквенцијама закључује се да имају нижу  $RC$  константу. Експериментално одређене вредности фреквенција могу да се искористе за експериментално одређивање  $RC$  константе изотактичког полипропилена, атактичког полистирена као и добијених наноккомпозита коришћењем једноставне релације (табела 9) добијене према моделу паралелног  $RC$  кола.

Табела 9. Експериментално одређене  $f_a$  и  $RC$  временске константе израчунате по моделу паралелног  $RC$  кола са вредностима из табеле 6

Узорак	$f_a$ [Hz]	$RC = 0,113/f_a$ [s]
iPP	0,9	0,1255
iPP+Fe	2	0.0565
aPS	2	0.0565
aPS+Fe	4,5	0,0251

На основу свих приказаних резултата видимо да се са растом проводности позиција максимума односа амплитуда проводности ( $f_a$ ) помера ка вишим фреквенцијама. Из струјно напонске-карактеристике узорка (одељак 6.7.) можемо видети да DC проводност узорка расте са додавањем пуниоца. Као што се може видети, DC проводност полимера расте са порастом вредности  $f_a$  што је у

сагласности са установљеном зависношћу ове величине у условима идеалног модела полимера као паралелног RC кола ( $f_a \sim 1/R$ ).



Слика 83. Амплитуде проводности добијене троугластом и синусном побудом ( $Y_{TRI}$ ,  $Y_{SIN}$ ) и њихов однос ( $Y_{TRI}/Y_{SIN}$ )

Приказани резултати указују да је позиција максимума  $\Delta\varphi(f_a)$  као и  $Y_{TRI}/Y_{SIN}(f_a)$  на графицима осетљивија на промене у електричним особинама полимерних материјала у односу на конвенционална диелектрична мерења. Ово омогућава детектовање финих промена у диелектричним особинама полимера, нанокompозита полимера као и других материјала. Описана метода може наћи индустријску примену у детекцији степена постојаности електричне изолације и уља трансформатора током времена употребе, као у сврху надгледања осталих физичких или хемијских промена у материјалима.

## 7. Закључак

У овој тези је приказана нова експериментална метода синтезе полимерних нанокомпозита која је развијена у циљу добијања узорака са одређеним диелектричним особинама. Плочице изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) су независно третиране у три раствора соли алкалних метала (LiCl, NaCl и KCl) и три засићена водена раствора соли прелазних метала (MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub>), на две температуре и три DC потенцијала (+4 kV, -4 kV и потенцијал земље). Колико је познато на основу доступне литературе, ово је први пут да су примењени различити потенцијали при синтетисању полимерних нанокомпозита.

За карактеризацију добијених полимерних нанокомпозита и анализу утицаја различитих параметара при синтези примењене су следеће методе: индуктивно куплована плазма са оптичком емисионом спектрометријом (ICP-OES), спектрометрија масе секундарних јона преко времена лета (TOF-SIMS), скенирајућа електронска микроскопија (SEM) и трансмисиона електронска микроскопија (TEM). За одређивање електричних својстава примењене су: диелектрична спектроскопија (DS) у широком температурно фреквентном интервалу и одређене су струјно-напонске карактеристике. Развијена је експериментална метода која је осетљивија на промене у електричним особинама полимерних материјала од конвенционалних диелектричних мерења. Ова метода се заснива на поређењу одзива, полимера као и полимерних композита и нанокомпозита, добијених синусном и троугластом побудом.

Методом ICP-OES одређено је присуство и концентрација (од  $1,82 \cdot 10^{-9}$  mol/cm<sup>3</sup> до  $1,17 \cdot 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>) наночестица алкалних и прелазних метала у нанокомпозитима. Закључено је да су више концентрације метала добијене у нанокомпозитима синтетисаним на температури 90 °C при примени потенцијала +4 kV у односу на нанокомпозите синтетисане на 23 °C, потенцијалу од -4 kV и потенцијалу земље. Највише концентрације су регистроване у нанокомпозитима синтетисаним третирањем у засићеном воденом раствору FeCl<sub>2</sub>. Закључак је да се променом потенцијала уз одговарајућу температуру може ефикасно доћи до жељене концентрације наночестица.

