

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Filip S. Marinković

DIELEKTRIČNE I TOPLOTNE OSOBINE KOMPOZITA
NA BAZI POLIETILENA NISKE GUSTINE I NaA ZEOLITA

Doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Filip S. Marinković

DIELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF
COMPOSITES BASED ON LOW DENSITY
POLYETHYLENE AND NaA ZEOLITE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Mentor:

dr Dušan Popović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

Članovi komisije:

dr Andrijana Žekić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

dr Slavica Maletić, docent
Univerzitet u Beogradu – Fizički fakultet

dr Branislav Stanković, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

Ova disertacija je urađena u Laboratoriji za fiziku kondenzovanog stanja i fiziku materijala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu u okviru projekta OI 171029 pod nazivom „*Proučavanje uticaja tretiranja na dielektrične, optičke i magnetne osobine površina kristalnih i polimernih sistema*“, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Teza je rađena pod rukovodstvom mentora prof. dr Dušana Popovića i ovom prilikom želim da mu se zahvalim na rukovođenju i stručnim savetima tokom izrade ove teze.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Borivoju Adnađeviću i dr Jeleni Jovanović na usmeravanju, stručnim savetima i bezrezervnoj pomoći, bez kojih ova teza ne bi imala ovakav oblik.

Takođe, najiskrenije se zahvaljujem dr Branislavu Stankoviću na nesebičnoj podršci, kao i pomoći prilikom obrade podataka i merenja lasersko impulsnom metodom. Kolegi Vladimiru Čubroviću, zahvaljujem se na konstruktivnim savetima, pomoći i kritikama. Zahvalnost dugujem i doc. dr Slavici Maletić i dr Ivanu Petronijeviću na saradnji i naučnim diskusijama.

Želeo bi da se zahvalim i svima onima koji su doprineli da ova teza dobije svoju konačnu formu: doc. dr Nenadu Tadiću na rendgeno strukturnoj analizi uzoraka, prof. dr Andrijani Žekić i dr Jeleni Potočnik na SEM analizi uzoraka, kao i doc. dr Sanji Jevtić na DSC merenjima.

Veliku zahvalnost dugujem supruzi, sestri i roditeljima na podršci, brizi i razumevanju.

Dielektrične i toplotne osobine kompozita na bazi polietilena niske gustine i NaA zeolita

Rezime

U okviru rada na doktorskoj disertaciji sintetisani su uzorci kompozita polietilena niske gustine i NaA zeolita (LDPE/NaA) i analizirane njihove dielektrične i toplotne osobine. Razvijena je metoda za određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u kompozitu, XRD i FTIR analizom. Izvršena je verifikacija dobijenih vrednosti za masene udele zeolita termogravimetrijskom analizom. Primenom skenirajuće elektronske mikroskopije ustanovljeno je da čestice zeolita u polimernoj matrici imaju kubičan oblik, kao i da su dobro dispergovane. Dielektrična spektroskopija uzoraka LDPE/NaA zeolita izvršena je u opsegu frekvencija od 20 Hz do 30 MHz, na sobnoj temperaturi. Ispitivan je uticaj masenog udela zeolita na realan i imaginaran deo dielektrične propustljivosti. Uočena su dva relaksaciona pika na graficima frekvencijske zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti. Ustanovljeno je da je relaksacioni pik na nižim frekvencijama, koji se sa porastom masenog udela zeolita pomera ka nižim frekvencijama, posledica Maxwell-Wagner-Sillars-ove polarizacije. Drugi uočeni relaksacioni pik posledica je preskakanja slobodnih jona natrijuma sa jednog na drugo slobodno mesto unutar čestica zeolita. Analizom električne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita ustanovljeno je da ona raste sa porastom masenog udela zeolita. Toplotna difuzivnost ispitivanih uzoraka, pomoću koje je određivana toplotna provodnost, analizirana je korišćenjem laserske impulsne metode. Dobijeni rezultati upoređeni su sa rezultatima dobijenim korišćenjem teorijskih modela opisanim u literaturi.

Ključne reči: NaA zeolit, polimerni kompoziti, dielektrične osobine, toplotne osobine

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika kondenzovane materije i statistička fizika

UDK broj :

Dielectric and thermal properties of composites based on low density polyethylene and NaA zeolite

Abstract

In this doctoral dissertation, the samples of low-density polyethylene/NaA zeolite (LDPE/NaA) composites were synthesized and analyses of dielectric and thermal properties were conducted. The method for determination of weight fraction and the dispersion degree of zeolite in the LDPE/NaA zeolite composites by using XRD and FTIR analyses was established. The obtained data for the weight fraction of zeolite was verified by using thermogravimetric analyses. By scanning electron microscopy, it was established that the zeolite particles in the polymer matrix have a cubic shape and that they are well dispersed. Dielectric spectroscopy measurements are performed in the frequency range 20Hz-30MHz, at room temperature. The impact of weight fraction on both the real and the imaginary part of the dielectric constant was investigated. Two relaxation peaks of the imaginary parts of permittivity of LDPE/NaA zeolite composites are detected. It was found that the relaxation peak at lower frequencies, which shifts to lower frequencies with increasing zeolite mass fraction, is due to Maxwell-Wagner-Sillars polarization. The second relaxation peak is due to the hopping of free sodium ions from one free place to another within the zeolite particles. Analysis of the electrical conductivity of LDPE/NaA zeolites showed that it increases with an increase in the weight fraction of zeolite. The thermal diffusivity, by which the thermal conductivity was determined, was investigated using the laser flash method. The obtained results were compared with those obtained by using the theoretical model reported in the literature.

Keywords: NaA zeolite, polymer composites, dielectric properties, thermal properties

Scientific field: Physics

Research area: Condensed Matter Physics and Statistical Physics

UDK number:

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Polimeri.....	4
2.1. Struktura i fizička svojstva polietilena	7
2.1.1. Molekularni nivo uređenja.....	9
2.1.2. Nadmolekularni nivo uređenja.....	11
2.1.3. Supermolekularni nivo uređenja.....	13
3. Zeoliti	15
3.1. Struktura NaA zeolita.....	18
4. Metode za dobijanje polimernih kompozita.....	20
5. Dielektrične osobine polimera	23
5.1. Uticaj masenog udela punioca na jednosmernu (DC) provodnost polimernih kompozita.....	33
6. Toplotna provodnost polimera	35
6.1. Toplotna difuzivnost i laserska impulsna metoda	36
7. Modeli za izračunavanje toplotne provodnosti	38
8. Eksperimentalne tehnike i metode	41
8.1. Priprema uzoraka	41
8.2. Određivanje gustine kompozitnog materijala.....	42
8.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	43
8.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	44
8.5. Rendgenostrukturalna analiza (XRD)	45
8.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	46
8.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)	47
8.8. Laserska impulsna metoda.....	48
8.9. Dielektrična spektroskopija	49
9. Rezultati i diskusija.....	53
9.1. Određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu primenom XRD metode	53
9.2. Određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu primenom FTIR metode.....	61
9.3. Morfološka karakterizacija LDPE/NaA zeolit kompozita SEM-om.....	67

9.4. Određivanje gustine LDPE/NaA zeolit kompozita	70
9.5. Termogravimetrijska analiza toplotnih osobina LDPE/NaA zeolit kompozita	70
9.6. Određivanje specifičnog toplotnog kapaciteta i temperature topljenja LDPE/NaA zeolit kompozita	71
9.7. Određivanje toplotne difuzivnosti LDPE/NaA zeolit kompozita	73
9.8. Određivanje toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita	75
9.9. Poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata za toplotnu provodnost sa vrednostima dobijenim korišćenjem teorijskih modela	77
9.10. Analiza dielektričnih osobina LDPE/NaA kompozita	79
10. Zaključak	90
11. Literatura	92
12. Biografija autora	100

1. Uvod

Razvoj industrije zahteva potragu za novim materijalima, koji imaju pogodne karakteristike za različite primene. Iz tog razloga, kompozitni materijali predmet su intenzivnih istraživanja u cilju dobijanja funkcionalnih materijala za industrijsku primenu. Zbog brojnih prednosti, pre svega male gustine, poboljšanih mehaničkih osobina, ali i drugih, polimerni kompoziti imaju široku primenu u različitim granama industrije: automobilskoj, vojnoj, sportskoj, građevinskoj, industriji pakovanja hrane, itd. Proces dobijanja novih polimernih kompozitnih materijala sa unapred određenim osobinama je zahtevan i često sa neizvesnim ishodom, pa je ispitivanje osobina kompozitnih materijala neophodno. Polimerni kompozitni materijal čije su osobine ispitivane u ovoj tezi je sačinjen od matrice polietilena niske gustine (eng. *low-density polyethylene*, LDPE), a kao punilac (eng. *filler*) korišćen je NaA zeolit. Na osobine polimernih kompozitnih materijala, pored vrste punioca, utiču i maseni udeo punioca u polimernoj matrici kao i disperzija punioca.

Najveći deo istraživanja čiji su rezultati objavljeni u ovoj tezi mogu se podeliti na sledeće oblasti:

- Razvoj nove metode za određivanje masenog udela i stepena disperzije NaA zeolita u polimernoj matrici pomoću rendgenostrukturalne analize (XRD) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR);
- Ispitivanje uticaja masenog udela zeolita na dielektrične osobine LDPE/NaA zeolit kompozita;
- Ispitivanje zavisnosti toplotnih karakteristika LDPE/NaA zeolit kompozita u funkciji masenog udela zeolita u kompozitu.

Za određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u kompozitu korišćene su uporedno dve metode, rendgenostrukturalna analiza i infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom. Pripremani su uzorci praškastih kalibracionih smeša LDPE-a i NaA zeolita. Prethodno određena količina praškastog LDPE-a i zeolita je pomešana da bi se dobio željeni maseni udeo zeolita u kalibracionoj smeši. Urađena XRD i FTIR analiza praškastih kalibracionih

smeša kao i LDPE/NaA kompozita omogućila je izračunavanje površina pikova (intenziteta, u daljem tekstu površina pikova) zeolita, odnosno apsorpcionih traka u slučaju FTIR analize, kao i određivanje širine na poluvisini (FWHM, $\nu_{1/2}$) istih. Analizirana je zavisnost površina pikova zeolita od njegovog masenog udela u kalibracionim smešama. Iz ove analize zaključeno je da ne postoji interakcija između zeolita i polimerne matrice, kao ni međusobna interakcija čestica zeolita, na osnovu čega je pomenuta kriva korišćena kao kalibraciona kriva za izračunavanje masenog udela zeolita u kompozitu. Za određivanje stepena disperzije snimljeni su XRD i FTIR spektri na pet nasumično odabranih mesta na kompozitnoj ploči i izračunati maseni udeli zeolita u njima. Poređenjem srednje vrednosti masenog udela zeolita sa pet nasumično odabranih mesta i masenog udela zeolita iz centra kompozitne ploče određen je stepen disperzije zeolita u polimernoj matrici.

Za potvrdu primenljivosti XRD i FTIR metode u određivanju masenog udela zeolita u kompozitu izvršena je i termogravimetrijska analiza (TGA) kompozitnih uzoraka. Naime, TGA metoda, pored ostalog, služi i za određivanje masenog udela punioca u polimernoj matrici i kao takva imala je ulogu da verifikuje rezultate dobijene XRD i FTIR metodama.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) dobijeni su mikrografski snimci LDPE/NaA zeolit kompozita. Pomoću ovih snimaka analiziran je uticaj postupka dobijanja kompozitnih ploča i dobijen je uvid u strukturu kompozita, kao i distribuciju čestica zeolita u polimernoj matrici.

Dielektrična spektroskopija uzoraka LDPE/NaA zeolita urađena je u opsegu frekvencija od 20 Hz do 30 MHz, na sobnoj temperaturi. Izvršena je detaljna analiza uticaja masenog udela zeolita u kompozitu na dielektričnu propustljivost. Uočena su dva relaksaciona pika na graficima zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti od frekvencije i ponuđeno je objašnjenje fizičkih procesa koji uslovljavaju postojanje pomenutih pikova. Analiziran je uticaj masenog udela zeolita u kompozitu na električnu provodnost LDPE/NaA kompozita.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) upotrebljena je za određivanja specifičnog toplotnog kapaciteta i temperature topljenja LDPE/NaA kompozita. Ispitan je uticaj masenog udela zeolita na vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta kao i temperature topljenja kompozita. Dobijene vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta kompozita upotrebljene su za izračunavanje toplotne provodnosti kompozitnih uzoraka.

Laserska impulsna metoda (eng. *laser flash method*, LFM) upotrebljena je za određivanje toplotne difuzivnosti kompozitnih uzoraka. Ispitana je i analizirana zavisnost toplotne difuzivnosti od masenog udela zeolita u kompozitu. Vrednosti toplotne difuzivnosti LDPE/NaA kompozita upotrebljene su za izračunavanje toplotne provodnosti kompozitnih uzoraka. Uočene su i detaljno analizirane tri faze porasta toplotne provodnosti u zavisnosti od masenog udela zeolita u kompozitu. Dobijeni rezultati toplotne provodnosti upoređeni su sa teorijskim modelima.

2. Polimeri

Često su se epohe u razvoju ljudske civilizacije nazivale po materijalima koji su u to vreme dominantno bili u upotrebi. Na taj način razlikuje se kameno doba, bronzano doba i gvozdeno doba. Prateći ovakav trend, dvadeseti vek mogao bi se nazvati polimerno doba ili doba plastike [1]. Iako je upotreba polimera, pre svega prirodnih polimera kao što su kaučuk i gutaperka počela nekoliko vekova ranije, masovna sinteza polimernih materijala počela je tek početkom dvadesetog veka. Prvi sintetički polimer sintetisao je 1907. godine belgijsko-američki naučnik *Leo Baekeland* po kome je i dobio ime bakelit. Bakelit je dobijen reakcijom fenola i formaldehida, a prvi put je predstavljen naučnoj javnosti 8. februara 1909. godine [2]. Posle bakelita, još neki polimeri sintetisani su početkom dvadesetog veka, da bi se tridesetih godina dvadesetog veka razvila sinteza polietilena.

Polimeri (gr. *poly*-mnogo i *meros*-deo) su strukture koje se sastoje od velikog broja makromolekula. Makromolekuli su sačinjeni od monomera, elementarnih jedinica koje se ponavljaju i međusobno su povezane kovalentnim hemijskim vezama. Prema broju monomera koji čine makromolekul razlikuju se homopolimeri, kod kojih se makromolekul sastoji od jednog tipa monomera, kopolimeri, čiji se makromolekul sastoji od dva tipa monomera, dok se polimeri koji se sastoje od tri tipa monomera nazivaju terpolimeri. Polimerna struktura nastaje u procesu polimerizacije. Polimerizacija je proces u kome dolazi do stvaranja kovalentnih veza između velikog broja monomera. Stepenn polimerizacije (n) predstavlja broj monomera u polimernom molekulu [1]:

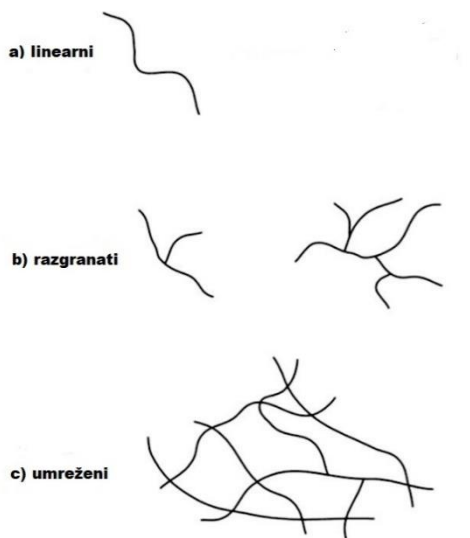
$$n = \frac{M}{M_{\text{mon}}}, \quad (2.1)$$

gde je M molarna masa polimera, a M_{mon} molarna masa monomera. Stepenn polarizacije može da iznosi od nekoliko stotina do nekoliko miliona.

Prema poreklu polimeri se mogu podeliti na prirodne i sintetičke. U prirodne polimere spadaju kaučuk, celuloza, skrob, dezoksiribonukleinska i ribonukleinska kiselina, vuna, kazein, globulin i drugi. U sintetičke polimere spadaju: bakelit, najlon, polietilen, polipropilen, polistiren,

teflon, epoksi smole, silikon i drugi. Klasifikacija polimera može se izvršiti i na mnoge druge načine [3].

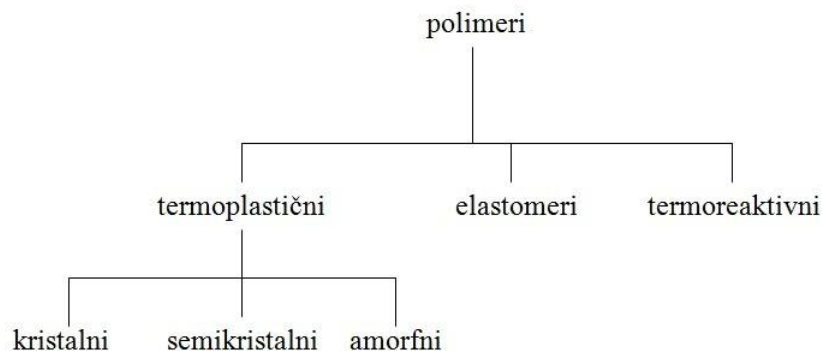
Prema strukturi polimeri se mogu podeliti na: linearne, razgranate i umrežene (slika 1).



Slika 1. Šematski prikaz strukture polimera: linearni (a), razgranati (b) i umreženi (c)

Najjednostavniji polimeri, strukturno gledano, su linearni polimeri. Kod ove vrste polimera monomeri formiraju dugačke lance koji su međusobno povezani *Van der Waals*-ovim vezama. Linearni polimeri imaju visoku tačku topljenja i veliku gustinu. U linearne polimere spadaju najlon, teflon, poliestri i drugi. Razgranati polimeri imaju bočne lance ili bočne grane koji su vezani za glavni polimerni lanac. Da bi se polimer klasifikovao kao razgranati, bočni lanci treba da se sastoje od najmanje jedne monomerne jedinice, i oni se ne povezuju sa drugim polimernim lancima. Razgranati polimeri imaju manju gustinu kao posledicu otežanog pakovanja razgranatih lanaca. Polietilen niske gustine je razgranati polimer koji je najviše u komercijalnoj upotrebi [4]. Kod umreženih polimera, monomeri su povezani tako da formiraju trodimenzionalnu strukturu. Skoro ih je nemoguće omekšati bez degradacije njihove strukture, zbog čega prema termičkim osobinama spadaju u termoreaktivne [5].

Polimeri mogu da se klasifikuju i na osnovu termičkih osobina na: termoplastike, elastomere i termoreaktivne polimere (slika 2.)



Slika 2. Klasifikacija polimera na osnovu termičkih osobina

Termoplastike su linearni ili razgranati polimeri koji pod uticajem toplote prvo omekšavaju, a kasnije se i tope. U takvom stanju pogodni su za oblikovanje, a prilikom hlađenja zadržavaju svoj oblik. Od svih vrsta polimera termoplastike imaju daleko najveći udeo u komercijalnoj proizvodnji. Generalno, termoplastike ne kristališu lako nakon hlađenja, jer bi to zahtevalo sređivanje zapletenih makromolekula prisutnih u tečnom stanju. Ako kristališu to čine samo delimično, a ostatak koji nije kristalisao ostaje u amorfnom stanju. Takvi materijali se nazivaju semikristalni [6]. U termoplastike spadaju polietilen, polipropilen, polivinil-hlorid i drugi.

Elastomeri su umreženi polimeri koji pod uticajem mehaničkog napona mogu da se rastegnu i nekoliko puta u odnosu na svoju prvobitnu dužinu, kao i da se vrate u prvobitno stanje po prestanku delovanja mehaničkog napona. Ovo svojstvo elastomera je posledica njihove molekularne strukture, u kojoj mreža makromolekula ima veoma malu gustinu umreženja. Polimerni lanci i dalje imaju izvesnu slobodu kretanja, ali ih unakrsne veze sprečavaju da se trajno pomeraju. Prilikom hlađenja elastomeri mogu da kristališu (delimično) ali mogu i da pređu u staklasto stanje [6,7].

Termoreaktivni polimeri (eng. *thermosets*) su kruti materijali, sastoje se iz jako umreženih lanaca sa velikim stepenom umreženja u kojima je pokretljivost lanaca ograničena. Prilikom zagrevanja termoreaktivnih polimera ne dolazi do topljenja nego polimeri degradiraju [6].

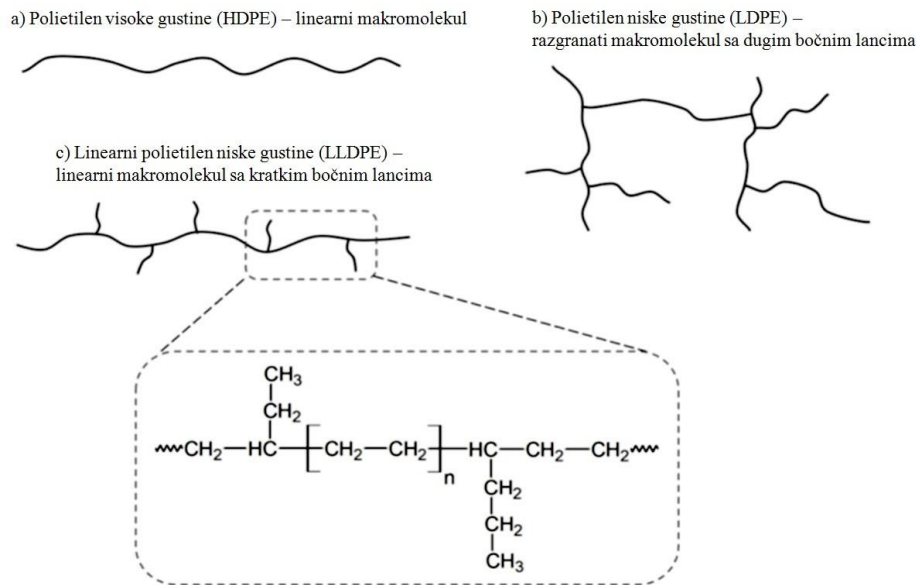
2.1. Struktura i fizička svojstva polietilena

Polietilen spada u grupu poliolefina, polimernih materijala čiji se monomeri sastoje isključivo od ugljenika i vodonika, pri čemu ovi elementi ne formiraju prstenaste strukture [8]. Iniciranjem polimerizacije etena slobodnim radikalima, pri visokim pritiscima i temperaturama u prisustvu kiseonika kao slobodnog radikala dobija se polietilen sa veoma razgranatim makromolekulima, malom gustinom i malim stepenom kristaliničnosti [9]. Ovakav polietilen naziva se polietilen niske gustine (LDPE). LDPE ima nisku temperaturu staklastog prelaza (oko -100°C), temperaturu topljenja u intervalu 108°C - 121°C , gustinu u intervalu $0,910\text{ g/cm}^3$ - $0,937\text{ g/cm}^3$, moduo elastičnosti u intervalu $0,15\text{ GPa}$ - $0,52\text{ GPa}$.

Snižavanjem pritiska u toku polimerizacije i dodavanjem pogodnih katalizatora dobijen je polietilen sa manjim stepenom grananja, većom gustinom i znatno većim stepenom kristaliničnosti u odnosu na LDPE, polietilen visoke gustine (eng. *high-density polyethylene*, HDPE). HDPE ima toliko mali stepen grananja da se može smatrati da je makromolekul HDPE linearan, što za posledicu ima veliki stepen kristaliničnosti [8]. Temperatura staklastog prelaza HDPE-a je oko -30°C , temperatura topljenja u opsegu od 118°C do 137°C , gustina od $0,945\text{ g/cm}^3$ do $0,995\text{ g/cm}^3$, a moduo elastičnosti od $0,565\text{ GPa}$ do $1,5\text{ GPa}$.

Kada je u proizvodnju polietilena uključen proces sa *Ziegler-Natta* katalizatorom dobija se linearni polietilen niske gustine (eng. *linear low-density polyethylene*, LLDPE) [9]. LLDPE odlikuju bolje mehaničke osobine, kao i veći stepen kristaliničnosti u odnosu na LDPE. Temperatura staklastog prelaza LLDPE-a viša je nego kod LDPE-a i iznosi -80°C , temperatura topljenja se nalazi u opsegu od 75°C do 128°C , gustina je u opsegu od $0,87\text{ g/cm}^3$ do $0,96\text{ g/cm}^3$, a moduo elastičnosti u opsegu od $0,14\text{ GPa}$ do $1,57\text{ GPa}$.