Анализом слика и профила одброја добијених TOF-SIMS методом закључено је да наноконтрозити добијени применом позитивног DC потенцијала (+4 kV) у засићеним воденим растворима KCl и FeCl<sub>2</sub> на 90 °C показују добру дисперзију и дистрибуцију калијума и гвожђа са обе стране површине узорака у слоју од 50 μm до 100 μm, за разлику од наноконтрозита добијених на 23 °C. Нормирани одброј калијума и гвожђа у наноконтрозитима је већи код узорака добијених синтезом на 90 °C.

Информације о утицају припреме полимерних матрица iPP и aPS за синтезу полимерних наноконтрозита добијене су анализом микрографских снимака добијених SEM-ом. Установљено да узорци нису „запрљани“ ни површински ни запремински већим кристалима соли. Такође су добијене информације о утицају поступка изливања плочица као и третмана на полимерне матрице.

На основу микрографских снимака добијених TEM методом утврђено је да је већина честица у наноконтрозитима у распону од 3 nm до 20 nm, као и да је њихово међусобно растојање око 100 nm. Ове честице су сферног облика са морфологијом типа језгро-омотач. Такође је уочено да су у мањем броју присутне веће честице које достижу дијаметар до 300 nm, настале као последица агрегације честица. Запажена су три типа облика честица сферни облик са омотачем који преовлађује на снимцима и неправилни облици са и без омотача.

Поређењем резултата TEM микрографских снимака и резултата добијених диелектричном спектроскопијом на собној температури закључено је да се нанометарске честице са морфологијом типа језгро-омотач састоје од језгра које граде металне честице. На основу анализе резултата и увидом у литературу закључено је да омотач вероватно представља међуфазни слој у коме се налазе ланци полимера из аморфне области који интерагују са честицама језгра (метала). Компаративна TEM и TOF – SIMS анализа даје јаснију слику о дистрибуцији и дисперзији честица. На основу ове анализе се не искључује могућност постојања честица мањих димензија од нанометра.

Анализа измерних вредности  $\epsilon'$ , за наноконтрозите на бази iPP и aPS добијених третирањем у засићеним воденим растворима соли на температури 90 °C, показала је да су највише вредности  $\epsilon'$  добијене за узорке третиране при

потенцијалу +4kV, затим следи потенцијал земље док су за узорке третиране при потенцијалу -4kV измерене најниже вредности. Компаративна анализа је указала на повезаност између вредности  $\epsilon'$  и концентрација алкалних и прелазних метала у узорцима нанокompозита. Показано је да узорци са највећом концентрацијом метала имају и највише вредности  $\epsilon'$  док узорци са најнижим концентрацијама имају најниже вредности  $\epsilon'$ . Очигледно је да је пораст концентрација металних честица праћен порастом вредности  $\epsilon'$ . Констатовано је да веома мале концентрације метала (реда величине од  $10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  до  $10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ ) у нанокompозитима на бази iPP и aPS, резултују повећањем вредности  $\epsilon'$  у опсегу од 0,7 % до 8,6 % у односу на вредности  $\epsilon'$  нетретираних iPP и aPS полимерних матрица. На основу модела за израчунавање  $\epsilon'$  је закључено да пуниоци имају високе вредности  $\epsilon'$ , односно да су пуниоци пре свега металне честице. Разлике вредности релативне диелектричне пропустљивости ( $\Delta\epsilon'$ ) на фреквенцији 2 kHz за две различите температуре 23 °C и 90 °C, нанокompозита на бази iPP и aPS, показују да примењени позитивни потенцијал током синтезе има већи утицај него температура на добијање узорака са вишим вредностима  $\epsilon'$ .