Na slici 3 predstavljen je šematski prikaz makromolekula vrsta polietilena LDPE (a), HDPE (b) i LLDPE (c)



Slika 3. Šematski prikaz makromolekula LDPE-a (a), HDPE-a (b) i LLDPE-a (c) (preuzeto i prerađeno iz [10])

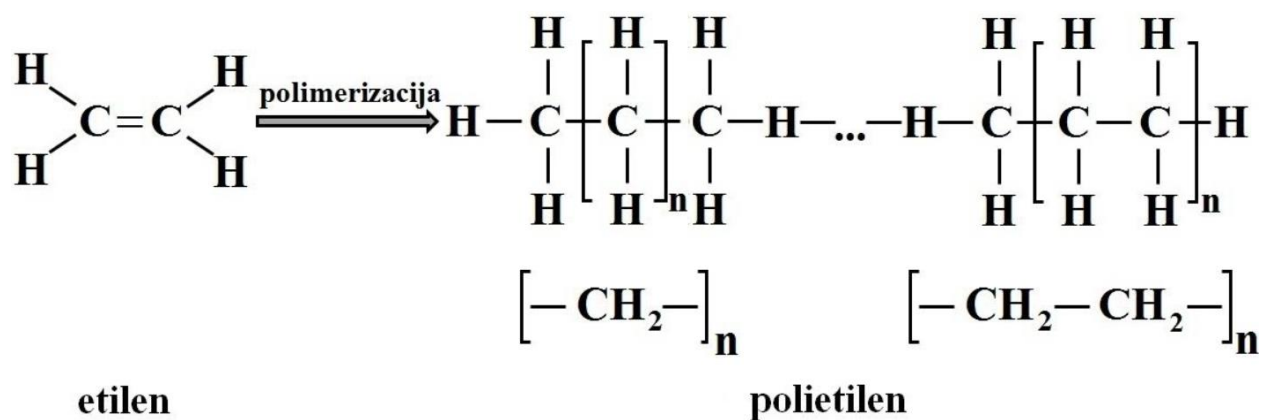
Pored ove tri vrste polietilena postoje još i:

- polietilen ultra visoke molekularne težine (eng. *ultra-high-molecular-weight polyethylene*, UHMWPE),
- polietilen ultra niske molekularne težine (eng. *ultra-low-molecular-weight polyethylene*, ULMWPE ili PE-WAX),
- polietilen srednje gustine (eng. *medium-density polyethylene*, MDPE),
- polietilen visoke molekularne težine (eng. *high-molecular-weight polyethylene*, HMWPE),
- umreženi polietilen visoke gustine (eng. *high-density cross-linked polyethylene*, HDXLPE),
- umreženi polietilen (eng. *cross-linked polyethylene*, PEX ili XLPE),
- polietilen veoma niske gustine (eng. *very-low-density polyethylene*, VLDPE).

I pored razlike u fizičkim svojstvima, različitih vrsta polietilena, njihova uređenost na sva tri nivoa (molekularnom, nadmolekularnom i supermolekularnom) je međusobno slična.

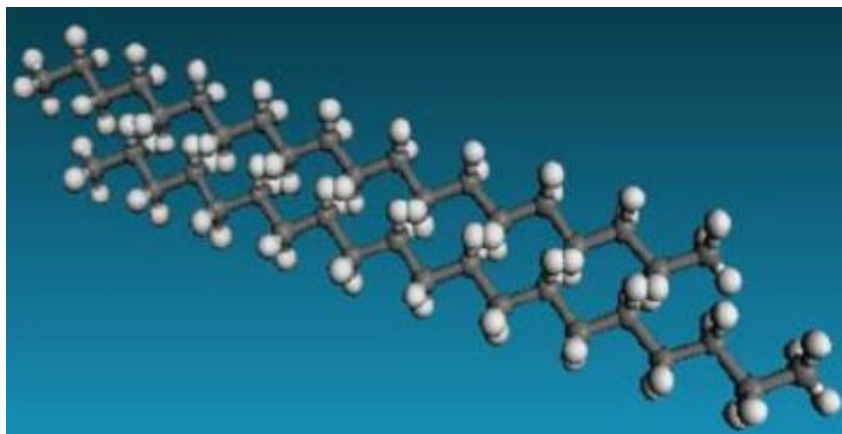
2.1.1. Molekularni nivo uređenja

Etilen (C_2H_4) je ugljovodoničar koji se sastoji od dve metilenske grupe ($=CH_2$) međusobno povezane dvostrukom vezom preko atoma ugljenika. Pod uticajem katalizatora polimerizacije, dolazi do pucaanja dvostruke veze, ostaje jednostruka veza između atoma ugljenika, a veza koja je prekinuta služi za povezivanje sa drugim atomom ugljenika, iz drugog molekula etilena. Na ovaj način dolazi do stvaranja polimernog lanca polietilena, a za monomerne jedinice mogu se smatrati $-CH_2-$ ili $-C_2H_4-$ grupe (slika 4).



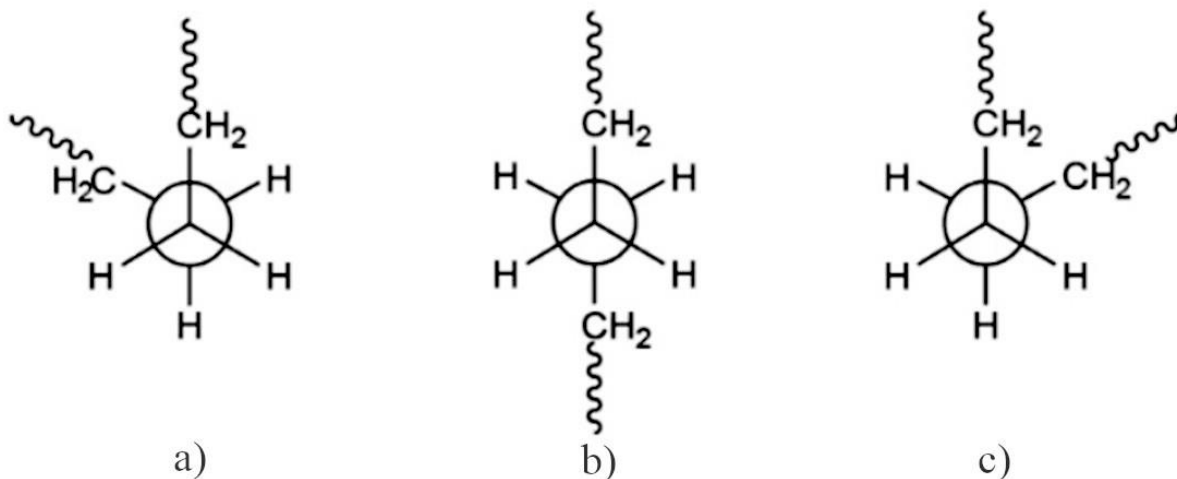
Slika 4. Polimerizacija polietilena

Ugljenikovi atomi u makromolekulu polietilena imaju planarnu cik-cak strukturu u kojoj je rastojanje između susednih ugljenikovih atoma 0,154 nm, a ugao između njih $109,5^\circ$. Planarna struktura postoji zbog malog radijusa vodonikovih atoma. Ipak konformacija polietilena se može predstaviti helikoidama oblika $1 \cdot 2/1$ ili $2 \cdot 1/1$ u zavisnosti od toga da li se kao jedinica ponavljanja bira $-CH_2-$ ili $-C_2H_4-$ grupa [3,8]. Na slici 5 prikazan je trodimenzionalni lanac polietilena.



Slika 5. Trodimenzionalni model polietilenskog lanca (preuzeto iz [11])

Polietilen se može naći u dve stabilne konformacije koje se razlikuju po položaju vodonikovih atoma u odnosu na glavni makromolekularni lanac (slika 6), a postoji i nestabilna *cis* konformacija.



Slika 6. Stabilne konformacije polietilena *goš* (a,c) i *trans* (b) (preuzeto iz i prerađeno [12])

Pri kristalizaciji polietilena, atomi ugljenika formiraju planarnu cik-cak strukturu pri čemu su svi oni u *trans* konformaciji. U amorfnom stanju relativni udeo *trans* i *goš* konformacije N_t i N_g može se izračunati korišćenjem *Boltzmann*-ove jednačine:

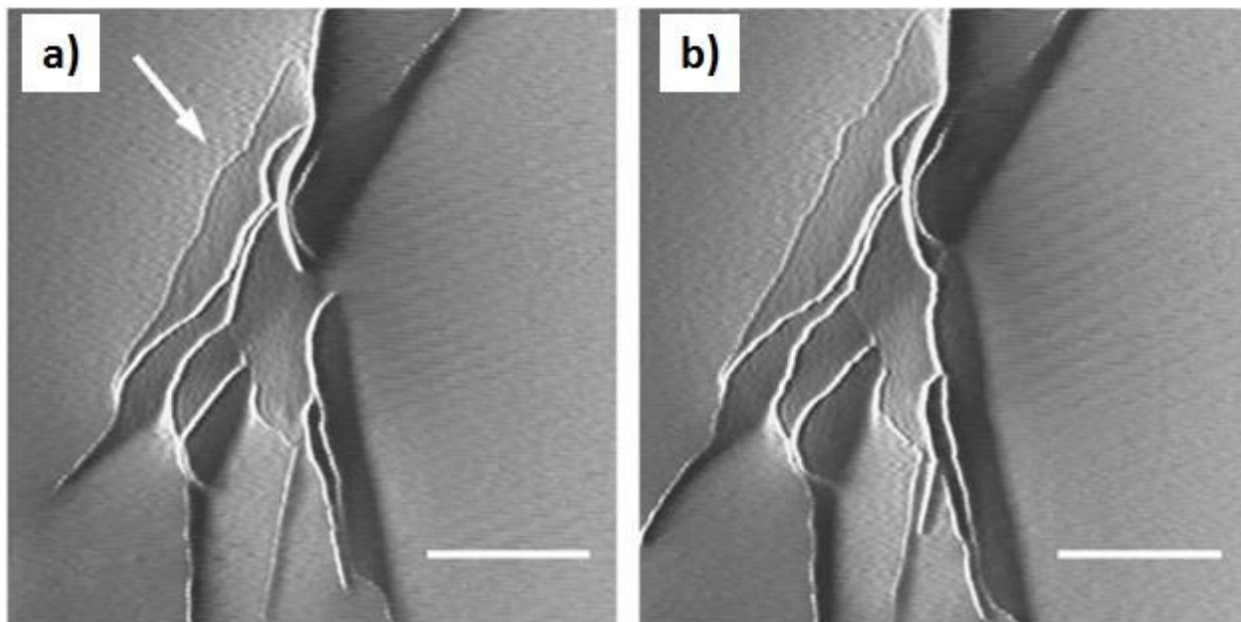
$$\frac{N_g}{N_t} = 2 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (2.2)$$

gde je ΔE razlika u energijama *trans* i *goš* konformacije, k Boltzmann-ova konstanta i T temperatura. Faktor dva u jednačini (2.2) je posledica postojanja dve *goš* konformacije.

Iz jednačine (2.2) se može zaključiti da sa porastom temperature uticaj ΔE opada. Takođe, sa porastom temperature N_g/N_t raste, tj. dolazi do porasta zastupljenosti *goš* konformacije. Rezultat ovoga je da se dužina nasumično namotanih lanaca polietilena (*eng. randomly coiled polyethylene chain*) smanjuje sa porastom temperature, kao posledica smanjenja verovatnoće postojanja linearne cik-cak *trans* konformacije duž lanca [13].

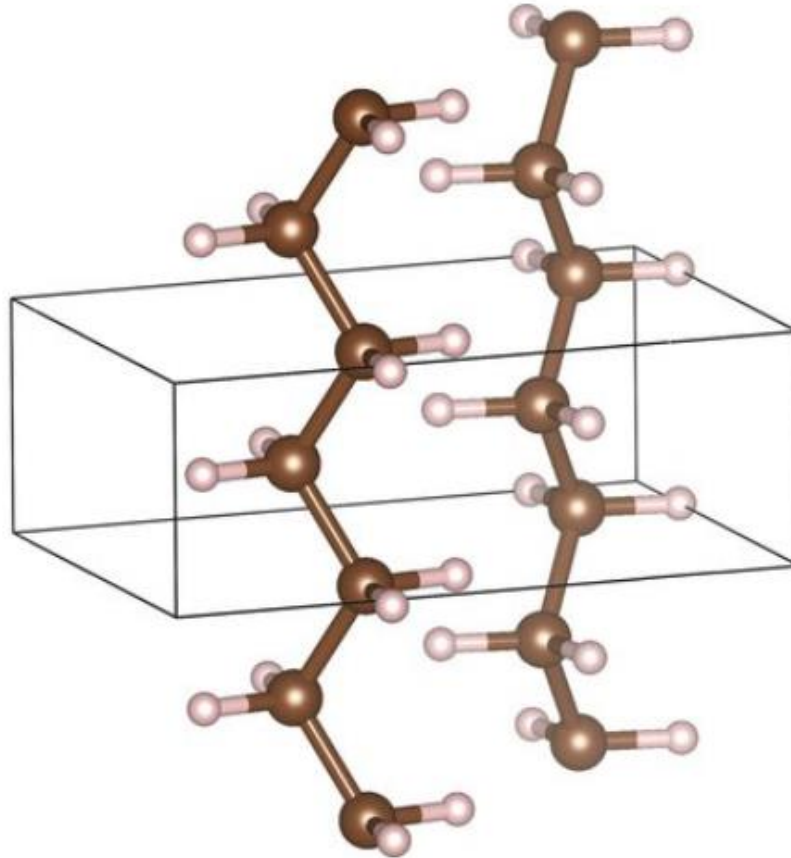
2.1.2. Nadmolekularni nivo uređenja

Nadmolekularni nivo uređenja biće analiziran za polietilen dobijen iz rastopa, jer su uzorci polietilena korišćeni u ovom radu dobijeni na taj način. Prilikom kristalizacije polietilena iz rastopa prvo dolazi do stvaranja nukleusa ili “jezgra” oko kojeg makromolekuli počinju da se pakuju u kristale. U cilju smanjenja površinske energije, dugački makromolekulski lanci savijaju se za 180° i nastavljaju rast u tom smeru. Na ovaj način nastaju ravanski uređeni slojevi debljine oko 10 nm koji se nazivaju lamele (slika 7). Delovi jednog makromolekula mogu da učestvuju u stvaranju različitih lamela, pri čemu neki neupakovani delovi ostaju u amorfnim oblastima što ima za posledicu prostorno smenjivanje amorfnih i kristalnih oblasti [8].



Slika 7. AFM snimak rasta lamela na površini polietilena (preuzeto iz [14])

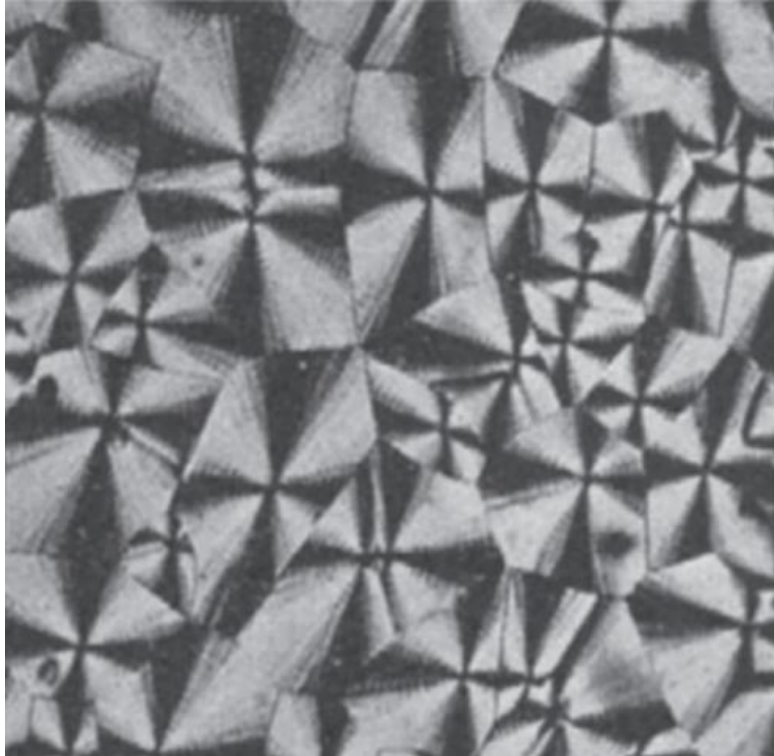
U slučaju kristalnog polietilena, ortorombična jedinična ćelija (slika 8) je najstabilnija kristalna struktura. Jedinična ćelija ima prostornu grupu $Pnma$ i sadrži četiri $-CH_2-$ grupe, u kojoj su svi molekularni lanci paralelni i *trans* konformacije. Cik-cak ravni lanaca ugljenikovih atoma imaju različite orijentacije. U uzorcima polietilena koji su bili izloženi mehaničkom naponu otkrivena je monoklinična elementarna ćelija prostorne grupe $C2/m$. Za razliku od ortorombične, monoklinična elementarna ćelija je nestabilnija sa cik-cak ravnima ugljenikovih atoma koje imaju uniformnu orijentaciju. U trojnoj tački polietilena (250 °C, 0,33 GPa) postoje tri faze, tečna ortorombična i heksagonalna faza. Heksagonalna faza se odlikuje pravilnim heksagonalnim pakovanjem konformaciono neuređenih lanaca visoke pokretljivosti, što ima za posledicu brzu kristalizaciju [15].



Slika 8. Ortorombična elementarna ćelija polietilena (preuzeto iz [16])

2.1.3. Supermolekularni nivo uređenja

Prilikom kristalizacije polietilena iz rastvora ili zasićenog rastopa manji kristali se pakuju u veće kristalne konglomerate, tzv. sferolite. U toku rasta lamela, usled nesavršenosti makromolekula, dolazi do njihovog grananja, koje se nastavlja i posle formiranja novih lamela. Na ovaj način formira se struktura koju čine lamele koje se radijalno prostiru iz jednog centra. Na slici 9 prikazan je izgled sferolita polietilena snimljen optičkim mikroskopom sa ukrštenim polarizatorima. U slučaju brze kristalizacije sferoliti imaju jasno definisane granice i sfernog su oblika, a ako je kristalizacija nešto sporija, dolazi do njihovog preklapanja [8].



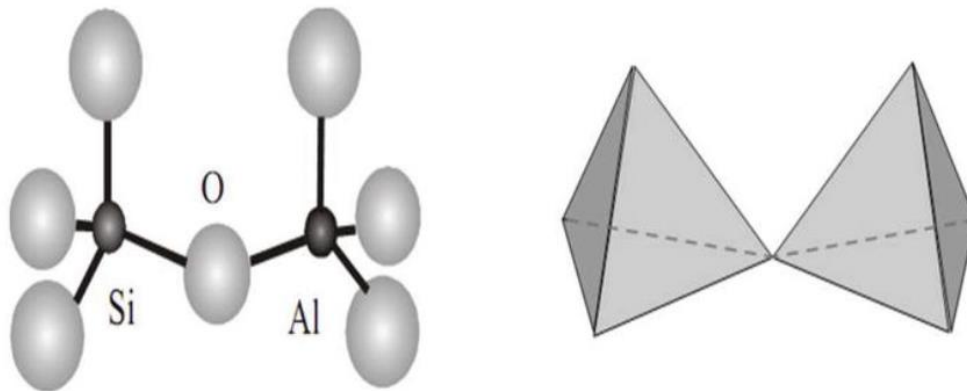
Slika 9. Sferolit polietilena snimljen optičkim mikroskopom sa ukrštenim polarizatorima (preuzeto iz [17])

3. Zeoliti

Zeoliti spadaju u grupu aluminosilikata. Poseduju trodimenzionalnu strukturu koju čine AlO_4 i SiO_4 tetraedari (nazivaju se još i TO_4 tetraedri, slika 10) međusobno povezani kiseonikovim atomima. Zeoliti imaju opštu hemijsku formulu:

$$M_{x/n} \left[(AlO_2)_x (SiO_2)_y \right] \cdot wH_2O, \quad (3.1)$$

gde je M katjon valence n , w broj molekula vode po jediničnoj ćeliji, a količnik x/y obično ima vrednost u intervalu od 1 do 5 u zavisnosti od strukture, dok njihov zbir $x+y$ predstavlja ukupan broj tetraedara u jediničnoj ćeliji [18].

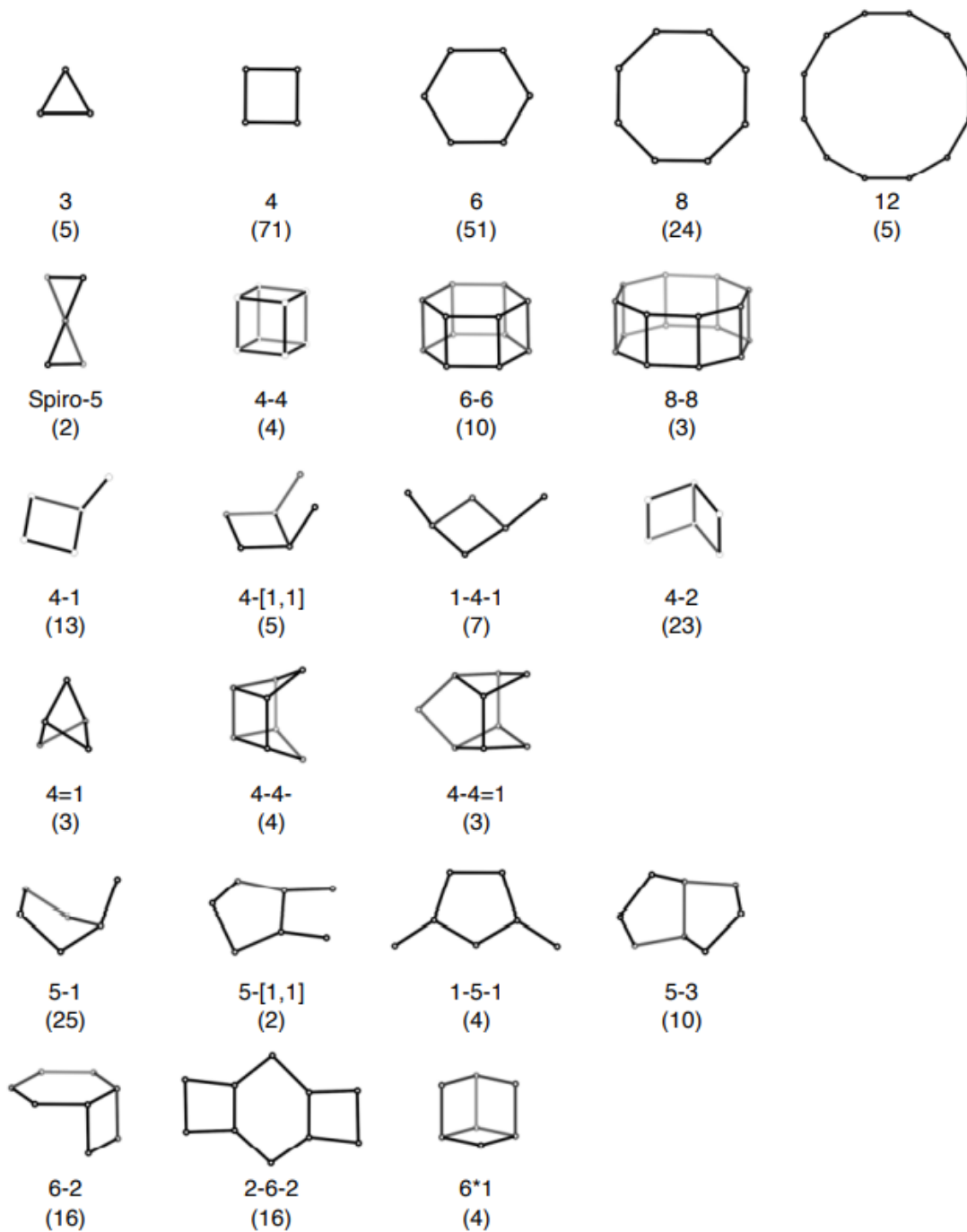


Slika 10. TO_4 tetraedri (preuzeto iz [19])

TO_4 tetraedri čine primarnu izgrađivačku jedinicu zeolita. Međusobnim povezivanjem TO_4 tetraedara dolazi do stvaranja sekundarnih izgrađivačkih jedinica, a njihovim daljim povezivanjem može se opisati celokupna struktura zeolita. Identifikovano je 23 različite sekundarne izgrađivačke jedinice (slika 11) [20].

Sekundarne izgrađivačke jedinice sadrže do 16 T-atoma. T-atomi su atomi silicijuma ili aluminijuma u TO₄ tetraedrima i izvedene su pod pretpostavkom da sve izgrađivačke jedinice pripadaju istoj vrsti. Pored toga, treba napomenuti da sekundarne izgrađivačke jedinice nisu hiralne i da ih jedinična ćelija uvek sadrži ceo broj [20]. Spajanjem sekundarnih izgrađivačkih jedinica preko atoma kiseonika nastaje trodimenzionalna zeolitska mreža (skelet) koji se sastoji iz kaveza, šupljina, kanala i pora [21].