Поређењем температурно фреквентне зависности  $\epsilon'$  нетретираног iPP са резултатима  $\epsilon'$  нанокompозита базираних на iPP, закључено је да су вредности  $\epsilon'$  у целом температурно фреквентном опсегу више за нанокompозите. Исто важи и за температурно фреквентне зависности  $\epsilon'$  нетретираног aPS и нанокompозита на бази aPS. Положаји и висина максимума снимљених релаксација се не разликују приметно, што је и очекивано с обзиром на ниске концентрације пуниоца. У случају температурно фреквентне зависности  $\tan \delta$  констатовано је да су вредности  $\tan \delta$  нетретираних узорка iPP и aPS више од вредности  $\tan \delta$  нанокompозита. Констатовано је да је увођењем наночестица у испитиване полимерне матрице дошло до промене диелектричних параметара односно повећања  $\epsilon'$  и смањења  $\tan \delta$ .

На основу снимљене струјно-напонске карактеристике је закључено да припремљени нанокompозити имају веће вредности густине електричне струје. Нанокompозит на бази iPP матрице са честицама гвожђа ( $1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ) има више вредности густине струје него нанокompозит са натријумом ( $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ). У случају нанокompозита на бази aPS, највише вредности

густине електричне струје бележи узорак нанокompозита са честицама гвожђа ( $1,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ) који уједно има и већу концентрацију метала у односу на нанокompозит са честицама натријума ( $1,62 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ ).

Фреквентна зависност односа проводности  $Y_{\text{TRI}}/Y_{\text{SIN}}$  показује јасно дефинисан максимум који је позициониран на одређеној фреквенцији  $f_a$  и који се помера ка нижим фреквенцијама са повећањем  $RC$  временске константе. Измерене фреквенције ( $f_a$ ) су искоршћене за експериментално одређивање  $RC$  константе  $iPP$  и  $aPS$  као и добијених нанокompозита коришћењем једноставне релације добијене према моделу паралелног  $RC$  кола. Приказани резултати указују да су параметри позиције максимума  $\Delta\varphi(f_0)$  и  $Y_{\text{TRI}}/Y_{\text{SIN}}(f_a)$  осетљивији на промене у електричним особинама полимерних материјала од  $\varepsilon'(f)$  и  $\tan \delta(f)$ . Ово омогућава детектовање финих промена у диелектричним особинама полимера, нанокompозита полимера и других материјала. Описана метода може наћи индустријску примену у детекцији степена постојаности електричне изолације током времена употребе.

Циљ ове тезе је био развијање и испитивање нове, релативно једноставне, економичне и еколошки прихватљиве методе за синтезу полимерних нанокompозита. Постизање одговарајуће дистрибуције и дисперзије наночестица је актуелан проблем. Развијање једноставне методе којим би се добила одговарајућа дистрибуција и дисперзија била је мотивација за развијање нове методе. Примењени засићени раствори соли се у поступку припреме узорака могу користити више пута, па је у том смислу поступак економичан и еколошки прихватљив. Добијени нанокompозити имају побољшане диелектричне особине односно вишу вредност диелектричне пропустљивости и мању вредност диелектричних губитака. Добијени материјали би могли наћи примену за уређаје у микроелектроници као и за уређаје за складиштење енергије.

Будућа истраживања би могла да иду у смеру оптимизације методе добијања нанокompозита са честицама морфологије језгро-омотач променом параметара третмана (врсте соли, температуре и потенцијала), увођењем нових параметара као и коришћењем различитих полимерних матрица у циљу добијања одговарајућих физичких особина нанокompозита, за функционалну примену.



## 8. Литература

- [1] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005
- [2] R.O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, Boca Raton New York, 2000
- [3] Љ. Машковић, *Полимерни материјали*, Полицијска академија, Београд, 1997
- [4] D.I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [5] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University press, Oxford, 2003
- [6] A.K. van der Vegt, *From Polymers to Plastics*, VSSD, Delft, 2002
- [7] A. Kumar, R.K. Gupta, *Fundamentals of Polymer Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003
- [8] D.M. Teegarden, *Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science*, Natl Science Teachers Assn, Arlington, 2004
- [9] Д. Церовић, Докторска дисертација, Физички факултет, Београд, 2011
- [10] B.Wunderlich, *Macromolecular Physics Vol. I-II*, Academic Press, New York, 1975
- [11] D. Kostoski, Z. Stojanovic, O. Gal, V. Stannett, *Radiat. Phys. Chem.*, 32(5) (1988) 667-670
- [12] Q. Zia, D. Mileva, R. Androsch, *Macromolecules*, 41(21) (2008) 8095-8102
- [13] D. Olčák, L. Ševčovi, L. Mucha, *Acta. Phys. Slovaca*, 50 (2000), 259
- [14] H.F. Mark, *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley, New York, 2003
- [15] R.F. Boyer, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol. 2*, Wiley, New York, 1977.
- [16] S. Wietzke, C. Jansen, M. Reuter, T. Jung, J. Hehl, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 022901
- [17] H. Qian, Z. Shu, M. Yu, Z. Juanjuan, Z. Sen, F. Xiaolin, H. Keqing, Y. Muhuo, *Polymer*, 54 (2013) 1177-1183
- [18] N. Hamadneh, W. Khan, W. Khan, *Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties in Science and applications of Tailored Nanostructures*, One Central Press, 2016.
- [19] M. Hancock, *Filled Thermoplastics*, Longman, Harlow, 1995.
- [20] V. Mittal, *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2015.
- [21] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer, Berlin Heidelberg, 2003.

- [22] G. Carotenuto, L. Nicolais, B. Martorana, P. Perlo, Metal–polymer nanocomposite synthesis: novel *ex situ* and *in situ* approaches in Metal-Polymer Nanocomposites, John Wiley & Sons inc., Hoboken, New Jersey, 2005
- [23] M. Tanahashi, *Materials*, 3 (2010) 1593-1619
- [24] G.F. Wang, X.M. Tao, R.X. Wang, *Nanotechnology*, 19 (2008) 145201
- [25] B.R. Saunders, M.L. Turner, *Adv Colloid Interface Sci*, 138 (2008) 1-23
- [26] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M.T. McDowell, Z. Bao, Y. Cui, *Nat Commun*, 4 (2013) 1943
- [27] S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, G. Ruggeri, *Materials*, 8(6) (2015) 3377-3427
- [28] Душан Божанић, Докторска дисертација, Физички факултет, Београд, 2011
- [29] Q. Guo, R. Ghadiri, T. Weigel, A. Aumann, E.L. Gurevich, C. Esen, O. Medenbach, W. Cheng, B. Chichkov, A. Ostendorf, *Polymers*, 6 (2014) 2037-2050
- [30] L. Avérous, E. Pollet, *Starch/Clay Nano-Biocomposites y Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer-Verlag, London, 2012
- [31] S. Wohlrab, A. Schonhals, H.Goering, J.F. Friedrich, *Polym. Chem.*, 1 (2010) 1226-1236
- [32] H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, *Trans Faraday Soc*, 56 (1967) 424
- [33] S. Prager, E. Bagley, F.A. Long, *J Am Chem Soc*, 75 (1953) 1255
- [34] G. Soney, T. Sabu, *Prog. Polym. Sci.*, 26(6) (2001) 985-1017
- [35] M. Karimi, *Diffusion in Polymer Solids and Solutions in Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, IntechOpen, 2011.
- [36] A.L. Iordanski, A.L. Shterenzon, Y.V. Moiseev, G.E., *Russ. Chem. Rev.*, 48(8) (1979) 781-794
- [37] D. Vesely, *Int Mater Rev.*, 53(5) (2008) 299-315
- [38] A. Fick, *Ann. Phys.*, 59 (1855) 94
- [39] J. Crank, G.S. Park, *Diffusion in Polymer*, 1<sup>st</sup> edition, Academic Press, London New York, 1968
- [40] J. Comyn, *Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion in Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science, London New York, 1985.
- [41] L. Masaro, X.X. Zhu, *Prog Polym Sci*, 24 (1999) 731-775
- [42] T. Andritsch, A.S. Vaughan, *Characterization of Nanocomposites in Tailoring of nanocomposite dielectrics from fundamentals to devices and applications*, Pan Stanford Publishing , New York, 2016
- [43] M. Alexandre,P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 28 (2000) 1–63
- [44] K. Müller, E. Bugnicourt, M. Latorre, M. Jorda, Y. Echegoyen Sanz, J.M. Lagaron, O. Miesbauer, A. Bianchin, S. Hankin, U. Bölz, G. Pérez, M. Jesdinszki, M. Lindner, Z. Scheuerer, S. Castelló, M. Schmid, *Nanomaterials* 7 (2017) 74
- [45] S.C. Tjong, Y.W. Mai, *Physical properties and applications of polymer naocomposites*, Elsevier Science & Technology, Cambridge, 2010
- [46] Душко Дудић, Докторска дисертација, Физички факултет, Београд, 2010
- [47] G.G. Raju, *Dielectric in Electric Fields*, Marsel Dekker, New York Basel, 2003