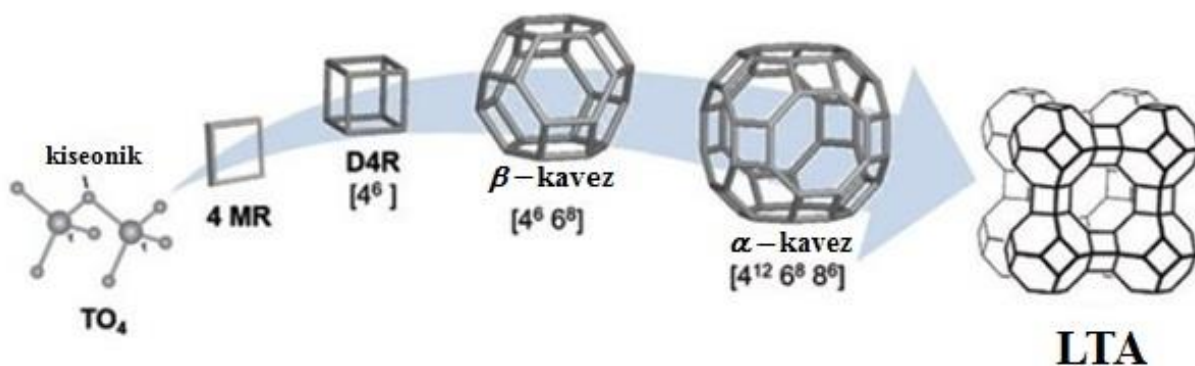
Zeolit (gr. *zeo*-ključati i *lithos*-kamen) je prvi opisao švedski naučnik *Cronstedt* u osamnaestom veku, proučavajući mineral stilbit-kamen koji ključa. Kao i polimere, i zeolite možemo podeliti prema poreklu na prirodne i sintetičke. U prirodi je registrovano preko 40 minerala zeolitskog tipa. Sinteza zeolita počela je sredinom dvadesetog veka. Prve zeolite koji su imali industrijsku primenu sintetisali su *Breck* i *Milton* pedesetih godina prošlog veka reaktivnom kristalizacijom gela. Ovim procesom dobijeni su zeoliti tipa A i X. *Breck* je nešto kasnije sintetisao i zeolit tipa Y, koji ima primenu u tečnom katalitičkom krekovanju. *Argauer* i *Lendolt* su krajem šezdesetih godina dvadesetog veka sintetisali ZSM-5 zeolit. ZSM-5 zeolit ima visoki sadržaj silicijuma i u velikoj meri je korišćen kao katalizator u različitim procesima [22]. Do danas, sintetisano je preko 150 različitih vrsta zeolita, međutim samo manji broj njih ima i industrijsku primenu. I pored toga, sintetički zeoliti imaju široku industrijsku primenu. Sintetički zeoliti najčešće se koriste kao jonski izmenjivači, katalizatori u hemijskim reakcijama i za separaciju gasova i rastvarača. Takođe, sintetički zeoliti su našli svoju primenu i u poljoprivredi, stočarstvu i građevinarstvu, a koriste se i u procesima prečišćavanja vode, petrohemijskom krekovanju, a poslednjih godina vrše se ispitivanja u cilju primene zeolita u industriji pakovanja hrane [23,24,25].



Slika 11. Struktura sekundarnih izgrađivačkih jedinica. Broj u zagradi predstavlja učestanost pojavljivanja (preuzeto iz [20])

3.1. Struktura NaA zeolita

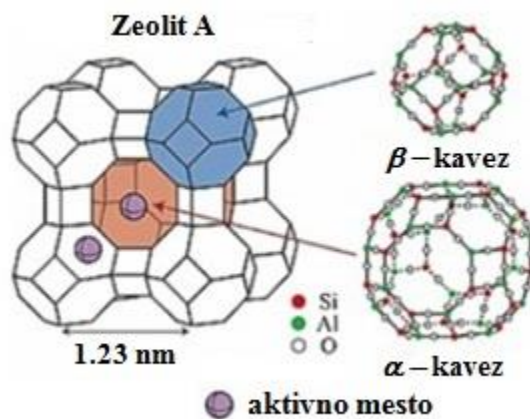
Natrijumova forma sintetičkog zeolita LTA tipa (*linde type A*), $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$ naziva se i NaA zeolit. Struktura NaA zeolita je kubno simetrična, sa prostornom grupom $Fm-3c$, i sastoji se od dva tipa poliedara. Prvi tip je kubooktaedarski kavez (tzv. sodalitni ili β -kavez) koji se sastoji od šest kvadratnih i osam šestougona strana i kao takav čini osnovnu izgrađivačku jedinicu ovog tipa zeolita. Drugi tip poliedra je kubičnog oblika i čine ga dupli četvoročlani prstenovi (sekundarna izgrađivačka jedinica) koji povezuju sodalitne kaveze i na taj način formiraju trodimenzionalnu strukturu zeolita. Povezivanjem osam sodalitnih kaveza dolazi do formiranja super kaveza (α kavez), koji predstavlja šupljinu prečnika 11,4 Å, nastalu u centru kaveza [21].



Slika 12. Šematski prikaz strukture NaA zeolita (preuzeto i prilagođeno iz [26])

Prilikom formiranja trodimenzionalne strukture zeolita dolazi do formiranja sistema kanala i šupljina unutar zeolita. Kao i struktura zeolita, kanalni sistem je trodimenzionalan, sastavljen od osmočlanih prstenova čija efektivna veličina pora iznosi (4,1 Å x 4,1 Å). Zbog svojih dimenzija, kroz ovakav kanalni sistem mogu da difunduju odgovarajući katjoni i molekuli [21]. Jedinična ćelija NaA zeolita sastoji se od 24 tetraedra, 12 AlO₄ i 12 SiO₄. Uloga 12 natrijumovih jona je da kompenzuju negativno naelektrisanje jedinične ćelije. Osam natrijumovih jona vezano je u blizini centara kiseoničnih prstenova, dok se preostala četiri jona natrijuma nalaze na nekom od 15

aktivnih mesta u strukturi zeolita [27]. Zbog širine pora sa efektivnim prečnikom od 4 Å, NaA zeolit se često označava i kao molekulsko sito 4A .



Slika 13. Struktura zeolita sa jonima natrijuma (preuzeto i prilagođeno iz [28])

4. Metode za dobijanje polimernih kompozita

Izbor punioca je važan, ali ne i jedini faktor koji utiče na karakteristike sintetisanog kompozita. Takođe, na karakteristike kompozita značajno utiču i maseni udeo punioca u polimernoj matrici, stepen disperzije punioca, kao i interakcija između punioca i polimerne matrice. Zbog toga, za dobijanje polimernog kompozita željenih karakteristika neophodan je adekvatan izbor metode kao i obezbeđivanje optimalnih uslova sinteze.

Metode za dobijanje polimernih kompozita mogu se podeliti u dve grupe [29]:

- *In situ* metode,
- *Ex situ* metode.

Princip *in situ* metode sastoji se u dispergovanju nanočestica u monomeru (ili više monomera) ili rastvoru monomera nakon čega se inicira polimerizacija [30]. Drugim rečima, polimerizacija polimerne matrice odvija se u prisustvu punioca. Polimerizacija se može inicirati na više načina: zagrevanjem, zračenjem ili nekim organskim inicijatorom polimerizacije [31]. Ovom metodom u kompozitu dolazi do stvaranja kovalentnih veze između polimerne matrice i punioca, iako je ovaj metod korišćen i za dobijanje nekovalentnih kompozita gde su kao polimerne matrice korišćene različite vrste polimera, kao što su polietilen [31] i poli(metil metakrilat) [32]. Prednosti *in situ* metode je u tome što daje visok stepen disperzije punioca u polimernoj matrici. *In situ* metoda važna je za pripremu kompozita sa nerastvorljivim i termički nestabilnim polimerima kao polimernom matricom, iz razloga što se takve polimerne matrice ne mogu rastvoriti u rastvaračima [33]. Sa druge strane, ova metoda zahteva nisku viskoznost elastomera pa samim tim za neke od materijala ovo predstavlja ograničavajući faktor. Takođe, prilikom primene *in situ* metode, makromolekularni lanci polimera mogu se vezati za karbonske punioce i na taj način im onemogućiti formiranje provodne mreže, što ima za posledicu niže vrednosti električne provodnosti [33].

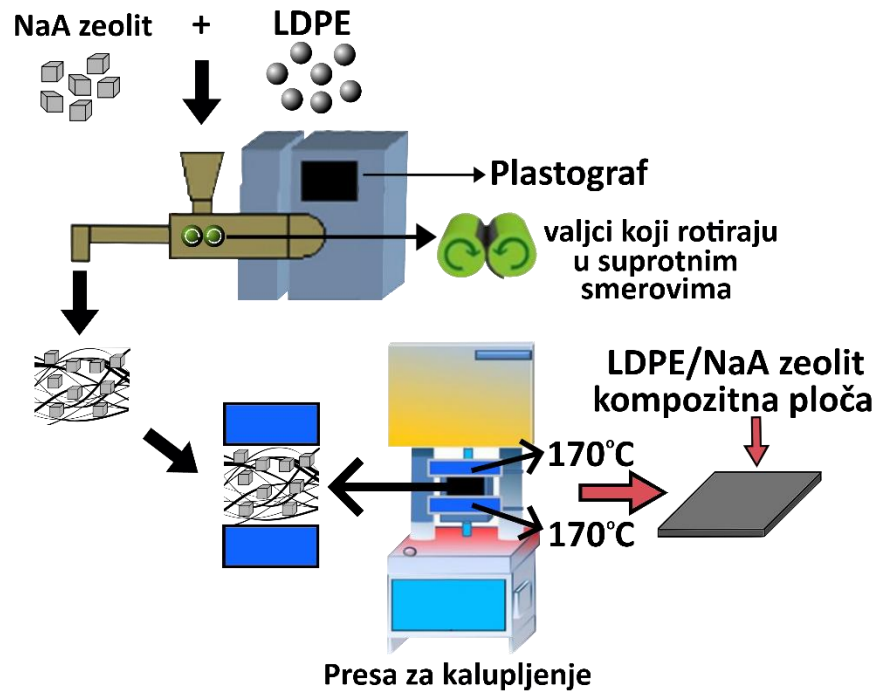
Ex situ metoda je direktno mešanje punioca sa polimernom matricom. Ova metoda pogodnija je za industrijsku primenu u odnosu na *in situ* metodu. Prilikom sinteze polimernih kompozita *ex situ* metodom, jedan od izazova je postizanje visokog stepena disperzije punioca u

polimeru. Sinteza polimernih kompozita *ex situ* metodom može se vršiti iz rastvora ili iz rastopa polimera.

Pri dobijanju polimernih kompozita *ex situ* metodom iz rastvora, dispergovane čestice punioca u rastvoru dodaju se u rastvoreni polimer. Zatim se kompozit izlije, a proces dobijanja polimernog kompozita se završava ili isparavanjem rastvarača ili koagulacijom rastvora. Prilikom ove procedure, disperzija čestica punioca jedan je od ključnih faktora za dobijanje homogenih polimernih kompozita. Pošto aglomeracija čestica može negativno da utiče na željene karakteristike polimera, čestice punioca najčešće se disperguju pomoću magnetnih mešalica ili u ultrazvučnoj kadi.

Principi metoda dobijanja polimernih kompozita iz rastopa sastoje se u tome da se polimer zagrevanjem rastopi nakon čega se dodaju čestice punioca. Prilikom dodavanja punioca, polimer, rastopljen iznad temperature staklastog prelaza, konstantno se meša radi postizanja što većeg stepena disperzije.

Za pripremu kompozitnih uzoraka koji su korišćeni u ovoj tezi upotrebljena je metoda dobijanja polimernih kompozita iz rastopa, tzv. interkalacije rastopa (*melt intercalation method*). Princip metode interkalacije rastopa biće objašnjen na primeru dobijanja LDPE/NaA kompozita. Šematski prikaz dobijanja LDPE/NaA kompozita nalazi se na slici 14. Granule LDPE-a dodaju se u komoru za mešanje u plastografu u kojoj se nalaze termostatirani grejači (zagrejani iznad temperature staklastog prelaza LDPE-a), nakon čega se dodaju čestice NaA zeolita. Pored grejača, u komori za mešanje u plastografu se nalaze valjci koji rotiraju u suprotnim smerovima i koji imaju značajnu ulogu u postizanju većeg stepena disperzije zeolita u polimernoj matrici. Nakon postignute homogenizacije, kompozitna smeša se prebacuje u presu u kojoj počinje proces kalupljenja. Prednost ove metode je u tome što se u relativno kratkom vremenskom intervalu mogu dobiti velike količine kompozitnog materijala, zbog čega ova metoda ima široku primenu u industriji. Takođe, prilikom primene ove metode ne dolazi do upotrebe rastvarača, što je čini ekološki prihvatljivijom. Ograničenje ove metode, pre svega, odnosi se na temperaturu na kojoj se proces odvija. Drugim rečima, proces se mora odvijati na temperaturi na kojoj ne dolazi do degradacije ni polimera ni punioca. Navedeno ograničenje, kao i druga, ukazuju na neophodnost optimizacije procesa dobijanja polimernog kompozita, poznavanje termičkih karakteristika punioca i polimera, a sve u cilju dobijanja homogenih kompozitnih materijala željenih svojstava.



Slika 14. Šematski prikaz dopijanja LDPE/NaA zeolita metodom interkalacije rastopa

5. Dielektrične osobine polimera

Polimeri po svojim električnim karakteristikama većinom spadaju u dielektrike. Pojam dielektrik prvi je uveo *Faraday*, kako bi okarakterisao sredine u kojima može da postoji električno polje. Proučavanje dielektrika pokazalo je da spoljašnje električno polje dovodi do polarizovanja dielektrika, što za posledicu ima nastajanje indukovanog električnog polja, antiparalelnog spoljašnjem polju [34]. Pri dielektričnim merenjima vršenim u okviru ove teze analizirani uzorci polimernog kompozita postavljeni su između dve paralelne elektrode, koje čine deo merne kondenzatorske ćelije. Kapacitet kondenzatora, kada je između elektroda vakuum, dat je formulom:

$$C_0 = \frac{Q_0}{U} = \epsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (5.1)$$

gde je Q_0 količina naelektrisanja na kondenzatoru, U primenjeni napon, S površina elektroda, d rastojanje između elektroda i $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m dielektrična konstanta vakuuma. Električni kapacitet pločastog kondenzatora između čijih ploča je homogeni dielektrik je:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}, \quad (5.2)$$

gde je ϵ_r relativna dielektrična propustljivost (permitivnost) materijala. Jačina električnog polja između ploča kondenzatora data je formulom :

$$E = \frac{U}{d}. \quad (5.3)$$

Pošto je $\epsilon_r > 1$, razlika količine naelektrisanja na pločama kondenzatora pre i posle unošenja dielektrika, pri konstantnom naponu na kondenzatoru iznosi:

$$Q - Q_0 = SE\epsilon_0 (\epsilon_r - 1). \quad (5.4)$$

Nastala razlika količine naelektrisanja je posledica pojavljivanja naelektrisanja na površini dielektrika. Ovakav sistem ima ukupan dipolni moment:

$$p = (Q - Q_0)d = SE\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)d. \quad (5.5)$$

Polarizacija dielektrika može se definisati kao ukupni dipolni moment po jedinici zapremine:

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}}{Sd} = \vec{E}\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1) = \chi\varepsilon_0\vec{E}, \quad (5.6)$$

gde je $\chi = (\varepsilon_r - 1)$ dielektrična susceptibilnost.

Sa druge strane, vektor električnog pomeraja se definiše kao:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}, \quad (5.7)$$

Iz (5.6) i (5.7) dobija se:

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 - \chi)\vec{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}, \quad (5.8)$$

U slučaju izotropnih dielektrika, relacije (5.6) i (5.7) mogu biti napisane u skalarnom obliku. Kod anizotropnih dielektrika vektori \vec{E} , \vec{D} i \vec{P} nemaju isti pravac, a njihova susceptibilnost i propustljivost su simetrični tenzori drugog reda [34].

Napon između dve paralelne ploče kondenzatora priključenog na izvor naizmeničnog napona, kada je između njih vakuum, može se predstaviti jednačinom:

$$u = U_m \cos \omega t, \quad (5.9)$$

gde je u trenutni napon, U_m amplitudna vrednost napona a ω kružna frekvencija. Pod tim uslovima, jačina struje u kondenzatoru se može prikazati u obliku:

$$i_0 = I_m \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}), \quad (5.10)$$

gde je i_0 trenutna vrednost struje, a I_m amplitudna vrednost struje koja može da se napiše i u obliku:

$$I_m = \frac{U_m}{Z} = \omega C_0 U_m, \quad (5.11)$$

gde je Z impedansa kondenzatora. Kada se između ploča kondenzatora nalazi idealan dielektrik struja prednjači u odnosu na napon za 90° . Prisustvo dielektrika dielektrične konstante ϵ_r u kondenzatoru povećava električni kapacitet kondenzatora (v.5.2), a struja može da se predstavi jednačinom:

$$i = I_m \cos \left[\omega t + \left(\frac{\pi}{2} - \delta \right) \right], \quad (5.12)$$

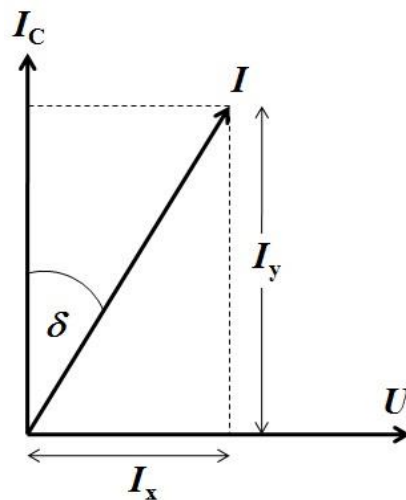
gde je δ karakteristika dielektrika ($\tan \delta$ je tzv. tangens gubitaka). Amplitudna vrednost struje može se predstaviti formulom:

$$I_m = \omega C_0 \epsilon_r U_m. \quad (5.13)$$

Za razliku od kondenzatora između čijih ploča je vakuum, kod koga je fazna razlike stuje i napona 90° , kada se u kondenzatoru nalazi dielektrik ova razlika iznosi $(90^\circ - \delta)$. U periodičnom električnom polju dielektrična konstanta može se predstaviti u kompleksnom obliku kao:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''. \quad (5.14)$$

Dakle, struja se može razložiti na dve komponente, jednu koja je u fazi sa naponom $I_x = u\omega\epsilon''C_0$, i drugu koja prednjači u odnosu na napon za 90° i jednaka je $I_y = u\omega\epsilon'C_0$. Ova komponenta predstavlja struju punjenja idealnog kondenzatora (slika 15) [35].



Slika 15. Ugao dielektričnih gubitaka (preuzeto iz [35])

Tangens dielektričnih gubitaka može se izraziti formulom:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (5.15)$$

Kada prestane delovanje jednosmernog napona, koji je bio dovoljno dugo primenjen na dielektrik, opadanje polarizacije u njemu traje konačan vremenski period. To je vremenski period koji je potreban dipolima da ponovo zauzmu nasumičnu (random) orijentaciju. Analogno, prilikom primene jednosmernog napona potreban je konačan vremenski period u kome polarizacija dostigne svoju najveću vrednost. Ovaj fenomen naziva se dielektrična relaksacija [35].

Frekvencijska zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante date su *Debye*-vim jednačinama:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5.17)$$

iz čega se može dobiti i tangens gubitaka u obliku:

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2}, \quad (5.18)$$

gde je ε_s statička dielektrična propustljivost ($\omega \rightarrow 0$), ε_{∞} dielektrična propustljivost merena za $\omega \rightarrow \infty$. Jednačine (5.16) i (5.17) izvedene su uz pretpostavku da su polarni molekuli permanentni dipoli, u naizmeničnom spoljašnjem električnom polju, koji međusobno neintereaguju i imaju jedinstveno vreme relaksacije. Zavisnost realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante od temperature, a samim tim i tangensa gubitaka, je posledica zavisnosti vremena relaksacije od temperature [35]. Za realne materijale, koji mogu imati i više od jednog vremena relaksacije, *Kenneth Cole* i *Robert Cole* dali su semiempirijsku formulu (tzv. *Cole-Cole* jednačinu) [36] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (5.19)$$

gde je α konstanta materijala koja ima vrednosti $0 \leq \alpha \leq 1$. U slučaju kada je $\alpha = 0$ *Cole-Cole* jednačina se svodi na *Debye*-vu jednačinu. Realni i imaginarni deo dielektrične konstante u funkciji frekvencije u slučaju *Cole-Cole* jednačina su:

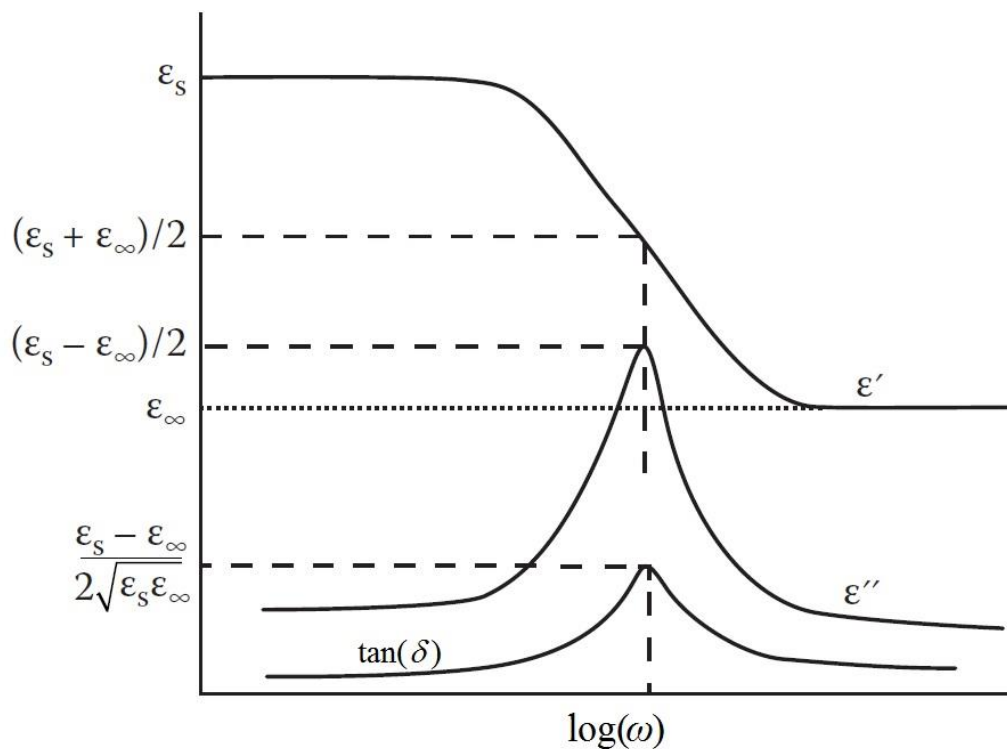
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 - \frac{\sinh(1-\alpha)x}{\cosh(1-\alpha)x + \cos \frac{1}{2}\alpha\pi} \right], \quad (5.20)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \frac{1}{2}\alpha\pi}{\cosh(1-\alpha)x + \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}. \quad (5.21)$$

Za fitovanje rezultata u ovoj tezi korišćen je grafički metod koji je predložio *Lukichev* po kome se *Cole-Cole* jednačine realnog i imaginarnog dela dielektrične konstante mogu napisati u obliku [37]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^a \cos \frac{a\pi}{2} \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^a \cos \frac{a\pi}{2} \right)^2 + (\omega\tau)^{2a} \left(\sin \frac{a\pi}{2} \right)^2}, \quad (5.22)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau)^a \sin \frac{a\pi}{2}}{\left(1 + (\omega\tau)^a \cos \frac{a\pi}{2} \right)^2 + (\omega\tau)^{2a} \left(\sin \frac{a\pi}{2} \right)^2}. \quad (5.23)$$



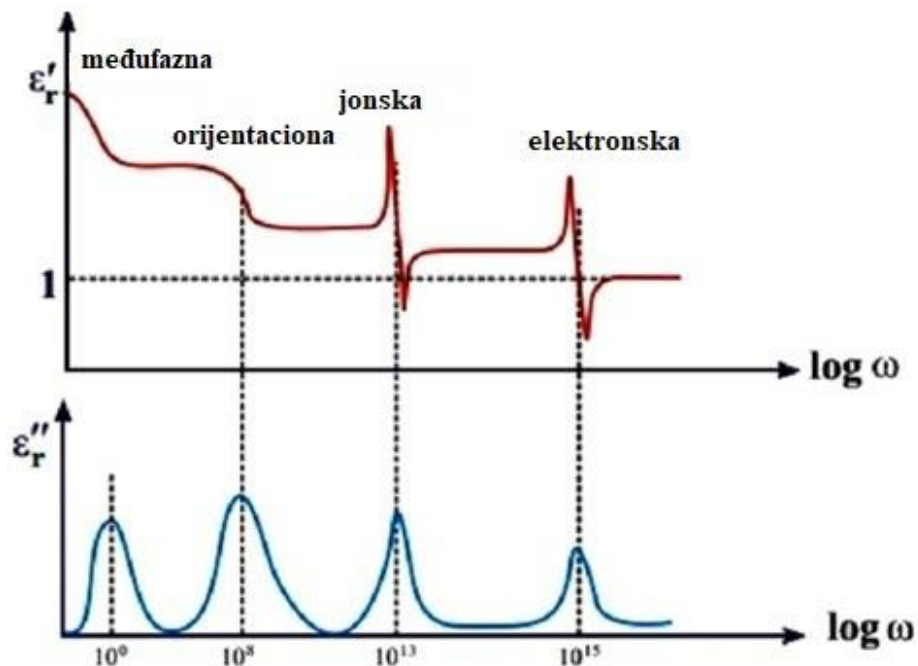
Slika 16. Šematski prikaz *Debye*-vih jednačina nacrtanih u funkciji $\log \omega$ (preuzeto iz [35])

Kada se polimer unese u promenljivo električno polje dolazi do polarizacije. Koji od mehanizama polarizacije će biti prisutni zavisi od strukture polimera, kao i od učestanosti električnog polja (slika 17). Poznato je da se atom sastoji od atomskog jezgra (pozitivno naelektrisani protoni i elektroneutralni neutroni) i elektronskog omotača (negativno naelektrisani elektroni). Kada se atom unese u električno polje, ono deluje i na atomsko jezgro i na omotač. Pošto je masa atomskog jezgra veća od mase elektrona, efekat elektronske polarizacije se može posmatrati kao pomeranje elektronskog oblaka u odnosu na atomsko jezgro. Elektronska polarizacija postoji kod svih materijala, nezavisno od drugih tipova polarizacije. Drugim rečima, elektronska polarizacija je univerzalna komponenta ukupne polarizacije [34]. Za ovaj mehanizam polarizovanja može se smatrati da se uspostavlja gotovo trenutno.

Jonska polarizacija nastaje kod dielektrika sa jonskim tipom veze, gde pod uticajem električnog polja dolazi do pomeranja anjona i katjona. Smatra se da je vreme uspostavljanja jonske polarizacije skoro trenutno, ali se ipak uspostavlja sporije od elektronske polarizacije.

Molekuli velikog broja dielektrika poseduju električni dipolni moment i u odsustvu električnog polja. Pod uticajem promenljivog električnog polja permanentni dipoli u polimeru teže da se orijentišu u pravcu spoljašnjeg električnog polja. U slučaju niskih frekvencija spoljašnjeg električnog polja, ovi dipoli imaju dovoljno vremena da se orijentišu u pravcu polja pre nego što polje promeni pravac. Kada se permanentni dipoli nalaze u visoko frekventnom električnom polju, ne uspevaju da se dovoljno brzo orijentišu u pravcu polja, što ima za posledicu niže vrednosti polarizacije. Mehanizam prema-kome permanentni dipoli teže da se orijentišu u pravcu spoljašnjeg električnog polja naziva se orijentaciona polarizacija.

Maxwell-Wagner-Silars-ova polarizacija (međufazna polarizacija) javlja se na granicama različitih faza u polimerima koji imaju različite električne propustljivost [38]. Naime, prilikom proizvodnje, čak i čistih polimera, kao posledica samog procesa proizvodnje, kao i mehaničkih nečistoća koje na različite načine mogu naći u polimernoj matrici, unutar same polimerne matrice dolazi do stvaranja defekata. Na graničnoj površini između ovako nastalih defekata i polimerne matrice dolazi do nagomilavanja slobodnih naelektrisanja, što ima za posledicu nastajanje *Maxwell-Wagner-Silars*-ove polarizacije. Takođe, prilikom pravljenja polimernih kompozita punioci mogu sadržati slobodna naelektrisanja koja mogu dovesti do *Maxwell-Wagner-Silars*-ove polarizacije [39]. Prilikom dielektričnih merenja, dolazi do nagomilavanja naelektrisanja i između elektroda i samih polimernih uzoraka kao posledica nesavršenosti kontakata što takođe može imati za posledicu ima *Maxwell-Wagner-Silars*-ovu polarizaciju koja se u ovom slučaju odvija na niskim frekvencijama (10^{-1} Hz do 10^{-2} Hz) [40].



Slika 17. Frekvencijska zavisnost dielektrične propustljivosti sa prikazanim tipovima polarizacije,

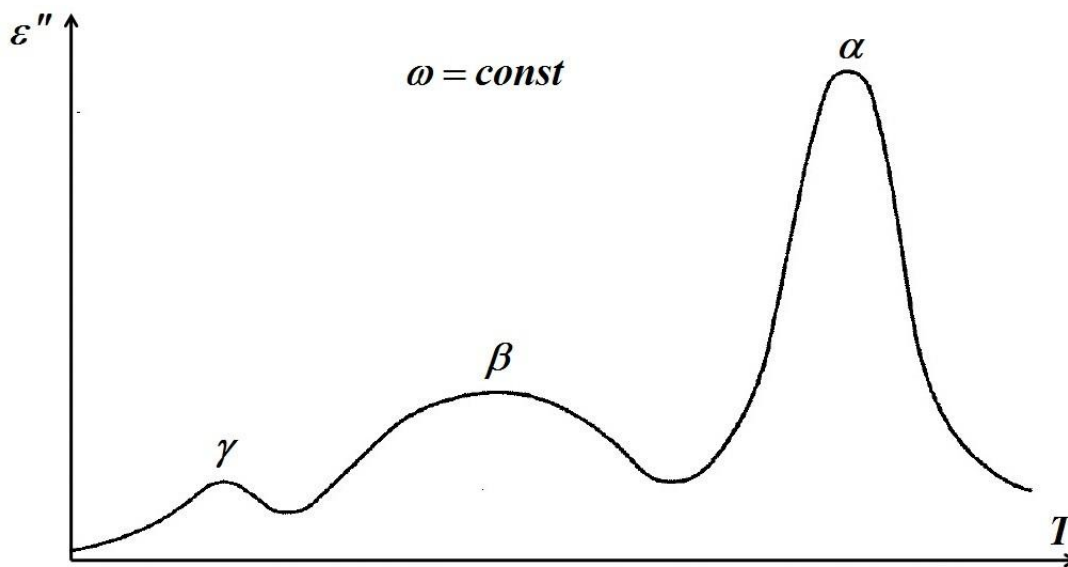
(preuzeto i prerađeno iz [41])

Ukupnoj polarizaciji polimera doprinosi više tipova polarizacije u zavisnosti od frekvencije spoljašnjeg električnog polja. Drugim rečima, kada se polimer nalazi u promenljivom električnom polju vrednost dielektrične propustljivosti zavisice od doprinosa pojedinačnih mehanizama polarizacije, čije postojanje zavisi od frekvencije spoljašnjeg električnog polja. Proces polarizacije dovodi do pomeranja naelektrisanja, rotacija bočnih grupa ili segmenata polimernog lanca. Ovakvi mehanizmi polarizacije zavise kako od temperature tako i od strukture monomera [42].

Kada se polimer nalazi pod dejstvom promenljivog električnog polja dolazi do promene strukturnih jedinica u njemu. Pri povećanju temperature dolazi do povećanja pokretljivosti, prvo segmenata makromolekula, zatim bočnih grupa i na kraju segmenata glavnog lanca makromolekula. Radi lakšeg razumevanja konformacionih promena u polimeru razlikuju se: staklasto, viskoelastično i tečno viskozno stanje. Kod polimera u staklastom stanju ne dolazi do pomeranja ni segmenata ni čitavih makromolekula, već dolazi samo do oscilovanja atoma oko ravnotežnog položaja. Povećanjem temperature iznad temperature staklastog prelaza (T_g), u

polimeru dolazi do faznog prelaza i prelazi u viskoelastično stanje, gde postoji mogućnost rotacije kako atoma u glavnom polimernom lancu tako i kratkih bočnih grupa, što ima za posledicu da polimerni lanaci postaju fleksibilniji pa se ovo stanje još naziva i gumasto ili gumoliko stanje. Daljim povećanjem temperature, dolazi do rotacionog i translacionog kretanja segmenata makromolekula dužine od 40 do 50 atoma. Gornja granica viskoelastičnog stanja je temperatura tečenja (T_f), na kojoj polimer prolazi kroz ireverzibilnu deformaciju, iznad koje je moguće translaciono kretanje makromolekula kao celine [43,44].

Usled ovakvih konformacijskih promena do kojih dolazi u strukturi polimera na krivoj zavisnosti imaginarnog dela dielektrične konstante od temperature dolazi do pojave relaksacionih pikova. Ove relaksacije obeležavaju se slovima grčkog alfabeta α , β , γ počevši od viših ka nižim temperaturama, odnosno od nižih ka višim frekvencijama (slika 18). Takođe, do ove vrste relaksacionih procesa dolazi i kada je polimer izložen mehaničkom naponu.



Slika 18. Prikaz relaksacionih procesa u funkciji temperature (preuzeto iz [38])

Na krivoj zavisnosti imaginarnog dela dielektrične konstante od temperature, relaksacija koja je uočena na najvišoj temperaturi je α relaksacija. Ovaj relaksacioni proces usko je povezan sa postojanjem kristalne faze polimera. Kod semikristalnih polimera α relaksacija se događa na

temperaturama bliskim tački topljenja polimera, najčešće u intervalu od 30°C do 120°C. Sam proces α relaksacije je posledica mikro-*Brown*-ovog kretanja celog polimernog lanca ili nekih njegovih većih segmenata [43]. Analizirajući uzorke polietilena, *Popli* i saradnici su došli do zaključka da je α relaksacija posledica kretanja molekula u kristalnoj fazi kao i delova lanaca smeštenih u međulamelarnom prostoru [45]. Pored toga autori su zaključili da je temperatura na kojoj dolazi do α relaksacije dominantno određena debljinom kristalita. Takođe, kod uzoraka polietilena u literaturi postoje podaci da se na visokim temperaturama uočavaju dva relaksaciona pika, koji su posledica različitih lamelarnih debljina, ali su oba relaksaciona pika posledica α relaksacionog procesa [8,46].

Relaksacioni proces koji se javlja u oblasti staklastog prelaza, najčešće u temperaturskom intervalu od -30°C do 10°C naziva se β relaksacija. Kod polietilena β relaksacija je proces uslovljen postojanjem amorfne faze u interlamelarnom prostoru. Ovaj relaksacioni proces od svih vrsta polietilena najizraženiji je kod LDPE-a, što je povezano sa stepenom grananja polimernog lanca, iz istog razloga kod nekih vrsta polietilena β relaksacija može da izostane. Kod nekih vrsta polimera, kao na primer kod poliprolilena, β relaksacija predstavlja staklasti prelaz. Međutim, NMR analize polietilena su pokazale da nema korelacije između temperature na kojoj dolazi do β relaksacija i staklastog prelaza [8,47,48].

Na temperaturama u intervalu od -150°C do -120°C dolazi do pojave γ relaksacije. Ovaj relaksacioni proces u polietilenu povezan je sa postojanjem amorfne faze, i može se uočiti u svim vrstama polietilena.

5.1. Uticaj masenog udela punioca na jednosmernu (DC) provodnost polimernih kompozita

Jednosmerna provodnost polimernih kompozita zavisi kako od izbora punioca tako i od masenog udela punioca u polimernoj matrici, što dovodi do toga da se vrednosti jednosmerne električne provodnosti kreću u širokom opsegu, od izolacionih materijala (10^{-16} S/cm) do metala (10^5 S/cm) [31]. Pri niskim koncentracijama punioca u polimernoj matrici čestice punioca se nalaze na velikoj međusobnoj udaljenosti, što ima za posledicu da je vrednost jednosmerne električne provodnosti nešto veća od iste vrednosti za čist polimer. Drugim rečima, pri niskim koncentracijama, čestice punioca imaju zanemarljiv doprinos u električnoj provodnosti kompozita, a sama provodnost je posledica kretanja vezanih naelektrisanja ili tunelovanja elektrona kroz polimer. Sa povećanjem koncentracije punioca u polimernoj matrici međučestično rastojanje opada, što ima za posledicu tunelovanje elektrona između provodnih čestica i formiranje beskontaktna mreže. Ovo dovodi do porasta jednosmerne električne provodnosti, a temperaturna zavisnost se može opisati *Arrhenius*-ovim zakonom [49]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right], \quad (5.24)$$

gde je k_B Boltzmann-ova konstanta, ΔE je energija aktivacije, σ_0 je pre-eksponencijalni faktor (eng. *pre-exponential factor*) i T je temperatura.

Sa daljim porastom koncentracije čestica punioca, međučestično rastojanje se dodatno smanjuje i na kraju dolazi do formiranja kontaktne mreže u polimernoj matrici. Koncentracija čestica punioca pri kojoj dolazi do formiranja kontaktne mreže naziva se kritična koncentracija ili koncentracija perkolacionog praga. Formiranje kontaktne mreže u polimernoj matrici dovodi do naglog skoka jednosmerne električne provodnosti, nekada i za nekoliko redova veličine, i ova pojava se naziva perkolacija. Električna provodnost pri koncentraciji punioca kada dolazi do perkolacije može se opisati relacijom:

$$\sigma \propto (f - f_c)^\mu, \quad (5.25)$$

gde je f koncentracija punioca, f_c kritična koncentracija, μ ima vrednosti $1,2 < \mu < 1,3$. Dalji porast koncentracije punioca dovodi do blagog porasta jednosmerne električne provodnosti sve do vrednosti koncentracije pri kojoj električna provodnost ulazi u zasićenje [50].

6. Toplotna provodnost polimera

Francuski naučnik *Fourier* prvi je definisao zakon provođenja toplote kondukcijom u čvrstim telima. Matematički *Fourier-ov* zakon može se predstaviti formulom:

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -k \nabla T(\vec{r}, t), \quad (6.1)$$

gde je \vec{q} toplotni fluks, $\nabla T(\vec{r}, t)$ gradijent temperature, \vec{r} vektor položaja, t vreme a k toplotna provodnost materijala. *Fourier-ov* zakon opisuje provođenje toplote u sve tri dimenzije, a važi za homogene i izotropne materijale. Toplotna provodnost je skalarna veličina u slučaju homogenih izotropnih materijala [51]. Nosioći toplotne energije mogu biti slobodni elektroni, vibracije kristalne rešetke (fononi) i elektromagnetno zračenje, ambipolarna difuzija elektrona i šupljina, kao i asocirani parovi elektrona i šupljina [52]. U slučaju dielektrika sa kristalnom strukturom dominantni nosioći toplotne energije su fononi.

Diferencijalna jednačina toplotne provodnosti data je u obliku [51]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + g = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6.2)$$

gde je g snaga toplotnog izvora po jedinici zapremine, ρ gustina materijala i c specifični toplotni kapacitet materijala. Uzimajući u obzir da je toplotna provodnost konstanta, jednačina (6.2) se može napisati u sledećem obliku:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (6.3)$$

gde α predstavlja toplotnu difuzivnost koja je data u obliku:

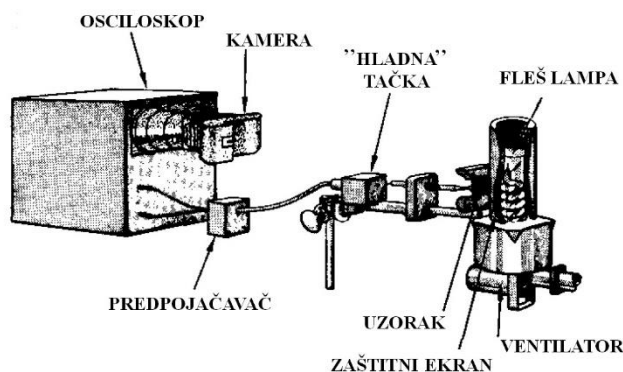
$$\alpha = \frac{k}{\rho c}. \quad (6.4)$$

Toplotna difuzivnost predstavlja fizičko svojstvo sredine, a povezana je sa brzinom prostiranja toplote u čvrstom materijalu tokom promene temperature. Što je veća toplotna difuzivnost, brži je odgovor materijala na promenu temperature, što ima za posledicu da se takve promene brže šire kroz materijal [51].

Rešenja jednačine (6.2) mogu se dobiti na više načina primenom *Laplace*-ovih transformacija, *Green*-ovih funkcija i primenom različitih numeričkih metoda uz korišćenje početnih i graničnih uslova koji se primenjuju na posmatrani fizički sistem [53].

6.1. Toplotna difuzivnost i laserska impulsna metoda

Laserska impulsna metoda spada u nestacionarne metode za merenje toplotne difuzivnosti višeslojnih materijala, čvrstih tela, tečnih uzoraka, tankih slojeva i kompozita. Relativno kratko vreme trajanja merenja, kao i visoka pouzdanost doprineli su tome da ova metoda postane veoma korišćena u naučnim eksperimentima ali i u industriji. Laserska impulsna metoda preporučuje se kao standardna metoda za merenje toplotne difuzivnosti keramika po ISO 18755 standardu [54]. Prvu postavku ove metode, koja je prikazana na slici 19 osmislio je *Parker* sa saradnicima 1961. godine [55].

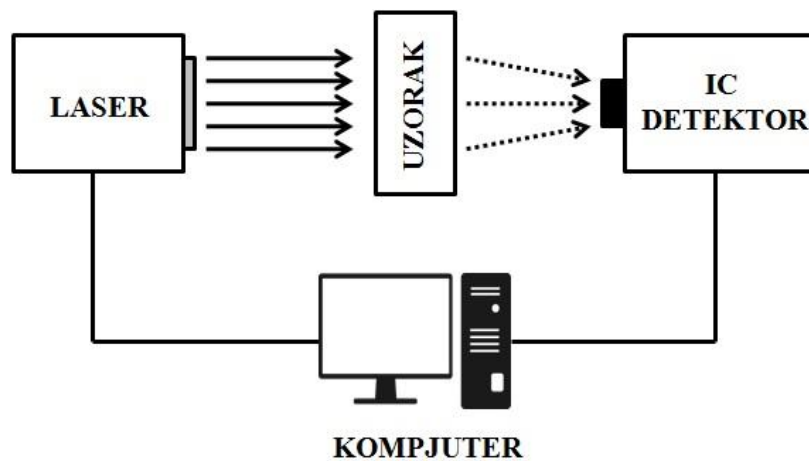


Slika 19. *Parker*-ova postavka eksperimenta (preuzeto i preuređeno iz [55])

Prema originalnoj postavci izvor toplotnog zračenja je fleš lampa (eng. *flash lamp*) koja emituje kratki impuls zračenja. Prednja strana prethodno termostatiranog uzorka, koji je u obliku diska, pada zračenje fleš lampe. Apsorbovana toplota se prostire do zadnje strane uzorka, a temperatura ove strane se meri u toku vremena. Vrednost toplotne difuzivnosti se izračunava po formuli:

$$\alpha = 1,38 \frac{d^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (6.5)$$

gde je α toplotna difuzivnost, d debljina uzorka, a $t_{1/2}$ je vreme za koje zadnja strana uzorka dostigne polovinu maksimalne vrednosti temperature. Iz jednačine 6.5 može se zaključiti da je za izračunavanje toplotne provodnosti potrebno izmeriti jedino debljinu uzorka i promenu temperature u funkciji vremena. U savremenim uređajima, izvor uniformnog zračenja je laser, a promena temperature u funkciji vremena meri se infracrvenim detektorima. Blok šema lasersko impulsne metode prikazana je na slici 20.



Slika 20. Blok šema lasersko impulsne metode

Prednosti ove metode su, pored relativno kratkog vremena trajanja merenja, beskontaktno zagrevanje uzorka, mogućnost analize uzoraka malih dimenzija. Nasuprot tome, određivanje toplotne provodnosti uzorka zahteva merenje gustine i toplotnog kapaciteta, što dovodi do povećanja greške merenja.

7. Modeli za izračunavanje toplotne provodnosti

U literaturi se može pronaći veliki broj modela koji se koriste za izračunavanje toplotne provodnosti. Najjednostavniji modeli koji se koriste u prvoj aproksimaciji za procenu opsega u kome se nalaze vrednosti toplotne provodnosti kompozita su serijski model (donja granica opsega) i paralelni model (gornja granica opsega). Paralelni model se zasniva na pretpostavci da je temperaturni gradijent konstantan, kao i da je toplotni fluks otežinjen zbir toplotnih flukseva kroz polimernu matricu i punioce. Sa druge strane, u serijskom modelu se pretpostavlja da je toplotni fluks konstantan, a temperaturski gradijent otežinjen zbir temperaturskih gradijenata kroz polimernu matricu i punioce. Serijski i paralelni model za izračunavanje toplotne provodnosti predstavljeni su formulama (7.1) i (7.2), respektivno [56]:

$$k_c = \left[\frac{1-\phi}{k_p} + \frac{\phi}{k_f} \right]^{-1}, \quad (7.1)$$

$$k_c = (1-\phi)k_p + k_f\phi, \quad (7.2)$$

gde k_p, k_f, k_c su toplotne provodnosti polimera, punioca i kompozita respektivno, a ϕ je zapreminski udeo punioca u kompozitu.

Geometrijski model predstavlja “usrednjeni” model serijskog i paralelnog modela, odnosno otežinjenu geometrijsku sredinu (*weighted geometric mean*) toplotne provodnosti komponenti kompozita [57]:

$$k_c = k_f^\phi k_p^{(1-\phi)}. \quad (7.3)$$

Maxwell je pretpostavio da su čestice punioca homogene sfere koje međusobno ne inereaguju i koje su nasumično raspoređene u polimernoj matrici [58]. *Maxwell*-ov model za određivanje toplotne provodnosti dat je jednačinom:

$$k_c = k_p \left[\frac{k_f + 2k_p + 2\phi(k_f - k_p)}{k_f + 2k_p - \phi(k_f - k_p)} \right]. \quad (7.4)$$

Maxwell-ov model dobro predviđa toplotnu provodnost kompozita kada udeo punioca u polimernoj matrici nije veliki, tj. kada je ispunjen uslov da se čestica punioca može posmatrati kao sfera koja je okružena polimernom matricom. Pri većim koncentracijama punioca u polimeru dolazi do formiranja provodnih puteva i model prestaje da bude pouzdan.

Russell-ov model pretpostavlja da čestice punioca imaju oblik kocke i da su iste veličine. Takođe, pretpostavlja i da ne postoji međusobna interakcija između čestica punioca. Jednačina koja opisuje *Russell*-ov modela je [59]:

$$k_c = k_p \left[\frac{\phi^{\frac{2}{3}} + \frac{k_p}{k_f} \left(1 - \phi^{\frac{2}{3}} \right)}{\phi^{\frac{2}{3}} - \phi + \frac{k_p}{k_f} \left(1 + \phi - \phi^{\frac{2}{3}} \right)} \right]. \quad (7.5)$$

Ako je koncentracija punioca u polimernoj matrici visoka, pretpostavka da ne dolazi do međusobne interakcije između čestica punioca nije validna.

Jedan od empirijskih modela koji je u širokoj upotrebi za izračunavanje vrednosti toplotne provodnosti kompozita je *Lewis-Nielsen*-ov model. Model uključuje, pored oblika punioca, orijentaciju ili tip pakovanja za sisteme koji imaju dva konstituenta. Po ovom modelu toplotna provodnost može se izračunati pomoću izraza [59]:

$$k_c = \left(\frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \right) k_p, \quad (7.6)$$

$$A = k_E - 1, \quad (7.7)$$

$$B = \frac{\frac{k_f}{k_p} - 1}{\frac{k_f}{k_p} - A}, \quad (7.8)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2} \right) \phi, \quad (7.9)$$

gde je k_E *Einstein*-ova konstanta. Konstante A i ϕ_m zavise od oblika čestica punioca i njihove veličine a njihove vrednosti su date u tabelama [59]. Ovaj model je primenjiv u kompozitima sa niskim i srednjim udelom punioca u polimernoj matrici.

Maxwell-Garnett-ov model predviđa provodnost suspenzije sfernih čestica koje međusobno ne intereaguju [56]. Jednačina kojom *Maxwell-Garnett*-ov model predviđa provodnost ovako definisanih sistema je:

$$k_c = k_p \left(1 + \frac{3\phi(\delta-1)}{2 + \delta - \phi(\delta-1)} \right), \quad (7.10)$$

gde je δ odnos toplotne provodnosti punioca i polimerne matrice $\delta = \frac{k_f}{k_p}$.

Bruggeman-ov model može se primenjivati za punioce sfernog oblika u homogenoj sredini i dat je jednačinom [60]:

$$1 - \phi = \left[\frac{k_f - k_c}{k_f - k_p} \right] \left(\frac{k_p}{k_c} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (7.11)$$

Još jedan od modela kojim se predviđa vrednost toplotne provodnosti je *Hamilton-Crosser*-ov model koji je dat jednačinom:

$$k_c = k_p \left[\frac{k_f + (n-1)k_p - (n-1)\phi(k_p - k_f)}{k_f + (n-1)k_p + \phi(k_p - k_f)} \right], \quad (7.12)$$

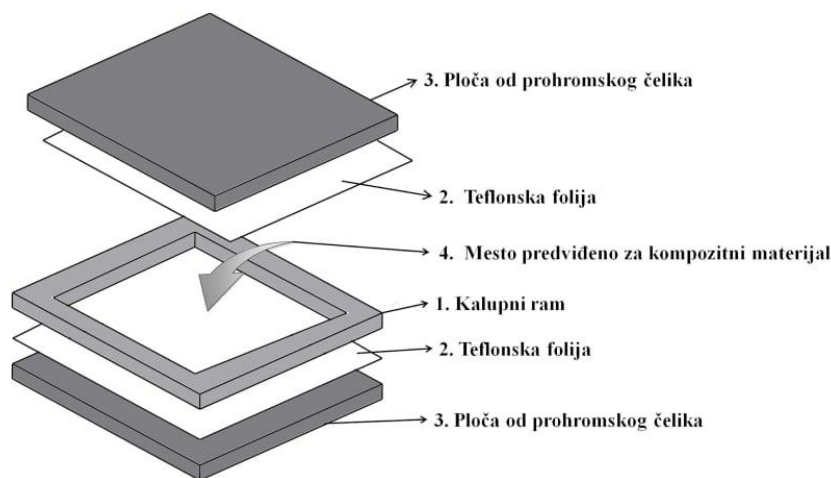
gde je n empirijska konstanta, koja zavisi od oblika punioca [61].