- [48] T. Blythe, D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, 2<sup>nd</sup> edition, Cambridge University Press, New York, 2005
- [49] A. Zulkifli, *Polymeric Dielectric Materials in Dielectric Material*, InTech, 2012
- [50] A. Vassilikou-Dova, I.M. Kalogeras, *Dielectric Analysis in Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009
- [51] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, Boston, 2002
- [52] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H.-C. zur Loye, *Materials*, 2 (2009) 1697-1733
- [53] H.T. Vo, F.G. Shi, *Microelectron J*, 33 (2002) 409-415
- [54] Душко Дудић, Магистарска теза, Физички факултет, Београд, 1998.
- [55] Z. Mester, R. Sturgeon, *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier, Amsterdam Boston, 2003
- [56] T. Stephan, *Planet Space Sci*, 49 (2001) 859–906
- [57] <https://www.its.caltech.edu>, 8.4.2018.
- [58] <http://www.scan.si>, 8.4.2018.
- [59] I. Petronijević, K. Simonović, F. Marinković, J. Dojčilović, A. S. Luyt, D. Dudić, *Express Polym Lett*, 8(10) (2014) 733–744
- [60] I. Petronijevic, D. Cerovic, D. Dudic, J. Dojcilovic, B. Dojcinovic, M. Pergal, *Polym. Adv. Technol.*, 2018 1–8
- [61] A. Delcorte, L.T. Weng, P. Bertrand, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 100 (1995) 213-216
- [62] K.-M. Ng, Y.-T.R.Lau, L.-T. Weng, K.-L. Yeung, C.-M. Chan, *Surf Interface Anal*, 50 (2018) 220–233
- [63] K. Endo, N. Kobayashi, M. Aida, T. Hoshi, *Polymer Journal*, 28 (1996) 901–910
- [64] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, *Mater Sci Eng R Rep.*, 22(1) (1998) 1-55
- [65] R.M. Tromp, F.K LeGoues. P.S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3 (1985) 782
- [66] G.J. Kovacs, P.S. Vincett, C. Tremblay, A.L. Pundsack, *Thin Solid Films*, 101(1) (1983) 21-40
- [67] A. Foitzik, F. Faupel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 203 (1991) 59
- [68] G.H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [69] T. Hanemann, D. Vinga Szabó, *Materials*, 3 (2010) 3468-3517
- [70] M. Behera, S. Ram, *Appl Nanosci*, 3 (2013) 83–87
- [71] X. Huang, P. Jiang, *Adv. Mater.*, 27 (2015) 546-554
- [72] A.M. Maharramov, M.A. Ramazanov, A.B. Ahmadova, F.V. Hajiyeva, U.A. Hasanova, *Dig J Nanomater Bios*, 11(3) (2016) 781-786
- [73] A.M. Magerramov, M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva, *Surf. Eng Appl Electrochem*, 49(5) (2013) 355-358
- [74] P. K. C. Pillai, Rashmi, *Intern J Polymeric Mater*, 8 (1980) 255-263
- [75] S. Hikosaka, Y. Ohki, *IEEJ Trans*, 6 (2011) 299-303
- [76] T.W. Dakin, *IEEE Elect Insul Mag*, 22(5) (2006) 11-28

- [77] E. Izci, N. Bowler, *Proceedings of the 2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*. Potsdam, pp 1-4.
- [78] D.D. Cerovic, I.M. Petronijevic, J.R. Dojcilovic, *Polym Adv Technol*, 25 (2014) 338-342
- [79] M. Ezzat, N.A. Sabiha, M. Izzularab, *Appl Nanosci*, 4 (2014) 331
- [80] J. Yuan, S. Yao, P. Poulin, *Dielectric Constant of Polymer Composites and the Routes to High- $k$  or Low- $k$  Nanocomposite Materials in Polymer Nanocomposites*, Springer, Cham, Switzerland, 2016.
- [81] G. Snoopy, K.T. Varughese, T. Sabu, *J Appl Polym Sci.*, 73 (1999) 255–270
- [82] T. Umemura, T. Suzuki, T. Kashiwazaki, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-17(4) (1982) 300-305
- [83] C. Jourdan, J.Y. Cavaille, J. Perez, *J Polym Sci B*, 27(11) (1989) 2361–2384
- [84] I. Quijada-Garrido, J.M. Barrales-Rienda, J.M. Perena, G. Frutos, *J Polym Sci B*, 35(10) (1997) 1473–1482
- [85] M. Pluta, M. Kryszewski, *Acta Polym*, 38(1) (1987) 42–52
- [86] N. Olivares, P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, *Polym Degrad Stab*, 65(2) (1999) 297–302
- [87] A. Kisiel *et al*, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 113 (2016) 012002
- E.C. Devi, I. Soibam, *Indian J Phys*, 91 (2017) 861
- [88] F. Marra, A.G. D'Aloia, A. Tamburrano, I.M. Ochando, G. De Bellis, G. Ellis, M.S. Sarto, *Polymers*, 8 (2016) 272
- [89] O. Gouda, Y.A. Mobarak, M. Samir, *Proceedings of the 14th International Middle East Power Systems Conference (MEPCON'10)*, Cairo University, Egypt, 2010, Paper ID 140.
- [90] N. Xu, Q. Zhang, H. Yang, Y. Xia, Y. Jiang, *Sci Rep.*, 7 (2017) 43970
- [91] D. Wang, T. Zhou, J.W. Zha, J. Zhao, C.Y. Shi, Z.M. Dang, *J. Mater. Chem.*, A1 (2013) 6162–6168
- [92] J. Chang, G. Liang, A. Gu, S. Cai, L. Yuan, *Carbon* 50 (2012) 689–698
- [93] Nor Akmal Mohd Jamail *et al.*, *International Journal on Electrical Engineering and Informatics* 5(2) (2013)
- [94] I. Pelech, A. Kaczmarek, R. Pelech, *J Nanomater.*, (2015) 405345
- [95] M. Kryszewski, *J. Polymer Sci. Symposium* 50 (1975) 359
- [96] D.K. Das Gupta, K. Joyner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9 (1976) 204
- [97] P. Hedvig, *Dielectric spectroscopy of polymers*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977
- [98] K. Asami, *Prog. Polym. Sci.*, 27 (2002) 1617–1659
- [99] H.R. Boyd, *Polymer*, 26 (1985) 323–347
- [100] A. Elícegui, J.J. Del Val, L.J. Millán, C. Mijangos, *J Non Cryst Solids*, 235/237 (1998) 623–627
- [101] F. Baudoin, D.H. Mills, P.L. Lewin, S. Le Roy, G. Teyssedre, C. Laurent, *J Phys D Appl Phys*, 44 (2011) 165402/1–165402/11