8. Eksperimentalne tehnike i metode

8.1. Priprema uzoraka

Priprema uzoraka LDPE/NaA kompozita urađena je u Laboratoriji za fiziku kondenzovanog stanja i fiziku materijala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Komercijalne granule LDPE-a (HIPTEN 22003, HIP Pančevo, $M_w = 110\ 000\ \text{g/mol}$, $\rho = 0,921\ \text{g/cm}^3$) korišćene su kao polimerna matrica. U plastografu *Torque Rheometer Plastograph EC/EC Plus* (Brabender, Nemačka) granulat LDPE-a na temperaturi od 160°C mešan je i topljen tri minuta bez prisustva punioca. Nakon toga, zeolit tipa NaA (Birač, Zvornik, srednje veličine čestica $4\ \mu\text{m}$ i gustine $\rho = 2,07\ \text{g/cm}^3$), koji je prethodno sušen 24 h na 400°C da bi se osiguralo potpuno uklanjanje vode, dodavan je kao punilac u polimernu matricu sa težinskim udelima od 5% do 30% i mešanje je nastavljeno dodatnih 7 minuta.

Od dobijenog kompozitnog materijala pravljene su folije kompresionim kalupljenjem presom *Servitec Polystat Press 200T*. Za kalupljenje kompozitnog materijala korišćene su dve ravne ploče od prohromskog čelika, dve teflonske folije koje sprečavaju da se kompozitni materijal zalepi za prohromske ploče i kalupni ram dimenzija $10\ \text{cm}^2 \times 10\ \text{cm}^2 \times 1\ \text{mm}$ (slika 21).



Slika 21. Prikaz šeme za kalupljenje kompozitnog materijala

Proces kalupljenja sastojao se iz tri faze. U prvoj fazi kompozitni materijal je smešten u ram i stavljen u presu zagrejanu na 170 °C (bez pritiska u presi) u trajanju od 5 min, nakon toga pritisak u presi se ravnomerno povećavao do 1,5 MPa u trajanju od 1 min bez promene temperature. U trećoj fazi kalupljenja pritisak je povećan do pritiska od 3 MPa u trajanju od 1 min pri konstantnoj temperaturi. Po završetku procesa kalupljenja kompozitne folije debljine 1 mm ostavljen je da se prirodno ohladi do sobne temperature. Kompozitni uzorci su sečeni iz centralnih delova kompozitnih folija i do merenja držani u eksikatoru.

Uzorci praškastih kalibracionih kompozitnih smeša LDPE-a i NaA zeolita pripremani su na sledeći način. Granulat LDPE-a samleven je u laboratorijskom mlinu i zatim prosejan sitom granulacije 150-200 µm. Prethodno određene količine praškastog LDPE-a i NaA zeolita pomešane su da bi se dobio željeni maseni udeo zeolita u kalibracionoj kompozitnoj smeši. Dobijene smeše su zatim homogenizovane u vibracionom mlinu (*Perkin-Elmer*). Na ovaj način, pripremljene su praškaste kalibracione smeše sa masenim udelom zeolita u smeši od 5% do 30%.

8.2. Određivanje gustine kompozitnog materijala

Određivanje gustine kompozitnog materijala vršeno je piknometarskom metodom u Laboratoriji za fizičku hemiju čvrstog stanja, koloida i makromolekula na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Piknometar je slatklena posuda sa čepom kroz koji prolazi kapilara, koja ima ulogu oslobađanja viška tečnosti nakon zatvaranja napunjenog piknometra. Piknometarskom metodom može se meriti gustina kako tečnosti tako i čvrstih tela koja nisu rastvorljiva u tečnosti kojom je napunjen piknometar. Za merenje gustine kompozita korišćen je izopropil alkohol (C_3H_8O , $\rho_t = 0,786 \text{ g/cm}^3$) kao supstanca koja ne rastvara polimernu matricu. Za merenje mase piknometra napunjenog izopropil alkoholom (m_1), mase kompozitnog materijala (m_c) i mase piknometra napunjenog izopropil alkoholom sa kompozitnim materijalom (m_2), korišćena je analitička vaga. Gustina kompozita (ρ_c) izračunata je po formuli:

$$\rho_c = \frac{m_c \rho_t}{m_1 + m_c - m_2} . \quad (8.1)$$

8.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

DSC kalorimetar se sastoji od ćelije u kojoj se nalaze mesta za ispitivani i referentni uzorak i senzori sa termoelementima koji su sa njima povezani. Pri zagrevanju zadatom brzinom, meri se razlika energije koja je potrebna da bi se ispitivani i referentni uzorak održali na istim temperaturama [63]. U ovom istraživanju DSC merenja polimernih uzoraka korišćena su za određivanje vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta c_p i temperature staklastog prelaza T_g .

DSC krive ispitivanih kompozitnih uzoraka snimane su diferencijalnim kalorimetrom *TA Instruments DSC Q1000* (slika 22) na Institutu za opštu i fizičku hemiju. DSC krive kompozitnih uzoraka, kao i Al_2O_3 standarda, snimane su u intervalu temperatura od 10 °C do 200 °C u atmosferi azota sa protokom 50 ml/min i brzinom grejanja 10 °C/min. Mase merenih kompozitnih uzoraka iznosile su od 5 do 6 mg. Za svaki od uzoraka sa različitim masenim koncentracijama zeolita DSC merenja su ponovljena po tri puta.



Slika 22. Uređaj *TA Instruments DSC Q1000* (preuzeto iz [62])

8.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM mikrografije NaA zeolita, LDPE-a i LDPE/NaA zeolit kompozita snimljene su skenirajućim elektronskim mikroskopom *JEOL JSM 840-A* (slika 23) u Laboratoriji za fiziku rasta kristala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Fokusirani snop elektrona inteeaguje neelastičnim sudarima sa površinom uzorka usled čega dolazi do emisije elektrona iz elektronskog omotača atoma uzorka (sekundarni elektroni). Analizom sekundarnih elektrona koji dolaze do detektora formira se topološka slika uzorka. Prilikom snimanja svih uzoraka elektronski snop je bio ubrzavan naponom od 30 keV. Svi uzorci su pre snimanja naparavani tankim slojem zlata kako bi se izbegla akumulacija elektrostatičkog naelektrisanja.



Slika 23. Skenirajući elektronski mikroskop *JEOL JSM 840-A* (preuzeto iz [63])

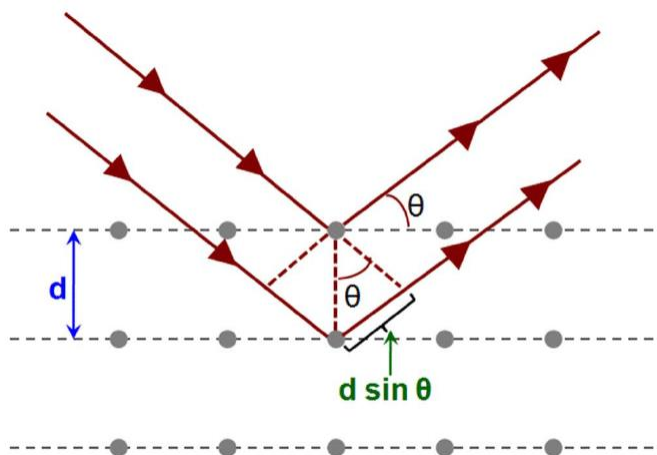
SEM mikrografija poprečnog preseka LDPE/NaA zeolit kompozita urađena je skenirajućim elektronskim mikroskopom *SEM FEI Scios2 Dual Beam System* u Institutu za nuklearne nauke “Vinča” u Laboratoriji za atomsku fiziku.

8.5. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Rendgenostruktorna analiza se koristi za određivanje kristalne strukture i veličine kristalita monokristalnih i polikristalnih uzoraka. Kada se snop monohromatskih rendgenskih zraka usmeri na kristal, dolazi do difrakcije na atomima koji leže u međusobno paralelnim ravnima kristala. Do konstruktivne interferencije difraktovanih zraka dolazi ukoliko je putna razlika zraka jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine upadnog zračenja. Ova eksperimentalna činjenica opisana je *Bragg*-ovim zakon :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (8.2)$$

gde je n red difrakcije, λ talasna dužina rendgenskog zračenja, d_{hkl} rastojanje izmedju ravni u kristalu određenih *Miller*-ovim indeksima (hkl), a θ ugao između pravaca prostiranja rendgenskog upadnog zraka i (hkl) ravni (slika 24) [64, 65].



Slika 24. *Bragg*-ov zakon rendgenske difrakcije

XRD difraktogrami zeolita i LDPE/NaA kompozita kao i LDPE/NaA kompozitnih kalibracionih smeša snimljeni su difraktometrom *RigakuUltima IV*, u Laboratoriji za primenjenu fiziku i metrologiju na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Snimanje je vršeno u *Bragg-Brentano* konfiguraciji koristeći Ni-filtrirano $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), sa uglovima rasejanja 2θ u opsegu od 10° do 40° , sa korakom $0,05^\circ$ i brzinom $2^\circ/\text{min}$. PDXL 2 softver je

korišćen za analizu dobijenih podataka. Kompozitni uzorci u obliku kvadrata dimenzija (1 cm × 1 cm) i debljine 1 mm sečeni su iz sredine kompozitnih ploča.

Pomoću XRD difraktograma izračunate su i srednje veličine kristalita u smeru normalnom na difrakcione ravni, r_{hkl} , korišćenjem *Scherrer*-ove jednačine:

$$r_{hkl} = (0,9 \cdot 0,542) / (v_{1/2} \cdot \cos\theta), \quad (8.3)$$

gde je $v_{1/2}$ širina na poluvisini maksimuma difrakcionog pika (u radijanima) a, θ je *Bragg*-ov ugao refleksije.

8.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR je nedestruktivna tehnika koja se koristi za merenje transmisije i refleksije tečnog, čvrstog ili gasovitog materijala u infracrvenoj oblasti. Infracrvena spektroskopija daje informaciju o vibracionim modama funkcionalnih grupa materijala.

Najvažniji elementi interferometra, koji se koristi kao disperzioni element, su svetlosni izvor, polupropusno ogledalo, fiksno ogledalo, pokretno ogledalo i detektor. Snop svetlosti iz svetlosnog izvora pada na polupropusno ogledalo i deli se na dva jednaka dela. Jedan deo snopa pada na fiksno ogledalo, dok drugi deo pada na pokretno ogledalo. Pokretno ogledalo može da se pomera u pozitivnom i negativnom smeru oko nultog položaja, u kom su optički putevi svetlosti od delitelja snopa do oba ogledala jednaki. Posle odbijanja od oba ogledala svetlosni snopovi ponovo padaju na polupropusno ogledalo gde dolazi do interferencije, nakon čega se svetlosni snop fokusira na uzorak gde dolazi do transmisije kroz uzorak ili refleksije od istog. Transmitovani ili reflektovani zrak dalje se usmerava ka detektoru gde se registruje interferogram. Interferogram se brzom Furijeovom transformacijom pretvara u spektar [65].

FTIR spektri LDPE/NaA zeolit kompozita kao i LDPE/NaA kalibracionih smeša snimljeni su uređajem *Shimadzu IRAfnity-1s* (slika 25) u ATR modu u Laboratoriji za fiziku kondenzovanog

stanja i fiziku materijala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Svi uzorci snimani su na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih brojeva ($\tilde{\nu}$) od 600 do 1800 cm^{-1} , sa 40 skenova.

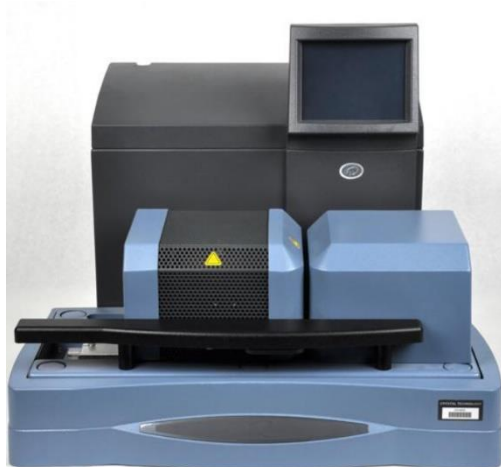


Slika 25. Uređaj Shimadzu *IRAfinity-1s* u ATR modu

8.7. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda koja se primenjuje u dva režima merenja izotermnom i neizotermnom. Ovom metodom se određuje promena mase uzorka u funkciji vremena, pri konstantnoj temperaturi (izotermni režim), ili u funkciji temperature (neizotermni režim) pri čemu se uzorak najčešće hladi ili zagreva konstantnom brzinom. Osnovni elementi uređaja za termogravimetrijsku analizu su: peć, posuda za uzorak (koja je smeštena unutar peći) i analitička vaga. TGA metoda je korišćena za merenje masenog udela zeolita u kompozitu.

Uređaj *SDT Q-600* (TA Instruments, SAD) (slika 26) korišćen je za TGA analizu uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita. Uzorci su zagrevani u Al_2O_3 posudi od sobne temperature do 600 °C u atmosferi azota sa protokom 0,1 dm^3/min i brzini zagrevanja od 10 °C/min.



Slika 26. Uređaj za termogravimetrijski analizu (preuzeto iz [66])

8.8. Laserska impulsna metoda

Toplotna difuzivnost svih uzoraka LDPE/NaA kompozita izmerena je na uređaju *DLF-1200* (TA Instruments, SAD) (slika 27) u Laboratoriji za fizičku hemiju čvrstog stanja, koloida i makromolekula na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu. Na prednju stranu uzoraka, prečnika 25,4 mm i debljine 1 mm, pada zrak pulsno lasera (*Nd:glass*). Infracrveni detektor meri relativnu promenu temperature sa druge strane uzorka od trenutka apsorpcije laserskog snopa. Vrednost toplotne difuzivnosti se izračunava po formuli (6.5).

Pre merenja, na obe strane uzorka nanosen je tanak sloj koloidnog grafita radi bolje apsorpcije laserskog snopa na prednjoj strani uzorka. Uloga koloidnog grafita je i u tome da onemogući dospevanje laserskog zraka u detektor. Toplotna difuzivnost svih uzoraka LDPE/NaA kompozita merena je na sobnoj temperaturi.



Slika 27. Uređaj za merenje toplotne difuzivnosti *DLF-1200 TA Instruments*

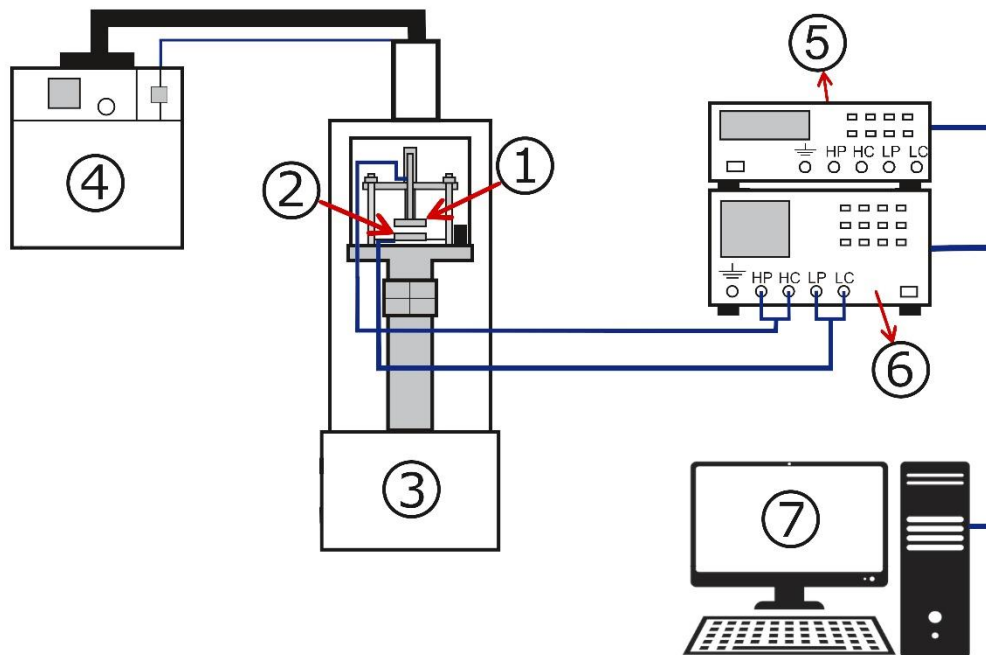
Dobijene vrednosti toplotne difuzivnosti LDPE/NaA zeolit kompozita korišćene su za izračunavanje vrednosti toplotne provodnosti po formuli:

$$K = \alpha \rho_c c_p, \quad (8.4)$$

gde je α toplotna difuzivnost, ρ_c gustina kompozita i c_p specifični toplotni kapacitet kompozita.

8.9. Dielektrična spektroskopija

Dielektrična spektroskopija svih uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita urađena je u Laboratoriji za fiziku kondenzovanog stanja i fiziku materijala na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, korišćenjem sistema prikazanog na slici 28. Merenja dielektričnih osobina vršena su upotrebom dva RLC mosta u frekvencijskom opsegu od 24 Hz do 75 kHz (Hameg 8118, Rohde & Schwarz, Namačka) i od 75 kHz do 30 MHz (Agilent 4285A, Agilent Technologies, SAD). Prilikom analize svih uzoraka korišćen je napon 1 V, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi. Direktno su mereni konduktansa (G_m) i susceptansa (B_m) u paralelnom kapacitivnom modu merenja.



Slika 28. Šema sistema za dielektričnu spektroskopiju

Sistem za dielektričnu spektroskopiju (Slika 28) sastoji se od sledećih elemenata:

- 1) gornja pokretna elektroda od nerđajućeg čelika,
- 2) donja nepokretna elektroda od legure srebra,
- 3) postolje sa kondenzatorskom ćelijom,
- 4) turbomolekularna pumpa (Pfeiffer Vacuum Turbocube pumping station- Duo 5) sa meračem pritiska (Pfeiffer PKR 251)
- 5) RLC most Hameg 8118 frekvenzijskog opsega od 20 Hz do 200 kHz,
- 6) RLC most Agilent 4285A frekvenzijskog opsega od 75 kHz do 30 MHz,
- 7) računar sa programom za kontrolu merenja i akviziciju merenih podataka.

U prostor između gornje i donje elektrode, koje imaju oblik diska (prečnika 13 mm) smešteni su uzorci LDPE/NaA zeolita istog prečnika i debljine 1 mm. Gornja elektroda spojena je sa osovinom (koja je električno izolovana od ostatka kondenzatorske ćelije teflonskom pločicom) oko koje je postavljen regulator rastojanja između elektroda. Regulator treba da obezbedi da, pri merenju bazne linije i uzorka, rastojanje između elektroda bude nepromenjeno. Donja elektroda je nepokretna i takođe električno izolovana teflonskom pločicom od ostatka kondenzatorske ćelije. Gornja elektroda spojena je sa RLC mostovima preko konektora visokog potencijala (H_{pot}) i visoko strujnog konektora (H_{cur}), dok sa druge strane donja elektroda vezu sa RLC mostovima ostvaruje preko konektora niskog potencijala (L_{pot}) i nisko strujnog konektora (L_{cur}).

Kada se uzorak postavi u kondenzatorsku ćeliju zatvara se vakuumska komora i pristupa se vakuumiranju. Na vrhu vakuumske komore nalazi se merač pritiska, koji je povezan sa turbomolekularnom pumpom. Po dostizanju željenog vakuuma u sistemu, aktivira se program (napravljen u *VEE* programskom jeziku) koji dalje vrši kontrolu i akviziciju podataka sa mernih RLC mostova.

Merni RLC mostovi mogu da rade u dva režima merenja: rednom i paralelnom. Za merenja koja su vršena u ovoj tezi korišćen je paralelni režim merenja, kod koga su reaktivni i termogeni otpor paralelno vezani. Kako su u ovom režimu merenja direktno mereni konduktansa (G_m) i susceptansa (B_m), potrebno je izvršiti korekcije oba ova parametra. Korekcije parametara izvršene su merenjem bazne linije za svaki od merenih uzoraka pod istim uslovima merenja bez prisustva uzorka u mernoj kondenzatorskoj ćeliji. Isti uslovi merenja baznih linija podrazumevaju da su merenja vršena na istim frekvencijama, sa istim usrednjavanjem, pod istim pritiskom, i sa istim razmakom između elektroda kao pri merenju dielektričnih osobina uzoraka. Na ovaj način dobijene su vrednosti konduktanse (G_b) i susceptanse (B_b) baznih linija koje su korišćene za izračunavanje konduktanse (G) i susceptanse (B) uzorka na sledeći način :

$$G = G_m - G_b, \quad (8.5a)$$

$$B = B_m - B_b + B_c, \quad (8.5b)$$

$$B_c = 2\pi fC_c, \quad (8.5c)$$

$$B_c = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}, \quad (8.5d)$$

$$B = B_m - B_0 + 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d}, \quad (8.5e)$$

gde je f merna frekvencija, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m dielektrična konstanta vakuuma, $\varepsilon_r \approx 1$ dielektrična konstanta vazduha, S površina elektroda u kondenzatorskoj ćeliji i d njihovo međusobno rastojanje. Pored G i B uzorka mogu se izračunati i drugi dielektrični parametri na sledeći način:

$$\varepsilon' = Cd / (\varepsilon_0 S), \quad (8.6a)$$

$$\tan \delta = \frac{G}{B}, \quad (8.6b)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta, \quad (8.6c)$$

$$Y = \sqrt{G^2 + B^2}, \quad (8.6d)$$

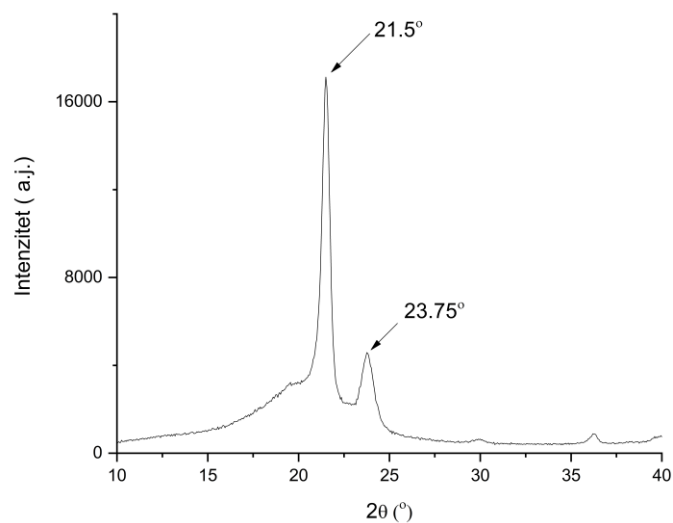
gde je ε' realan deo dielektrične propustljivosti, ε'' imaginatni deo dielektrične propustljivosti, $\tan \delta$ tangens dielektričnih gubitaka i Y moduo admitanse.

9. Rezultati i diskusija

Prilikom pripreme kompozitnih uzoraka neki od bitnih podataka o kompozitu koje treba odrediti da ne bi došlo do pogrešnih zaključaka pri analizi rezultata merenja su: maseni udeo punioca u kompozitu, stepen disperzija i distribucija punioca u kompozitnom uzorku. Naime, prilikom dodavanja punioca u rastopljenu polimernu matricu, koja se nalazi u plastografu, događa se da predviđena količina punioca ne dospe u polimernu matricu, tako što deo materijala ostane na ivicama plastografa ili na ivicama posude za sipanje, ili da punilac ne bude ravnomerno raspoređen u polimernoj matrici. Ovakvi problemi prilikom pravljenja kompozita mogu dovesti do pogrešne interpretacije rezultata merenja. U literaturi se mogu pronaći mnoge različite metode za određivanje masenog udela stepena disperzije punioca u kompozitu [67-76]. U cilju određivanja masenog udela i stepena disperzije punioca u polimernoj matrici razvijena je metoda pomoću XRD i FTIR tehnike na primeru LDPE/NaA kompozita.

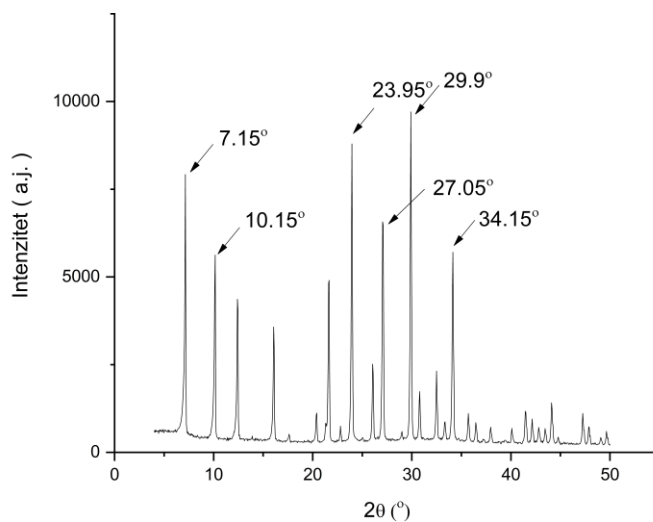
9.1. Određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu primenom XRD metode

Na slici 29 prikazan je difraktogram čistog LDPE-a koji je korišćen kao polimerna matrica u kompozitu. Sa difraktograma na slici 29 jasno se uočavaju dva difrakciona pika na $2\theta = 21,5^\circ$ i $23,75^\circ$, koji potiču od refleksija kristalografskih ravni sa *Miller*-ovim indeksima (110) i (200) (JSDPS kartica 11-0834). Sa grafika se takođe jasno uočava da je LDPE u semikristalnom stanju. Izračunati stepen kristaliničnosti je 38%.