## Биографија

Иван Петронијевић је рођен 25.2.1982. године у Крагујевцу. Матурирао на смеру електротехничар рачунара у Техничкој школи у Младеновцу 2001. године као носилац Вукове дипломе. Дипломирао је на Физичком факултету Универзитета у Београду 2010. године на смеру Примењена физика и информатика са просечном оценом 8,06 у току студија, одбранивши са оценом 10 дипломски рад под називом: *„Моделовање поликристалног узорка са унапред дефинисаним микроструктурним параметрима“*. Студент је докторских студија на Физичком факултету на смеру физика кондензоване материје и статистичка физика које је уписао школске 2010/2011 године.

Запослен је на Физичком факултету Универзитета у Београду у оквиру Лабораторије за физику кондензованог стања и физику материјала од јануара 2011. године. на пројекту „Проучавање утицаја третирања на диелектричне, оптичке и магнетне особине површина кристалних и полимерних система“, број ОИ 171029, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

Учествовао у реализацији манифестације „Ноћ истраживача“ одржане 26. Септембра 2014. године у Београду у оквиру пројекта “Science in Motion for Friday Night Commotion 2014-2015“ (SCIMFONICOM 2014-15, EU projekat H2020-MSCA-NIGHT-633376).

Био је ангажован као сарадник у настави у оквиру експерименталних вежби из физике за студенте хемије у зимском семестру школске 2011/2012, 2012/2013, 2013/2014 и 2014/2015 године.

Резултате својих истраживања објавио у међународним часописима (десет) и саопштењима на међународним (осам) и домаћим научним скуповима (пет).

Супруг и отац двоје деце.

## Списак публикација

### Радови у међународним часописима:

[A1] B. Stojadinovic, Z. Dohčević-Mitrovic, D. Stepanenko, M. Rosic, **I. Petronijevic**, N. Tasic, N. Ilic, B. Matović, B. Stojanovic, "Dielectric and ferroelectric properties of Ho-doped BiFeO<sub>3</sub> nanopowders across the structural phase transition", *Ceramics International*, 2017, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.038>.

[M21a, IF = 2.986]

[A2] B. Stojadinovic, Z. Dohačević-Mitrovic, N. Paunovic, N. Ilic, N. Tasic, **I. Petronijevic**, D. Popovic, B. Stojanovic, "Comparative study of structural and electrical properties of Pr and Ce doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics synthesized by auto-combustion method", *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016) 866-872, doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.235.

[M21a, IF = 3.014]

[A3] L. Csóka, D. Dudic, **I. Petronijevic**, C. Rozsa, K. Halasz & V. Djokovic, "Photo-induced changes and contact relaxation of the surface AC conductivity of the paper prepared from poly(ethyleneimine)-TiO<sub>2</sub> anthocyanin modified cellulose fibers", *Cellulose* (2015) 22:779–788, DOI 10.1007/s10570-014-0537-3

[M21a, IF = 3.195]

[A4] D. Dudic, A. S. Luyt, F. Marinkovic, **I. Petronijevic**, J. Dojčilovic, D. Kostoski, "The effect of gamma irradiation on the thermal behavior of dielectric properties of linear low-density/carbon black semiconductive composites", *Radiation Physics and Chemistry* 107 (2015) 89–94, DOI:10.1016/j.radphyschem.2014.10.003.

[M21, IF = 1.207]

[A5] **I. Petronijevic**, K. Simonovic, F. Marinkovic, J. Dojčilovic, A. S. Luyt and D. Dudic, "The detection of the early stages of ageing in an LDPE+graphite composite by comparison of dielectric responses induced by sinusoidal and triangular signals", *eXPRESS Polymer Letters* Vol.8, No.10 (2014) 733–744, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.76.

[M21, IF = 2.965]

[A6] K. Simonovic, **I. Petronijevic**, D. Kostoski, J. Dojčilovic, A.S. Luyt and D. Dudic, "Effects of acid treatment at different temperatures on the surface dielectric properties of low-density polyethylene (LDPE)", *Polymer International* Volume 63, Issue 11, pages 1924–1929, November 2014, DOI: 10.1002/pi.4731.