Slika 29. Difraktogram čistog LDPE

Na slici 30 prikazan je difraktogram NaA zeolita. Sa difraktograma se uočava veliki broj jasno definisanih pikova, koji odgovaraju NaA zeolitu u kristalnom obliku. Šest najizraženijih pikova na $2\theta = 7,15^\circ$, $10,15^\circ$, $23,95^\circ$, $27,05^\circ$, $29,9^\circ$ i $34,15^\circ$ (JSPDS kartica 71-1557), odgovaraju refleksijama sa kristalografskih ravni sa *Miller*-ovim indeksima (100), (110), (311), (321), (410) i (332), respektivno.



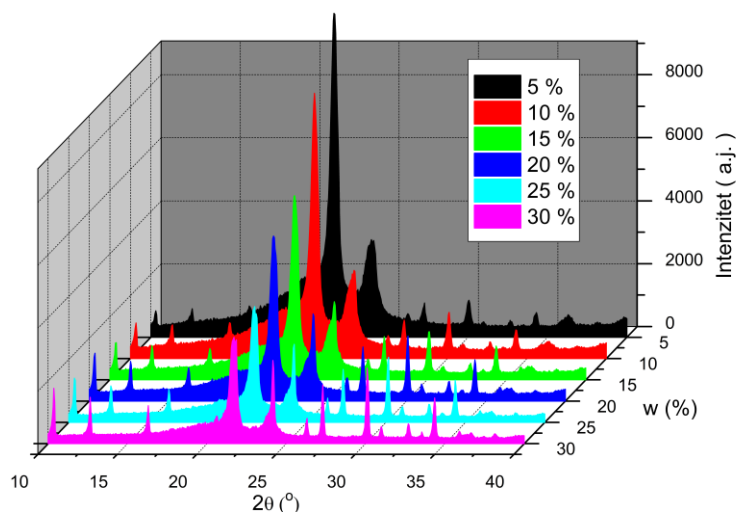
Slika 30. Difraktogram čistog NaA zeolita

Za izračunavanje srednje veličine domena kristalita LDPE-a i NaA zeolita korišćena je *Scherrer*-ova jednačina [77] i rezultati su predstavljeni u tabeli 1. Može se uočiti da je vrednost srednje veličine domena kristalita NaA zeolita značajno veća od vrednosti za LDPE. Ovakva razlika u veličini srednjih domena kristalita može dovesti do problema prilikom pravljenja samih kompozitnih uzoraka.

Tabela 1. Veličina srednjih domena kristalita LDPE-a i NaA zeolita

Materijal	r_{khl} [nm]
LDPE	1,62
NaA	98,6

Radi određivanje masenog udela zeolita u polimernoj matrici snimljeni su XRD difraktogrami praškastih kalibracionih smeša LDPE-a i NaA zeolita sa različitim masenim udelom zeolita u smeši (slika 31).



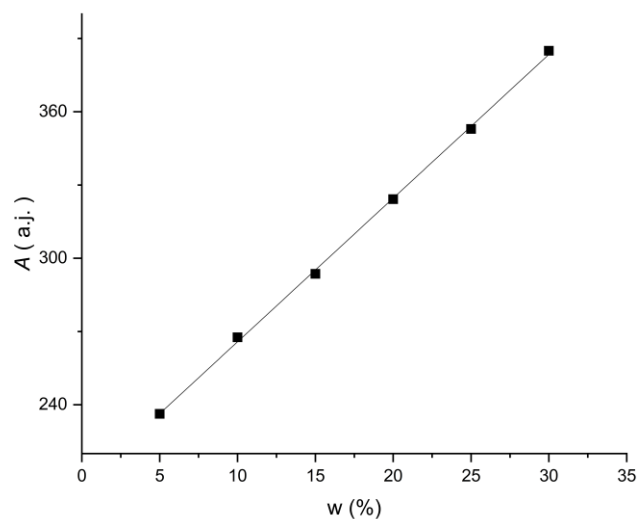
Slika 31. XRD difraktogram praškastih kalibracionih smeša LDPE-a i NaA zeolita

Na slici 31 XRD difraktograma praškastih kalibracionih smeša LDPE-a i NaA zeolita jasno se uočavaju pikovi LDPE-a ($2\theta = 21,5^\circ$ i $23,75^\circ$) i NaA zeolita ($2\theta = 10,15^\circ$, $27,05^\circ$, $29,9^\circ$ i $34,15^\circ$). Prilikom razvijanja i primene ove metode analizirani su samo pikovi NaA zeolita koji su jasno razdvojeni od njima bliskih pikova LDPE-a. Iz tog razloga pik zeolita ($2\theta = 23,95^\circ$) nije uzet u razmatranje u ovoj metodi jer se nalazi u blizini pika LDPE-a na $2\theta = 23,75^\circ$. Sa slike 30 jasno se može uočiti da maksimalne vrednosti XRD signala koji odgovaraju zeolitu rastu sa porastom masenog udela zeolita u kalibracionoj smeši dok, sa druge strane, ove vrednosti za LDPE opadaju. Promene površina pikova zeolita (A) kao i odgovarajuće promene širine na poluvisini ($v_{1/2}$) sa porastom masenog udela zeolita u kalibracionim smešama predstavljene su u tabeli 2.

Tabela 2. Povšina i širina na poluvisini pikova zeolita u praškastim kalibracionim smešama

	$2\theta=10.15^\circ$		$2\theta=27.05^\circ$		$2\theta=29.9^\circ$		$2\theta=34.15^\circ$	
w (%)	A (a.j.)	$v_{1/2}$ (rad)	A (a.j.)	$v_{1/2}$ (rad)	A (a.j.)	$v_{1/2}$ (rad)	A (a.j.)	$v_{1/2}$ (rad)
5	70,1	0,00148	129,5	0,00204	215,6	0,00243	117,9	0,00234
10	124,3	0,00145	203,7	0,00204	267,6	0,00219	153,2	0,00216
15	140,1	0,00144	222,7	0,00188	293,6	0,00203	178,8	0,00195
20	176,7	0,00142	241,6	0,00182	322,7	0,00182	199,3	0,00188
25	192,3	0,00141	247,5	0,00162	341,1	0,00168	220,3	0,00178
30	209,1	0,00140	275,9	0,00160	385,7	0,00163	236,2	0,00173

Iz tabele 2 može se uočiti da površina pikova zeolita raste sa povećanjem masenog udela zeolita u kalibracionoj smeši, sa druge strane, širina na poluvisini blago opada. Iz ove činjenice dalje se može zaključiti da je zeolit dobro dispergovan u kalibracionoj smeši. Kako je promena površine pika zeolita na $2\theta = 29,9^\circ$ najizraženija, ovaj pik je uzet za analitički pik, tj. pomoću njega biće određen maseni udeo zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu [78]. Zavisnost površine analitičkog pika od masenog udela zeolita u kalibracionoj smeši prikazana je na slici 32.



Slika 32. Zavisnost površine analitičkog pika od masenog udela zeolita u kalibracionoj smeši

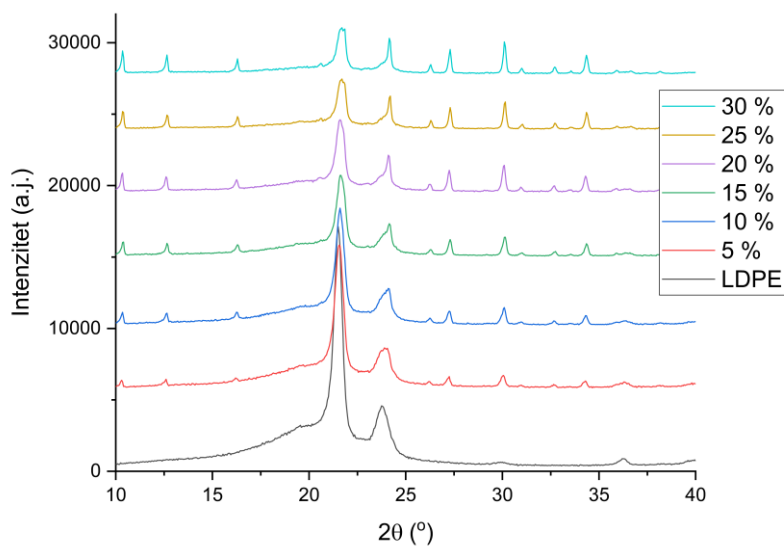
Sa slike 32 može se uočiti da je zavisnost površine analitičkog difrakcionog pika od masenog udela zeolita u praškastoj kalibracionoj smeši linearna, sa visokim stepenom korelacije ($R=0,9987$):

$$A = 206,92 + 5,89w_{\text{XRD}} \quad (9.1)$$

Korišćenjem jednačine (9.1) može se dobiti jednačina za izračunavanje masenog udela zeolita u LDPE/NaA kompozitu:

$$w_{\text{XRD}} = (A + 206,92) / 5,89 \quad (9.2)$$

Na slici 33 prikazan je difraktogram LDPE/NaA zeolit kompozita uzoraka uzetih iz centralnih delova kompozitnih ploča sa određenim masenim udelom zeolita.



Slika 33. XRD difraktogrami LDPE/NaA zeolit kompozita

Na slici 33 može se uočiti da maksimalne vrednosti XRD signala koji odgovaraju zeolitu rastu sa porastom masenog udela zeolita u LDPE/NaA kompozitu, dok sa druge strane ove vrednosti za LDPE opadaju. Takođe, može se uočiti da se pikovi i zeolita i LDPE-a pomeraju blago ka višim vrednostima 2θ . Ovo blago pomeranje pikova ukazuje da su se čestice zeolita ugradile u amorfnu fazu LDPE-a [79]. Sa druge strane, ne uočava se prisustvo novih pikova, kao ni značajno pomeranja, kako pikova LDPE-a, tako i pikova zeolita. Ove činjenice ukazuju da ne dolazi do interakcije između LDPE-a, i zeolita koja bi dovela do distorzije kristalne rešetke zeolita. Maseni udeo zeolita iz centralnog dela LDPE/NaA kompozitnih ploča izračunat je po formuli (9.2), a rezultati su prikazani u tabeli 3, gde je $w_{o,i}$ projektovani (“željeni”) maseni udeo koji je predviđen da bude u kompozitnom materijalu, a w_t izračunati maseni udeo zeolita u centralnom delu kompozitne ploče.

Tabela 3. Izračunate vrednosti masenog udela zeolita u centralnom delu kompozitne ploče

$w_{0,i}$ (%)	w_t (%)	odstupanje od projektovane vrednosti (%)
5	4,92	0,08
10	9,9	0,2
15	14,7	0,4
20	19,6	0,4
25	24,8	0,3
30	29,6	0,4

Izračunate vrednosti masenog udela zeolita, uzoraka uzetih iz centralnog dela kompozitne ploče, pokazuju manje vrednosti w_t od $w_{0,i}$ za sve vrednosti $w_{0,i}$. Sa druge strane, odstupanja nisu velika. Razlog manjih vrednosti w_t od $w_{0,i}$ za sve $w_{0,i}$ može da bude taj što prilikom pravljenja kompozitnih ploča sva predviđena količina zeolita nije dospela u polimernu matricu (deo mase zeolita je ostao na zidovima posude iz koje je sipano ili na zidovima plastografa).

Ako su čestice zeolita homogeno raspoređene u matrici LDPE-a, maseni udeo zeolita na različitim lokacijama na kompozitnoj ploči trebalo bi da bude isti. U suprotnom, ukoliko zeolit nije homogeno raspoređen u kompozitu, vrednosti masenog udela zeolita na različitim mestima na kompozitnoj ploči trebalo bi da pokazuju odstupanja [78]. U skladu sa tim, definiše se stepen disperzije (DD_i) zeolita u matrici LDPE-a kao:

$$DD_i = \overline{w}_i / w_{0,i}, \quad (9.3)$$

gde je \overline{w}_i srednja vrednost masenog udela zeolita sa različitih lokacija na kompozitnoj ploči.

Za određivanje stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA kompozitu uzeti su uzorci sa pet nasumično odabranih mesta na kompozitnoj ploči. Korišćenjem formule (9.3) izračunate su vrednosti za maseni udeo zeolita u kompozitnoj ploči sa $w_{0,i} = 20\%$, a rezultati su predstavljeni u tabeli 4.

Tabela 4. Izračunate vrednosti masenog udela zeolita sa pet mesta na kompozitnoj ploči za projektovanu vrednost masenog udela zeolita 20%

Br. uzorka	w (%)	Odstupanje od projektovane vrednosti (%)
1	19,75	0,25
2	19,51	0,49
3	19,87	0,13
4	19,33	0,67
5	19,12	0,88

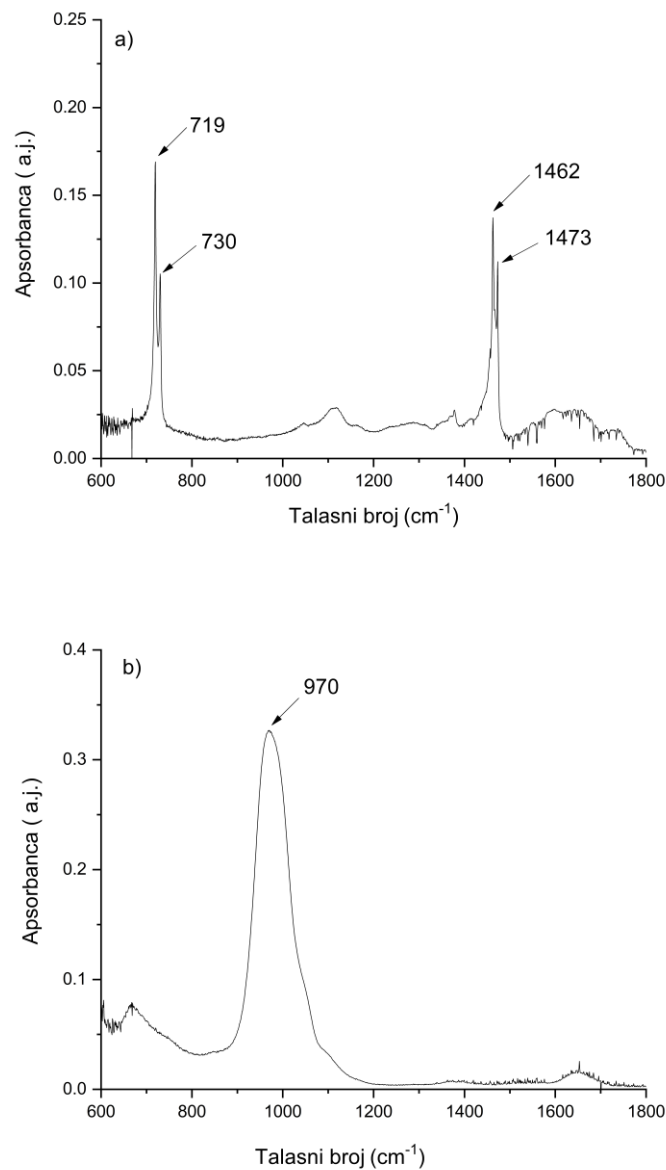
Iz tabele 4 jasno se uočava da je vrednost w_t niža od vrednosti $w_{0,i}$ na svih pet mesta u kompozitnoj ploči, kao i da vrednosti ne odstupaju značajno jedna od druge. Vrednosti stepena disperzije i srednje vrednosti masenog udela zeolita, sa pet različitih lokacija sa LDPE/NaA kompozitnih ploča, sa različitim vrednostima $w_{0,i}$ prikazane su u tabeli 5. Iz tabele 5 može se uočiti da je vrednost stepena disperzije zeolita u opsegu od 96,4 % do 98,7 %. Iz svega navedenog može se zaključiti da je zeolit dobro dispergovan u polimernoj matrici.

Tabela 5. Izračunate vrednosti stepena disperzije LDPE/NaA zeolit kompozita

$w_{0,j}$ (%)	$\overline{w_{1,j}}$ (%)	DD (%)
5	4,82	96,4
10	9,74	97,4
15	14,69	97,9
20	19,74	98,7
25	24,58	98,3
30	29,34	97,8

9.2. Određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu primenom FTIR metode

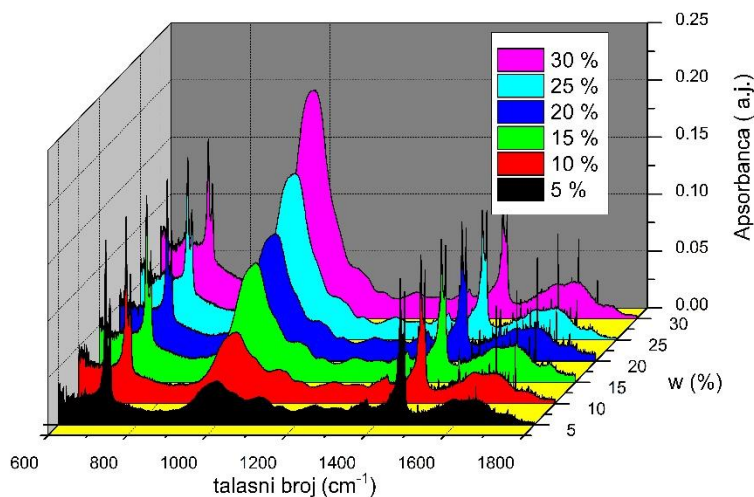
Na slici 34 a,b prikazani su FTIR spektri LDPE-a i NaA zeolita, respektivno.



Slika 34 . FTIR spektri LDPE-a (a) i NaA zeolita (b)

Na FTIR spektru LDPE-a mogu se uočiti četiri oštre apsorpcione trake (719 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1473 cm^{-1}), sa druge strane na FTIR spektru NaA zeolita izdvaja se široka apsorpciona traka (970 cm^{-1}).

U cilju određivanja masenog udela zeolita u polimernoj matrici snimljeni su FTIR spektri praškastih kalibracionih smeša LDPE-a i NaA zeolita sa različitim masenim udelom zeolita u smeši (slika 35).



Slika 35. FTIR spektar praškastih kalibracionih smeša LDPE/NaA zeolita

Na slici 35 može se uočiti da vibraciona apsorpciona traka zeolita raste sa porastom masenog udela zeolita u praškastoj kalibracionoj smeši. U cilju određivanja kalibracione krive praškastih kalibracionih smeša, izračunate su površine apsorpcionih traka, kao i širine na poluvisini ($\nu_{1/2}$). Rezultati su predstavljeni u tabeli 6.

Tabela 6. Izračunate vrednosti površine apsorpcione trake zeolita i širine na poluvisini

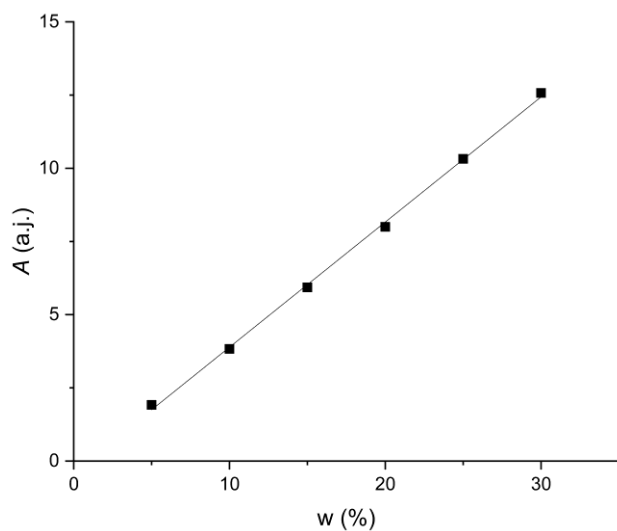
w (%)	A (a.j.)	$\nu_{1/2}$ (cm ⁻¹)
5	1,92	101,08
10	3,83	89,523
15	5,93	89,440
20	8,00	89,223
25	10,32	89,067
30	12,57	87,468

Može se uočiti da sa porastom masenog udela zeolita u praškastoj kalibracionoj smeši dolazi do linearnog rasta površine apsorpcione trake zeolita, dok vrednosti širine na poluvisini opadaju. Linearna zavisnost površine apsorpcione trake zeolita od masenog udela zeolita prikazana je na slici 36. Linearna zavisnost apsorpcione trake zeolita od masenog udela zeolita u praškastoj kalibracionoj smeši može se opisati formulom:

$$A = -0,36 + 0,426w_{\text{FTIR}} \quad (9.4)$$

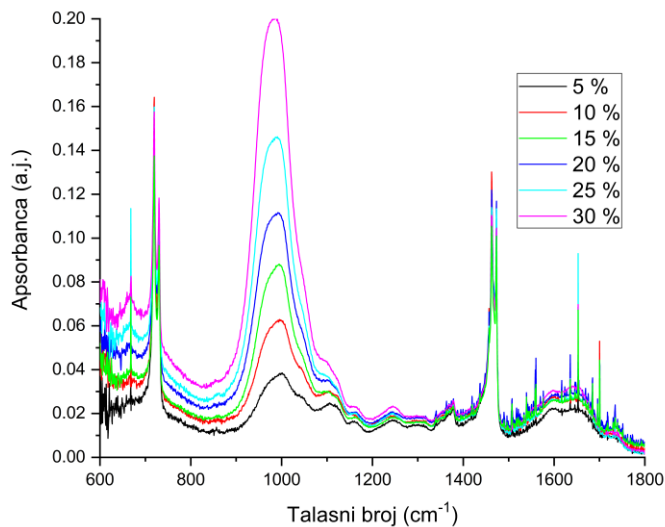
Pomoću ove formule je određen maseni udeo zeolita u LDPE/NaA zeolit kompozitu:

$$w_{\text{FTIR}} = (A + 0,36) / 0,426 \quad (9.5)$$



Slika 36. Linearna zavisnost apsorpcione trake zeolita od masenog udela zeolita u praškastoj kalibracionoj smeši

Na slici 37 prikazani su FTIR spektri LDPE/NaA zeolit kompozita sa masenim udelom zeolita u kompozitu od 5 % do 30 % uzoraka uzetih iz centralnog dela kompozitne ploče.



Slika 37. FTIR spektri LDPE/NaA zeolit kompozita

Na slici 37 može se uočiti da apsorpciona traka zeolita raste sa porastom masenog udela zeolita u LDPE/NaA kompozitu. Pomeranje apsorpcionih traka zeolita, kao ni LDPE-a nije uočeno. Takođe, ne uočava se ni prisustvo novih apsorpcionih traka, tj. apsorpcionih traka koje nisu uočene kod čistog zeolita ili LDPE-a. Ova činjenica ukazuje da ne dolazi do formiranja hemijskih veza između zeolita i LDPE-a [80]. Maseni udeo zeolita iz centralnog dela LDPE/NaA kompozitnih ploča izračunat je po formuli (9.5) i rezultati su prikazani u tabeli 7, gde je $w_{0,i}$ projektovani maseni udeo koji je predviđen da bude u kompozitnom materijalu, a w_t izračunati maseni udeo zeolita u centralnom delu kompozitne ploče [78] .

Tabela 7. Izračunate vrednosti masenog udela zeolita

$w_{0,i}$ (%)	w_t (%)	odstupanje od projektovane vrednosti (%)
5	4,9	0,2
10	9,8	0,3
15	14,6	0,4
20	19,7	0,4
25	24,6	0,4
30	29,4	0,7

Izračunate vrednosti masenog udela zeolita u kompozitu, uzetih iz centralnog dela kompozitne ploče, manje su od projektovanih, ali odstupanje izračunatih vrednosti od projektovanih nije veliko. Razlog nešto manjih vrednosti izračunatih masenih udela zeolita od projektovanih je posledica razlike u masi između mase zeolita koja je predviđena da bude u kompozitu i one koje je dospela u sam kompozit (deo mase zeolita ostaje na zidovima posude za sipanje kao i na zidovima plastografa).

Za određivanje stepena disperzije zeolita uzeti su uzorci sa pet nasumično odabranih mesta na kompozitnoj ploči (za svaki projektovani maseni udeo zeolita). Izračunati su maseni udeli zeolita, a kao primer u tabeli 8 predstavljeni su rezultati za $w_{0,i}=25\%$.

Tabela 8. Izračunate vrednosti masenog udela zeolita sa pet nasumično odabranih mesta na kompozitnoj ploči za projektovanu vrednost masenog udela zeolita 25%

Br. uzorka	w_t (%)	Odstupanje od projektovane vrednosti (%)
1	24,40	0,60
2	24,59	0,41
3	24,75	0,25
4	24,82	0,18
5	24,34	0,66

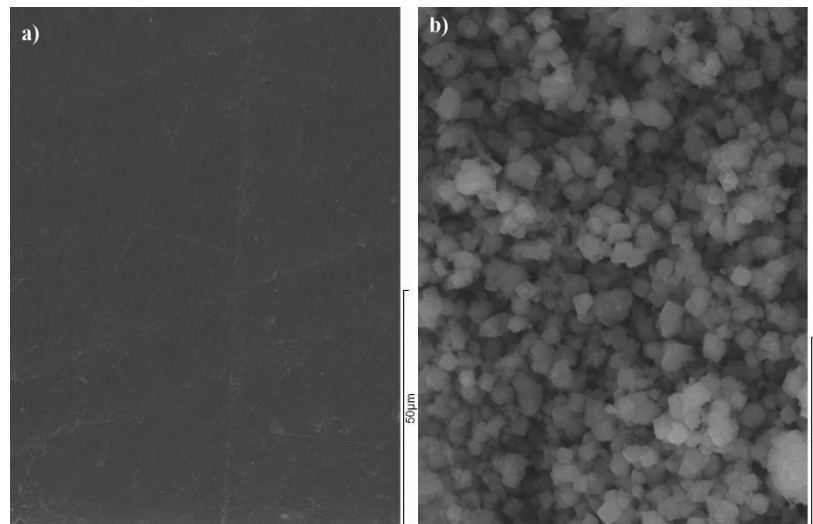
Iz tabele 8 se može uočiti da je vrednost w_t niža od projektovane vrednosti masenog udela zeolita na svih pet mesta u kompozitnoj ploči kao i da vrednosti ne odstupaju značajno jedna od druge. Vrednosti stepena disperzije i srednje vrednosti masenog udela zeolita sa pet različitih mesta LDPE/NaA zeolit kompozitnih ploča sa različitim vrednostima $w_{0,i}$ prikazane su u tabeli 9. Iz tabele 9 može se uočiti da se vrednost stepena disperzije zeolita nalazi u opsegu od 97,4 % do 99,4 %. Iz svega navedenog, može se zaključiti da je disperzija zeolita u polimernoj matrici veoma dobra.

Tabela 9. Izračunate vrednosti stepena disperzije u LDPE/NaA zeolit kompozitu

$w_{0,j}$ (%)	$\overline{w_{1,j}}$ (%)	<i>DD</i> (%)
5	4,87	97,4
10	9,83	98,3
15	14,72	98,1
20	19,51	97,5
25	24,86	99,4
30	29,57	98,6

9.3. Morfološka karakterizacija LDPE/NaA zeolit kompozita SEM-om

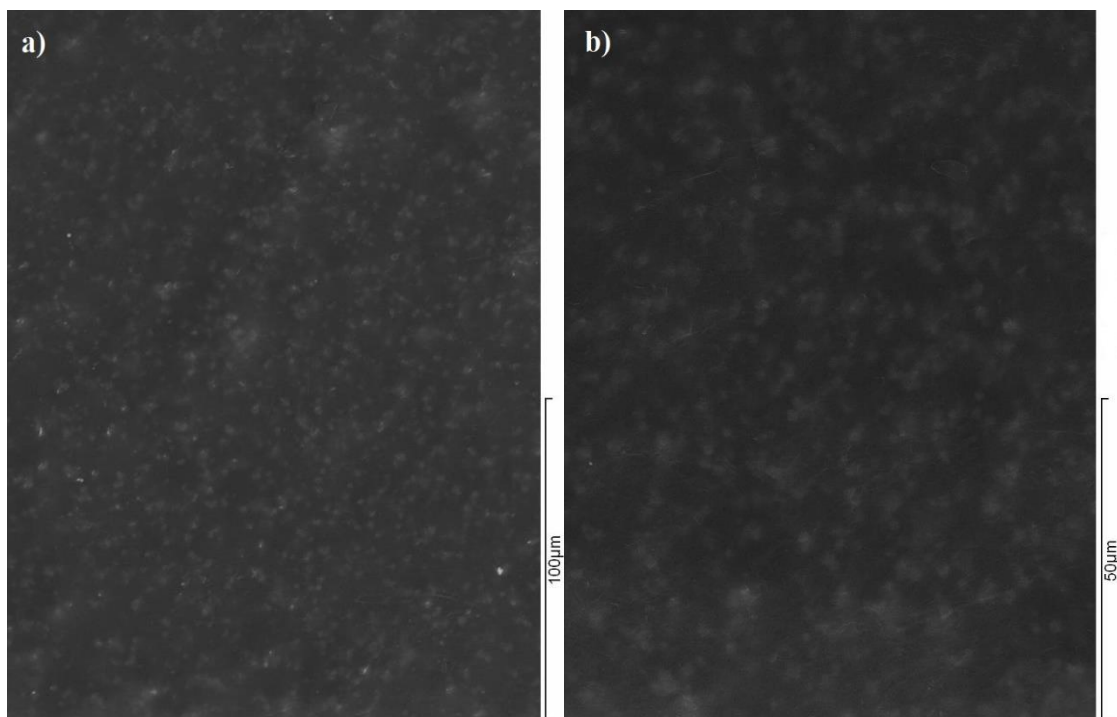
Morfološka karakterizacija LDPE-a, NaA zeolita i LDPE/NaA zeolit kompozita urađena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). SEM karakterizacija ovih materijala urađena je kako bi se dobila informacija, o strukturi čistog LDPE-a i NaA zeolita, kao i o disperziji čestica NaA zeolita unutar LDPE/NaA zeolit kompozita. Na slici 38 a prikazan je SEM mikrografski snimak čistog LDPE-a, dok je na slici 38 b prikazan mikrografski snimak praškastog NaA zeolita.



Slika 38. Mikrografski snimak LDPE (a) i praškastog zeolita (b)

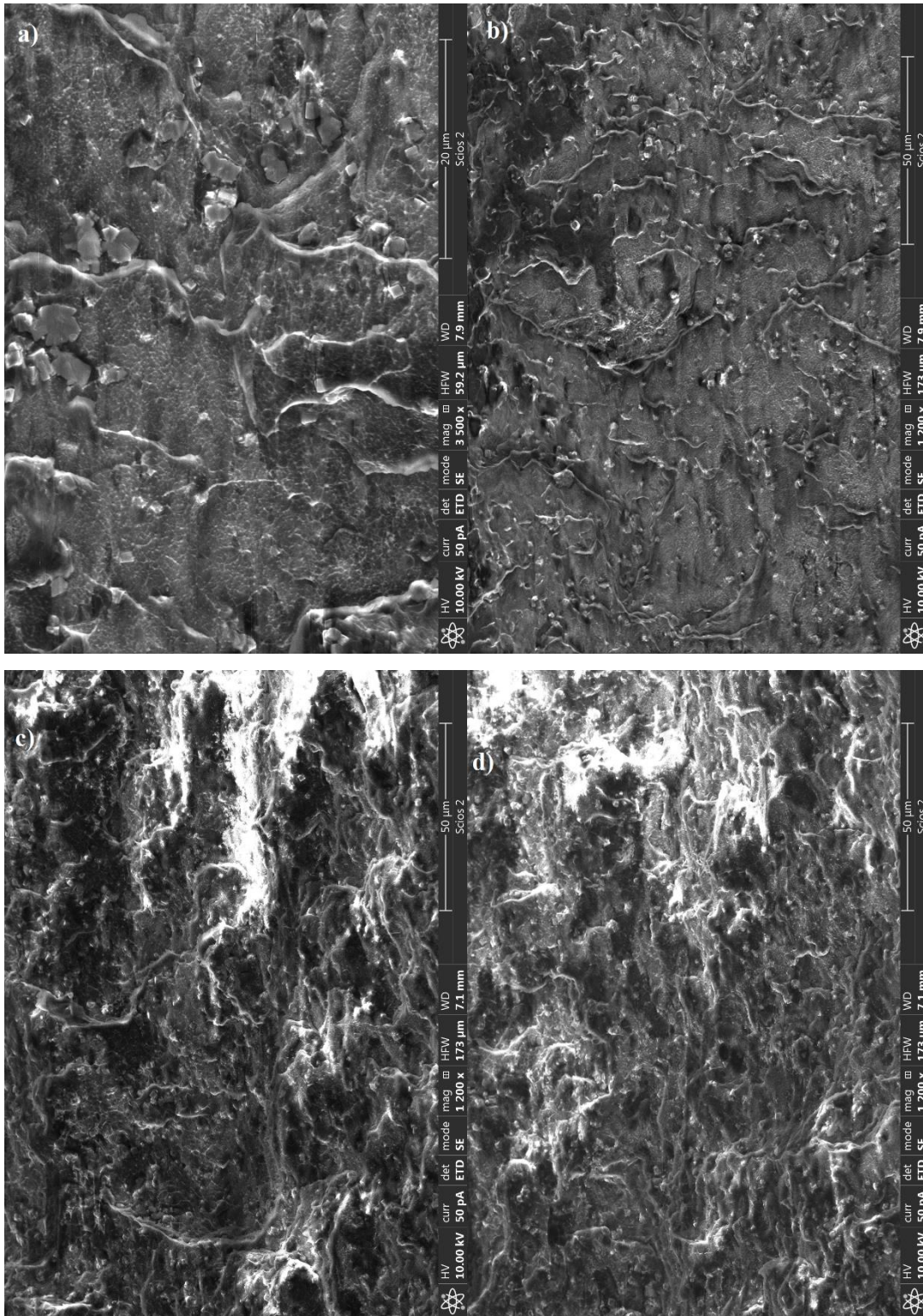
Na slici 38 a vidi se da je površina ploče LDPE-a glatka i homogena. Tragovi koji se mogu uočiti na njoj su posledica pravljenja ploče. Naime prilikom skidanja teflonske folije (prilikom postupka kalupljenja pločice) može doći do nastajanja ovakvih nepravilnosti koje ne narušavaju u većoj meri “glatkoću” površine. Na slici 38 b može se videti da su čestice praha NaA zeolita kubnog oblika i da su jasno razdvojene jedna od druge.

Na slici 39 a i b prikazani su mikrografski snimci LDPE/NaA zeolit kompozita sa masenim udelom zeolit od 20 % i 30 %, respektivno. Može se uočiti da je površina uzoraka glatka i da je zeolit homogeno dispergovan u posmatranim uzorcima.



Slika 39. Mikrografski snimci LDPE/NaA zeolit kompozita sa 20 % (a) i 30 % (b) masenog udela zeolita

Na slici 40 prikazani su poprečni presezi LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim masenim udelima zeolita u kompozitu. Sa slike 40 može se videti da je zeolit homogeno raspoređen unutar polimerne matrice i da nema aglomeracije zeolita. Analizom slika prikazanih u ovom poglavlju može se zaključiti da je zeolit homogeno dispergovan u celoj zapremini polietilena i da ne dolazi do aglomeracije čestica zeolita.



Slika 40. Poprečni presek uzorka LDPE/NaA zeolit kompozita sa 5% (a) 15% (b) 25% (c) i 30% (d) masenog udela zeolita u kompozitu

9.4. Određivanje gustine LDPE/NaA zeolit kompozita

Piknometarska metoda je korišćena za određivanje gustine LDPE/NaA zeolit kompozita i rezultati su predstavljeni u tabeli 11. Može se zaključiti da gustina kompozita linearno raste sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu. Porast gustine kompozita sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu je posledica veće gustine zeolita od gustine LDPE-a. Izmerene vrednosti za gustine LDPE-a i NaA zeolita dobijene su u skladu sa literaturnim vrednostima.

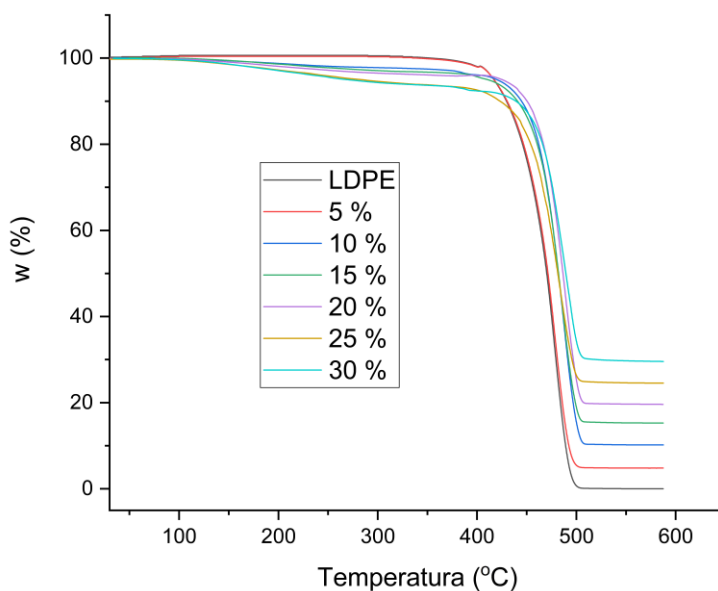
Tabela 11. Izmerene vrednosti gustine LDPE/NaA zeolit kompozita

w (wt%)	ρ (kg/m ³)
0	922,14
5	940,50
10	959,76
15	979,82
20	1000,74
25	1022,57
30	1045,38

9.5. Termogravimetrijska analiza toplotnih osobina LDPE/NaA zeolit kompozita

Termogravimetrijska analiza (TGA) LDPE/NaA zeolit kompozita urađena je radi potvrde rezultata dobijenih korišćenjem XRD i FTIR metoda za određivanje masenog udela zeolita u kompozitu. Naime, termogravimetrijska metoda, pored ostaloga, služi i za određivanje masenog udela punioca u polimernoj matrici i kao takva može da da potvrdu rezultata dobijenih XRD i FTIR metodom. Na slici 41 prikazane su TGA krive LDPE-a i LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim masenim udelima zeolita u kompozitu. Može se uočiti da degradacija LDPE-a počinje na nešto višim temperaturama od 500°C, za razliku od NaA zeolita koji je, prema literaturnim

podacima, stabilan i na znatno višim temperaturama [81]. Sa slike 41 koja prikazuje gubitak mase kompozita u zavisnosti od temperature, može se zaključiti da maseni udeo zeolita u kompozitu odgovara projektovanom masenom udelu zeolita prilikom pravljenja kompozita i da su rezultati u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD i FTIR metodama.



Slika 41. TGA krive LDPE/NaA zeolit kompozita

9.6. Određivanje specifičnog toplotnog kapaciteta i temperature topljenja LDPE/NaA zeolit kompozita

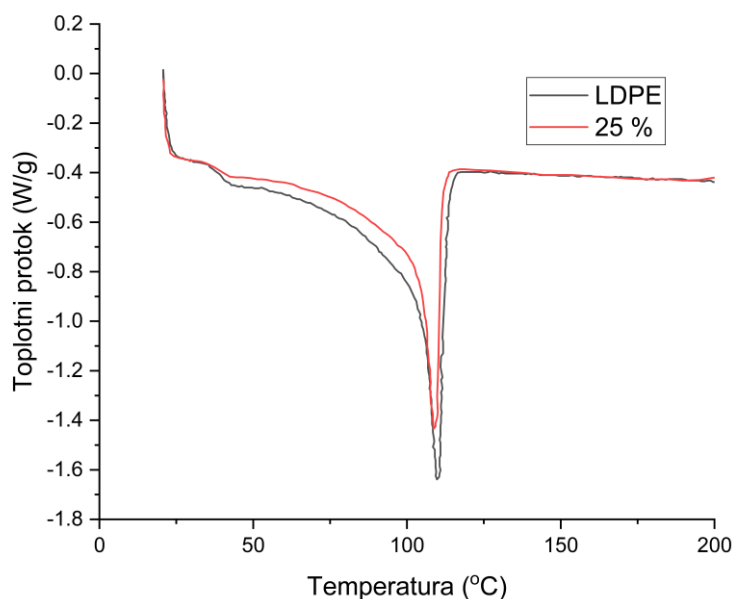
Metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) snimljeni su uzorci LDPE/NaA zeolit kompozita u cilju određivanja specifičnog toplotnog kapaciteta i temperature topljenja kompozita. Rezultati su predstavljeni u tabeli 12.

Tabela 12. Izmerene vrednosti temperature topljenja i specifičnog toplotnog kapaciteta LDPE/NaA zeolit kompozita

w (wt%)	T_m (°C)	c_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
0	109,75	2112
5	109,09	2084
10	108,94	2056
15	108,77	2025
20	108,62	1993
25	108,50	1958
30	108,19	1922

Specifični toplotni kapacitet kompozita zavisi od specifičnog toplotnog kapaciteta konstituenata. Vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta LDPE/NaA zeolit kompozita opadaju sa povećanjem masenog udela zeolita u kompozitu. Ovakvo opadanje vrednosti specifičnog toplotnog kapaciteta kompozita je posledica činjenice da je vrednost specifičnog toplotnog kapaciteta zeolita (915 J kg/K) niža od vrednosti LDPE-a (2112 J kg/K). Izmerena vrednost specifičnog toplotnog kapaciteta LDPE-a je u skladu sa literaturnim podacima [82,83].

Dodavanje zeolita u polimernu matricu ne utiče značajno na promenu temperatura topljenje LDPE/NaA zeolit kompozita. Naime, temperatura topljenja blago opada sa povećanjem masenog udela zeolita u kompozitu. Drugim rečima, sa povećanjem masenog udela zeolita pik DSC krive, koji odgovara temperaturi topljenja, pomera se ka nižim temperaturama. Za ilustraciju ove tvrdnje, na slici 42 prikazana je DSC kriva LDPE-a i LDPE/NaA kompozita sa 25 % masenog udela zeolita, na kojoj se može uočiti pomeranje pika DSC krive ka nižim temperaturama. Ovakvo pomeranje temperature topljenja kompozita može biti posledica većeg stepena kristaliničnosti čestica zeolita od LDPE-a, što može dovesti do ugradnje čestica zeolita u međulamelarni prostor u polimernoj matrici. Drugim rečima, razlog blagog opadanja temperature topljenje kompozita može biti posledica promene dimenzija lamela u polimernoj matrici [84].

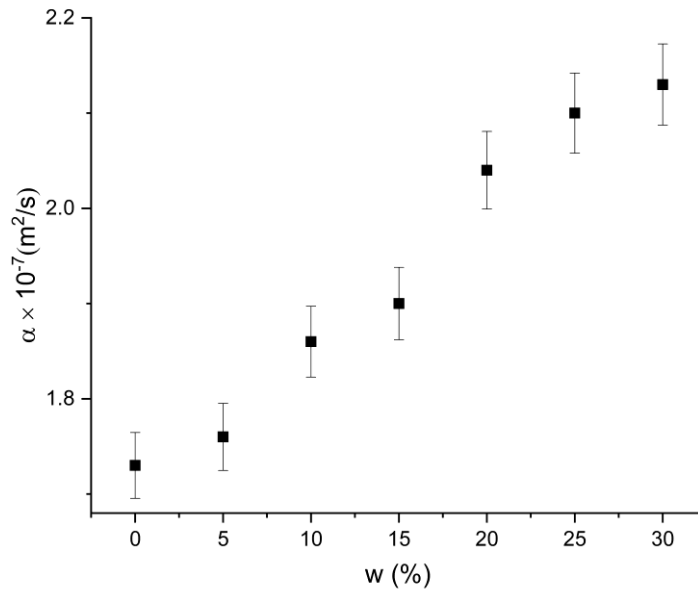


Slika 42. DSC krive LDPE-a i LDPE/NaA zeolit kompozita sa 25 % masnog udela zeolita

9.7. Određivanje toplotne difuzivnosti LDPE/NaA zeolit kompozita

U cilju određivanja toplotne difuzivnosti LDPE/NaA zeolit kompozita uzorci kompozita sa masenim udelom zeolita od 5 % do 30 % snimani su lasersko impulsnom metodom. Zavisnost toplotne difuzivnosti (α) kompozita od masenog udela zeolita prikazana je na slici 43. Na slici 43 može se uočiti sigmoidalni porast toplotne difuzivnosti kompozita sa porastom masenog udela zeolita. Takođe, mogu se uočiti i tri oblasti sa različitim nagibom, u zavisnosti od masenog udela zeolita u kompozitu. Prva oblast se nalazi u opsegu masenog udela zeolita od 0 % do 15%. U ovoj oblasti dolazi do neznatnog porasta vrednosti toplotne provodnosti kompozita. Dalji porast masenog udela zeolita u opsegu od 15 % do 20 %, koji predstavlja drugu oblast, dovodi do naglog porasta vrednosti toplotne provodnosti kompozita. Daljim povećanjem masenog udela zeolita, u opsegu od 20 % do 30 %, dolazi do blagog porasta vrednosti toplotne provodnosti kompozita, što predstavlja treću oblast.

Takođe, laserskom impulsnom metodom izmerena je i vrednost toplotne difuzivnosti čistog LDPE-a ($1,65 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$). Dobijena vrednost je u skladu sa vrednostima koje se mogu naći u literaturi [85]. Izmerena je i vrednost toplotne difuzivnosti NaA zeolita ($5,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$), međutim u dostupnoj literaturi nisu pronađene vrednosti toplotne difuzivnosti ovog tipa zeolita sa kojima bi moglo da se izvrši poređenje.



Slika 43. Zavisnost toplotne difuzivnosti LDPE/NaA kompozita u funkciji masenog udela NaA zeolita

Povećanje masenog udela zeolita u kompozitu ima za posledicu smanjenje međučestičnog rastojanja čestica zeolita. Ovo smanjenje međučestičnog rastojanja dovodi do povećanja srednjeg slobodnog puta fonona, što ima za posledicu porast toplotne difuzivnosti kompozita. Nagli porast toplotne difuzivnosti kompozita u oblasti sa masenim udelom zeolita od 15 % do 20 % (druga oblast) ukazuje na formiranje provodnih puteva u kompozitu. Sa daljim povećanjem masenog udela zeolita provodni putevi nemaju značajniji doprinos u provođenju toplote unutar materijala pa samim tim dalji porast toplotne provodnosti nije značajan.

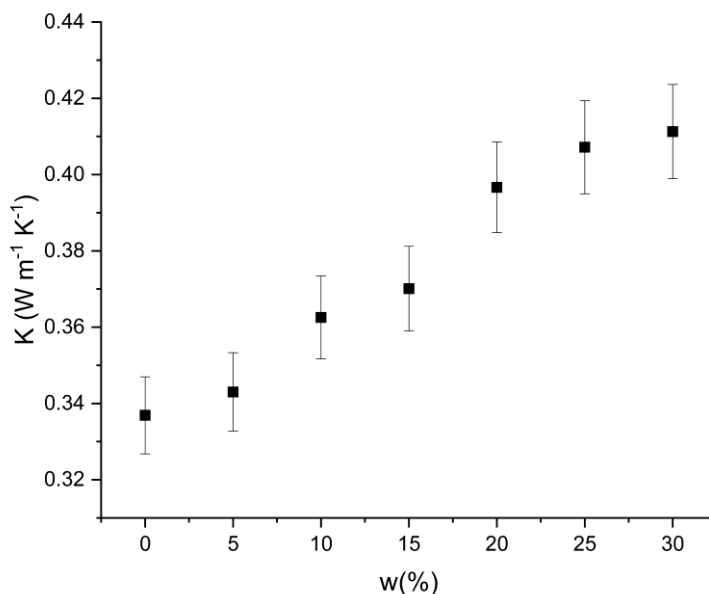
9.8. Određivanje toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita

Merenja gustine, specifičnog toplotnog kapaciteta i toplotne difuzivnosti kompozitnih uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita sa masenim udelom zeolita u kompozitu od 5% do 30% omogućila su izračunavanje toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita. Pored toga, izračunate su vrednosti toplotne provodnosti i za konstituente kompozita. Izračunata vrednost čistog LDPE iznosi $K_{LDPE} = 0,337 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, i nalazi se u opsegu literaturnih vrednosti toplotne provodnosti za ovu vrstu polietilena ($K_{LDPE} = 0,28-0,37 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [86-89]. Sa druge strane, izračunata vrednost toplotne provodnosti zeolita iznosi $K_z = 1.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, što je u saglasnosti sa teorijskim proračunima koje su objavili *Murashov* i saradnici ($K_z = 1,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [90], ali takođe i sa eksperimentalnim vrednostima koje je objavio *Greenstain* sa saradnicima ($K_z = 1,15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [91].

Zavisnost toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita od masenog udela zeolita u kompozitu prikazana je na slici 44. Kao i u slučaju toplotne difuzivnosti, na grafiku zavisnosti toplotne provodnosti kompozita od masenog udela zeolita mogu se uočiti tri oblasti sa različitim nagibima. Prvu oblast predstavljaju vrednosti toplotne provodnosti u intervalu masenog udela zeolita od 0 % do 15 %, gde ne dolazi do značajnog porasta vrednosti toplotne provodnosti kompozita, već se one nalaze u intervalu od $K = 0,337 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ do $K = 0,367 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. U drugoj oblasti, koja se nalazi u intervalu masenih udela zeolita od 15 % do 20 %, može se uočiti nagli skok vrednosti toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita u intervalu od $K = 0,367 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ do $K = 0,407 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. U trećoj oblasti, koja se nalazi u intervalu masenih udela zeolita od 20 % do 30 %, dolazi do daljeg blagog porasta vrednosti toplotne provodnosti.

Mali porast vrednosti toplotne provodnosti sa porastom masenog udela zeolita u prvoj oblasti je posledica homogene raspodele i velike međučestične udaljenosti čestica zeolita unutar kompozita, koja ima za posledicu da čestice zeolita nemaju značajan doprinos u porastu toplotne provodnosti kompozita. Sa povećanjem masenog udela zeolita međučestično rastojanje se smanjuje. Nagli porast vrednosti toplotne provodnosti kompozita u drugoj oblasti je najverovatnije posledica formiranja provodnih puteva unutar kompozita. Naime, smanjenje međučestičnog rastojanja čestica zeolita dovodi do porasta srednjeg slobodnog puta fonona, što ima za posledicu

nagli porast vrednosti toplotne provodnosti kompozita. Dalji porast masenog udela zeolita nema značajniji uticaj na porast broja provodnih puteva u kompozitu, pa samim tim u trećoj oblasti ne dolazi do značajnijeg porasta vrednosti toplotne provodnosti.