[M21, IF = 2.414]

[A7] **I. Petronijevic**, D. Cerovic, D. Dudic, J. R. Dojčilovic, B. Dojcinovic, M. Pergal, "Dielectric spectroscopy of nanocomposites based on iPP and aPS treated in the

water solutions of alkali metal salts”, Polym. Adv. Technol. 2018 1-8, DOI: 10.1002/pat.4289. [M22, IF = 1.964]

[A8] D. Cerovic, **I. Petronijevic**, J. R. Dojcilovic, "Influence of temperature and fibre structure on the dielectric properties of polypropylene fibrous structures", Polym. Adv. Technol. Volume 25, Issue 3, pages 338–342, March 2014, DOI: 10.1002/pat.3245. [M22, IF = 1.964]

[A9] S. Maletic, D. Maletic, **I. Petronijevic**, J. Dojcilovic, and D. M. Popovica, "Dielectric and infrared properties of SrTiO<sub>3</sub> single crystal doped by 3d (V, Mn, Fe, Ni) and 4f (Nd, Sm, Er) ions", Chinese Physics B Vol. 23, No. 2 (2014) 026102, DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/23/2/026102>. [M22, IF = 1.436]

[A10] D. Cerovic, J. Dojcilovic, **I. Petronijevic**, Dušan Popovic, "Comparative analysis of dielectric and structural characteristics of the samples based on polyethyleneterephtalate", Contemporary Materials, V–1,42-50, (2014), DOI: 10.7251/COMEN1401042C.

#### Радови у зборницима међународних конференција штампани у целости

1. S. Maletic, D. Cerovic, **I. Petronijevic**, M. Siljegovic, J. Dojcilovic, "Characterization ION-BEAM modified polyethyleneterephtalate membrane", IX International scientific conference contemporary materials, Banja Luka, September 4 to 5, 2016 (Conference Proceedings in the press). [M33]

2. M. Siljegovic, Z. M. Kacarevic-Popovic, A. N. Radosavljevic, S. Korica, S. Maletic and **I. Petronijevic**, "Effect of Low-Energy Ion Irradiation on Optical and Dielectric Properties of Ethylene-Norbornen", Contributed papers & Abstracts of invited lectures, Topical invited lectures, Progress reports and Workshop lectures of the 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, (2014) 204-209. [M33]

#### Радови у зборницима домаћих конференција штампани у целости

1. **I. Petronijević**, V. Čubrović, F. Marinković, S. Maletić, J. Dojčilović, V. Đoković, L. Csóka, D. Dudić, „Fotodielektrične osobine celuloznih vlakana sa deponovanim TiO<sub>2</sub> i antocijanima”, XII Kongres fizičara Srbije, (2013) 284. [M63]

2. V. Čubrović, S. Maletić, D. M. Popović, F. Marinković, **I. Petronijević**, J. Dojčilović, „Modifikacija površine monokristala Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kvazistacionarnim kompresionim plazma mlazom”, XII Kongres fizičara Srbije, (2013) 288. [M63]

# Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Иван Петронијевић

Број индекса 2010/8008

## Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електричне особине композита изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког  
добијених третманом у растворима соли прелазних и алкалних метала

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, 25.5.2018.

*Иван Петронијевић*

---



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Иван Петронијевић

Број индекса 2010/8008

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичка физика

Наслов рада Електричне особине композита изотактичког полипропилена (iPP)  
и атактичког полистирена (aPS) добијених третманом у растворима соли  
прелазних и алкалних метала

Ментор Драгана Церовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 25.5.2018.

*Иван Петронијевић*

---

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електричне особине композита изотактичког полипропилена (iPP) и атактичког полистирена (aPS) добијених третманом у растворима соли прелазних и алкалних метала

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 25.5.2018.

*Милан Петровић*

---