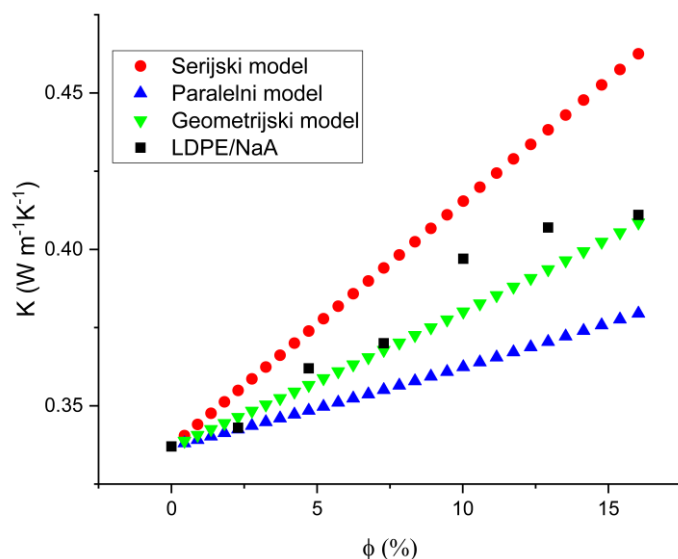


Slika 44. Zavisnost toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolita od masenog udela zeolita u kompozitu

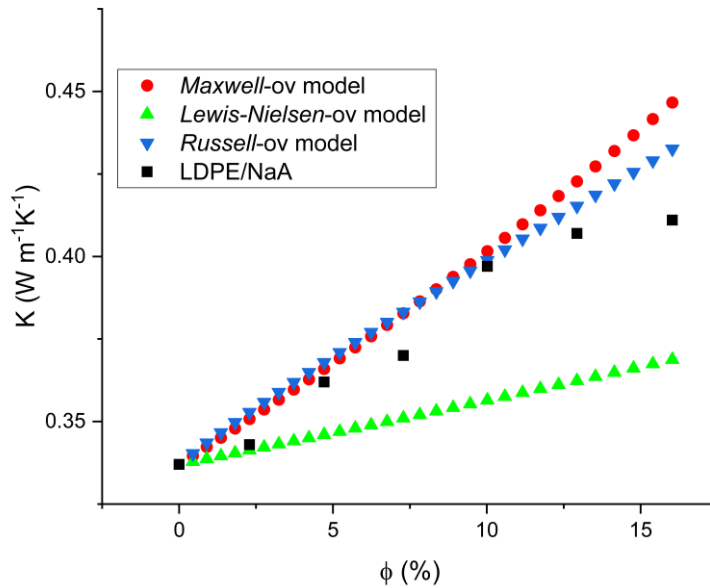
Zavisnost sličnu prikazanoj na slici 44 objavili su *Zhang* i saradnici analizirajući toplotnu provodnost HDPE/Al₂O₃ kompozita [92]. Autori su zaključili da prva oblast na krivoj zavisnosti odgovara kompozitima kod kojih su čestice punioca homogeno rasporedjene unutar polimerne matrice i najveći dopinos provodnosti kompozita potiče od polimerne matrice. Nagli skok vrednosti toplotne provodnosti kompozita autori su objasnili formiranjem provodnih puteva unutar polimerne matrice. U trećoj oblasti, mali porast vrednosti toplotne provodnosti kompozita autori su objasnili malim priraštajem broja novih provodnih puteva sa povećanjem masenog udela punioca.

9.9. Poređenje dobijenih eksperimentalnih rezultata za toplotnu provodnost sa vrednostima dobijenim korišćenjem teorijskih modela

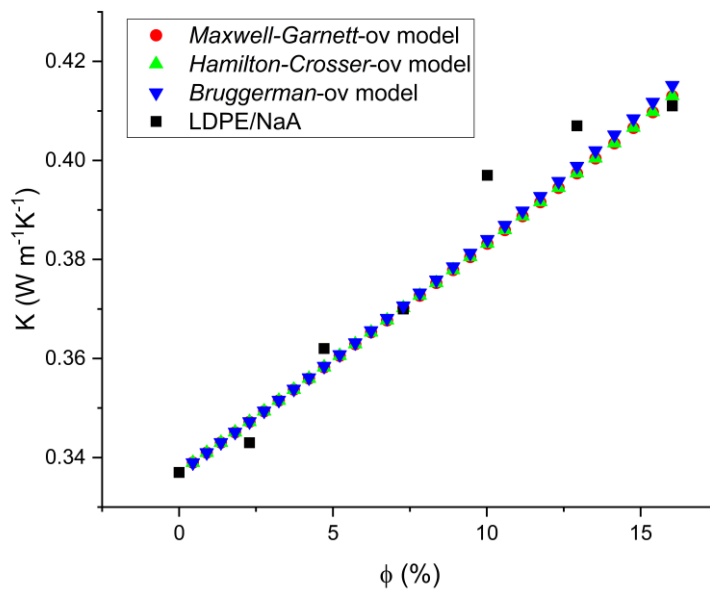
U literaturi je predloženo nekoliko modela koji predviđaju vrednost toplotne provodnosti kompozita sačinjenih od dva konstituenta, punioca i polimerne matrice. Za modelovanje toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita u ovoj disertaciji korišćeni su sledeći modeli: Serijski, Paralelni, Geometrijski, *Maxwell-ov*, *Lewis-Nilsen-ov*, *Russell-ov*, *Maxwell-Garnett-ov*, *Hamilton-Crosser-ov* i *Bruggeman-ov* model (v. poglavlje 7). Izmerene vrednosti toplotne provodnosti LDPE-a ($K_{LDPE} = 0,337 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i NaA zeolita ($K_z = 1,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) korišćene su za izračunavanje toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim zapreminskim udelom zeolita u kompozitu. Uporedni pregled izračunatih vrednosti toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita za različite zapreminske udele zeolita, dobijenih korišćenjem različitih teorijskih modela i ekperimentalno izmerenih vrednosti, prikazan je na slikama 45-47. Pošto pomenuti teorijski modeli analiziraju toplotnu provodnost kompozita u funkciji zapreminskog udela zeolita, eksperimentalno dobijene vrednost toplotne provodnosti na slikama 45-47 prikazane su takođe u funkciji zapreminskog udela zeolita u kompozitu.



Slika 45. Poređenje eksperimentalnih rezultata zavisnosti toplotne provodnosti kompozita od zapreminskog udela zeolita sa rezultatima dobijenim primenom serijskog, paralelnog i geometrijskog modela



Slika 46. Poređenje eksperimentalnih rezultata zavisnosti toplotne provodnosti kompozita od zapreminskog udela zeolita sa rezultatima dobijenim primenom *Maxwell*-ovog, *Lewis-Nielsen*-ovog i *Russell*-ovog modela



Slika 47. Poređenje eksperimentalnih rezultata zavisnosti toplotne provodnosti kompozita od zapreminskog udela zeolita sa rezultatima dobijenim primenom *Maxwell-Garnett*-ovog, *Hamilton-Crosser*-ovog i *Bruggeman*-ovog modela

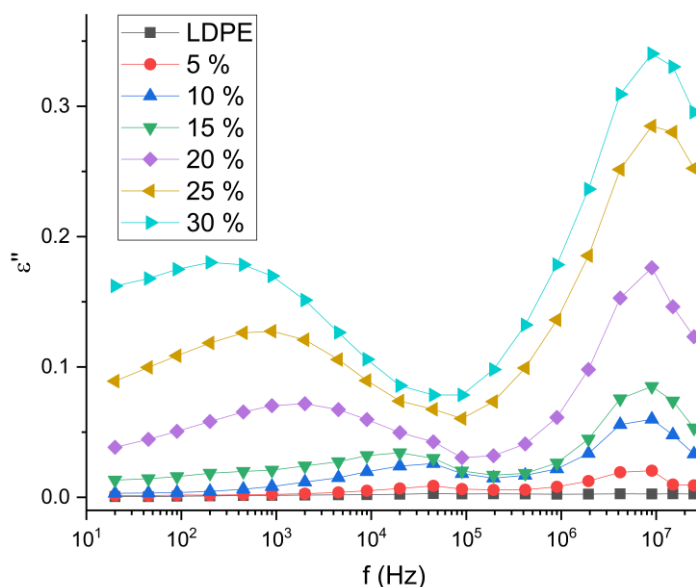
Na slikama 45-47 može se uočiti da dobijene eksperimentalne vrednosti toplotne provodnosti kompozita nisu u saglasnosti sa izračunatim teorijski vrednostima u celom opsegu vrednosti zapreminskog udela zeolita u kompozitu. Sa druge strane, neki od primenjenih modela uspešno predviđaju vrednosti toplotne provodnosti kompozita u određenom intervalu vrednosti zapreminskih udela zeolita u kompozitu.

Korišćenjem serijskog i paralelnog modela dobijaju se vrednosti gornju i donju granicu toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita, respektivno. Predviđene vrednosti dobijene geometrijskim modelom, koji daje otežinjenu geometrijsku sredinu provodljivosti LDPE-a i NaA zeolita, u saglasnosti su sa eksperimentalnim vrednostima za kompozite koji imaju od 7 % zapreminskog udela zeolita (oko 15 % masenog udela zeolita). Primenom *Maxwell*-ovog i *Russell*-ovog modela dobijene su vrednosti toplotne provodnosti veće od eksperimentalnih. Iako ova dva modela pretpostavljaju različite geometrijske oblike punioca, razlika dobijenih vrednosti toplotne provodnosti primenom ova dva modela nije velika za $\phi < 10 \%$. Trend odstupanja eksperimentalnih vrednosti od dobijenih primenom *Maxwell*-ovog i *Russell*-ovog modela je uočljiviji za $\phi > 10 \%$. Vrednosti toplotne provodnosti kompozita dobijene primenom *Lewis-Nilsen*-ovog modela nisu u saglasnosti sa eksperimentalnim vrednostima. Razlog za ovo odstupanje može biti u činjenici da je vrednost empirijskih konstanti A i B teško precizno odrediti. Rezultati toplotne provodnosti dobijeni primenom *Maxwell-Garnett*-ovog, *Hamilton-Crosser*-ovog i *Bruggeman*-ovog modela najmanje odstupaju od eksperimentalnih u celom opsegu zapreminskih udela zeolita u kompozitu, iako su odstupanja u opsegu $10 \% < \phi < 13 \%$ nešto uočljivija.

9.10. Analiza dielektričnih osobina LDPE/NaA kompozita

Na slici 48 prikazana je frekvencijska zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti (ϵ'') LDPE-a i LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim udelima zeolita u kompozitu na sobnoj temperaturi. Može se se uočiti porast ϵ'' sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu. Takođe, jasno se uočavaju i dva relaksaciona pika, jedan na nižim frekvencijama, koji se sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu pomera ka nižim frekvencijama, i drugi na višim frekvencijama, oko 10^7 Hz. Sa druge strane, ne uočavaju se relaksacioni pikovi na uzorku

čistog LDPE. Dakle, može se zaključiti da su pikovi koji se uočavaju i na nižim i na višim frekvencijama kod uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita posledica prisustva zeolita u polimernoj matrici.



Slika 48. Zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti (ϵ'') LDPE i LDPE/NaA zeolit kompozita od frekvencije

Pri unošenju uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita u promenljivo električno polje, joni natrijuma koji se nalaze unutar zeolita, na nekom od petnaest aktivnih mesta, pomeraju se pod uticajem električnog polja ka površini čestica zeolita. Ovakav efekat, akumulacije neelektrisanja na granicama oblasti sa različitim električnim permitivnostima, dovodi do *Maxwell-Wagner-Sillars*-ove polarizacije [38]. Relaksacioni pik koji je uočen na nižim frekvencijama, kod svih uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim masenim udelima zeolita u kompozitu, posledica je pomenute polarizacije. Pomeranje ovog pika ka nižim frekvencijama sa povećanjem masenog udela zeolita u kompozitu je posledica smanjivanja međučestičnog rastojanja čestica zeolita, što ima za posledicu smanjenje mobilnosti natrijumovih jona unutar čestica zeolita. Sa druge strane, postojanje relaksacionog pika na višim frekvencijama je posledica preskakanja (eng. *hopping*)

natrijumovih jona sa jednog aktivnog mesta na drugo slobodno aktivno mesto unutar čestice zeolita. Kako je rastojanje između dva aktivna mesta unutar zeolita manje od rastojanja koje joni natrijuma prelaze od aktivnog mesta na kome se nalaze do površine čestice zeolita, relaksacioni pik koji je posledica preskakanja jona natrijuma je na višim frekvencijama od pika koji je posledica *Maxwell-Wagner-Sillars*-ove polarizacije. Relaksacioni pik na višim frekvencijama uočen je pri analizi dielektričnih osobina dehidratisanog zeolita [27]. Sa druge strane, u ovoj tezi je XRD analizom utvrđeno da polimerni lanci ne prodiru unutar zeolita, iz čega se može zaključiti da relaksacioni pik na višim frekvencijama ne zavisi od polimerne matrice. Drugim rečima, relaksacioni pik na višim frekvencijama je posledica prisustva zeolita u kompozitu i polimerna matrica nema uticaj na njega.

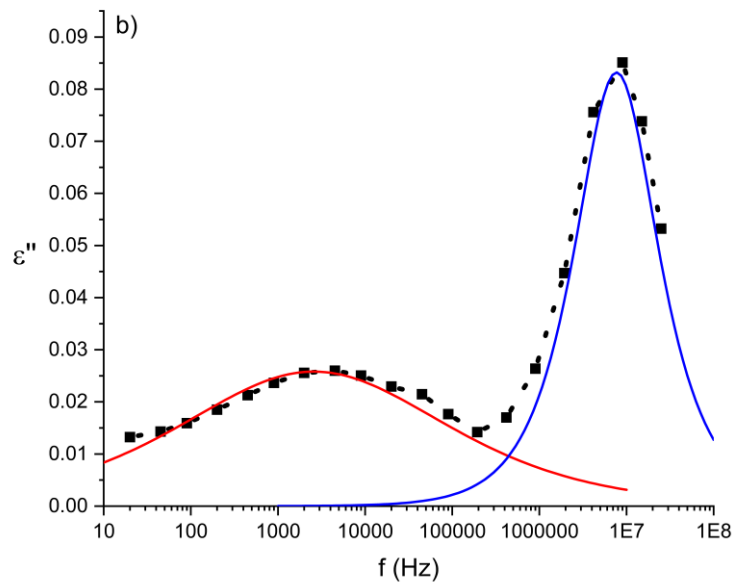
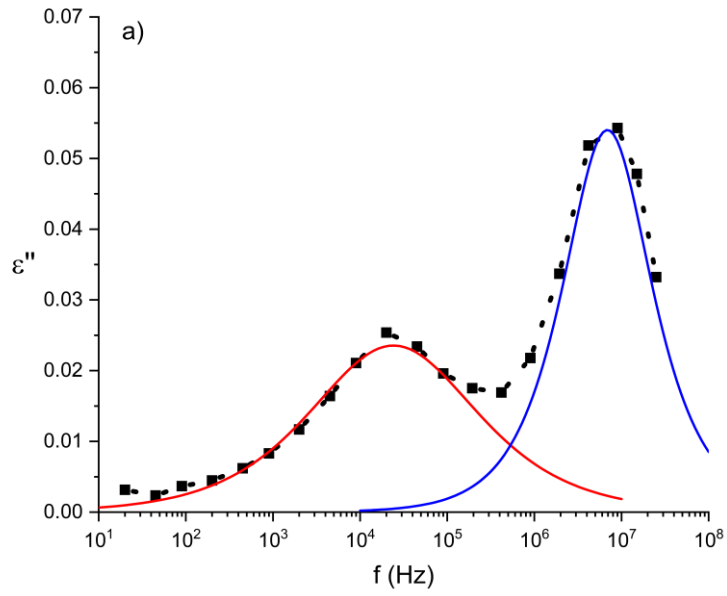
U cilju analize dielektričnih parametara LDPE/NaA zeolit kompozita, korišćena je *Cole-Cole* jednačina prilagođena postojanju dva relaksaciona procesa:

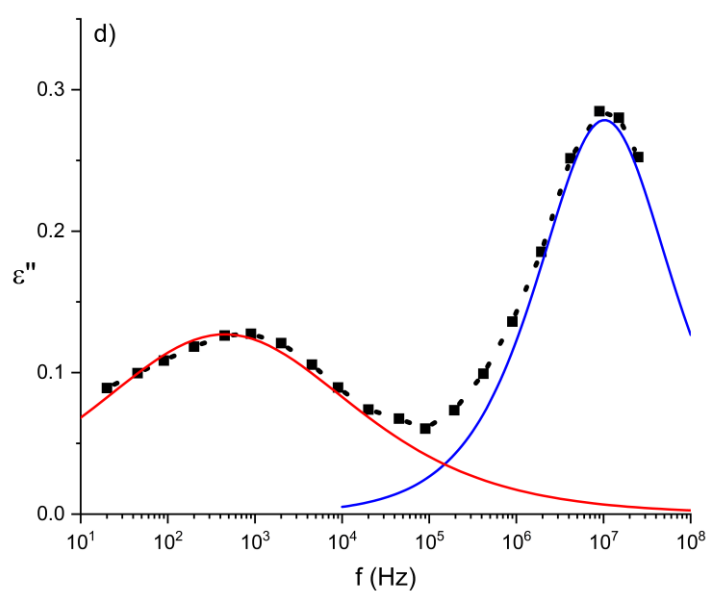
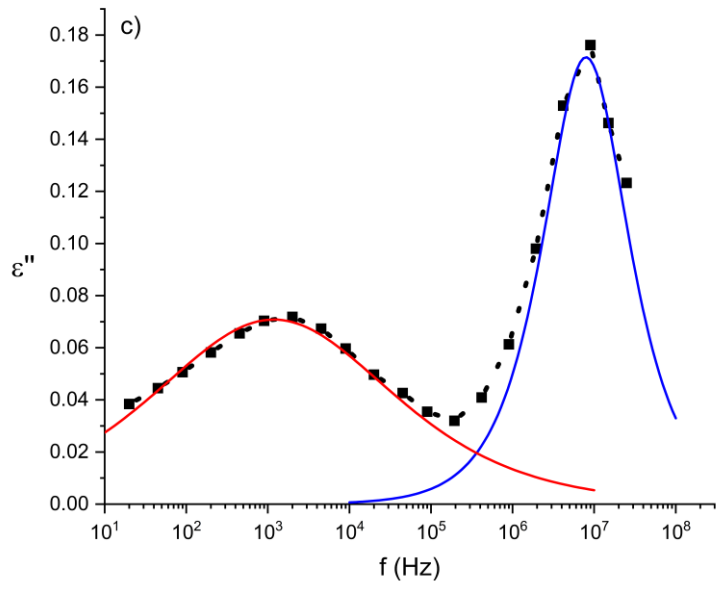
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}}, \quad (9.6)$$

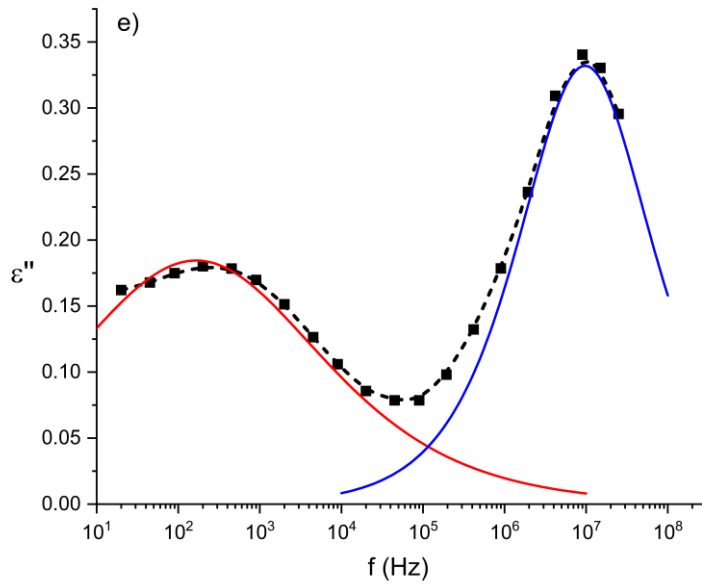
gde su τ_1 i τ_2 relaksaciona vremena relaksacionih pikova na nižim i višim frekvencijama, a α_1 i α_2 ekponencijalni parametri.

Svaki od dva procesa koji su uočeni na grafiku zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti od frekvencije, prvi koji je posledica *Maxwell-Wagner-Sillars*-ova polarizacija (crvena linija) i drugi koji se sastoji od preskakanja jona sa jednog aktivnog mesta na drugo slobodno aktivno mesto (plava linija), fitovani su jednačinom (5.23). Isprekidanom linijom označena je kriva koja je zbir krivih dobijenih fitovanjem.

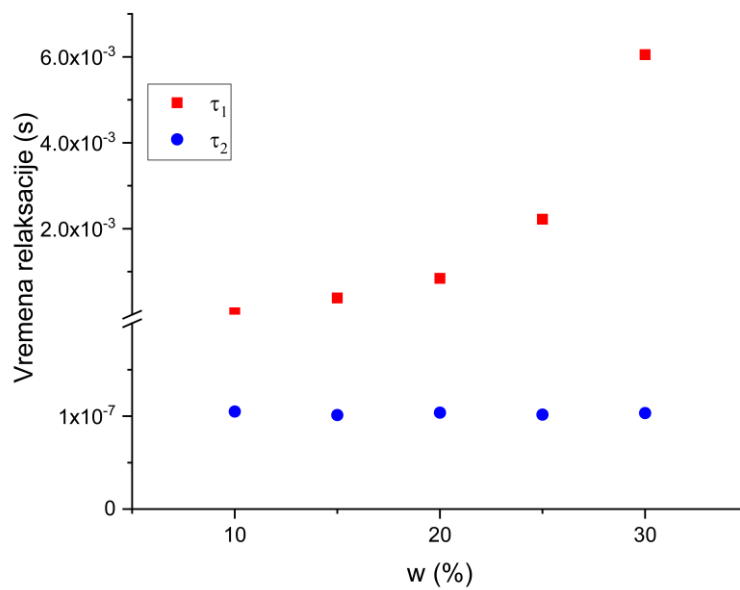
Fitovane krive frekvenzijske zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti sa različitim masenim udelom zeolita u kompozitu prikazane su na slici 49 (a-e).







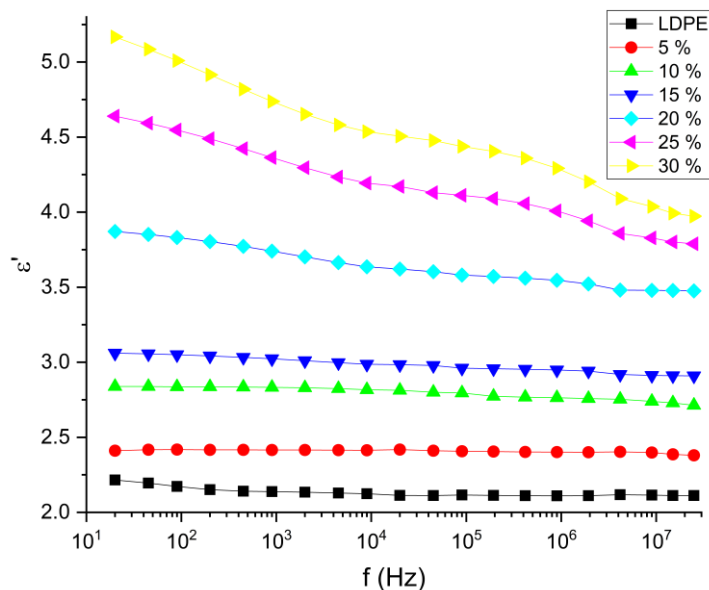
Slika 49. Fitovane krive imaginarnog dela dielektrične propustljivosti u zavisnosti od frekvencije za uzorake sa 10 % (a), 15 % (b), 20 % (c), 25 % (d) i 30 % (e) masenog udela zeolita u kompozitu



Slika 50. Vremena relaksacije za dva uočena procesa u LDPE/NaA zeolit kompozitu

Primenom *Cole-Cole* jednačine za razlaganje dielektričnih relaksacija izračunata su vremena relaksacije dva uočena procesa, *Maxwell-Wagner-Sillars*-ove polarizacije (crvena boja) i drugog, koji se potiče od preskakanja jona sa jednog aktivnog mesta na drugo slobodno aktivno mesto (plava boja), a rezultati su prikazani na slici 50. Na ovoj slici može se uočiti da, za relaksacioni pik koji je uslovljen *Maxwell-Wagner-Sillars*-ovom polarizacijom, sa povećanjem masenog udela zeolita u kompozitu se povećavaju i vremena relaksacije. Naime, pod uticajem spoljašnjeg električnog polja joni natrijuma dospevaju na površine zeolita, zbog čega se svaka čestica zeolita može posmatrati kao električni dipol. Sa porastom masenog udela zeolita u polimernoj matrici rastojanje između čestica zeolita se smanjuje, što ima za posledicu promenu dipolom indukovano električnog polja, a posledično i lokalnog električnog polja. Imajući na umu da je uzrok kretanje natrijumovih jona ka površini zeolita spoljašnje promenljivo električno polje, može se zaključiti da ovi joni imaju značajan uticaj na relaksaciona vremena LDPE/NaA zeolit kompozita. Takođe, može se uočiti da relaksaciona vremena na višim frekvencijama ne zavise od masenog udela zeolita u kompozitu. Na višim frekvencijama, kao što je već rečeno, dolazi do preskakanja jona sa jednog aktivnog mesta na drugo slobodno aktivno mesto unutar čestice zeolita, pa samim tim relaksaciona vremena ne zavise ni od okolnih čestica zeolita ni od polimerne matrice.

U analizi dielektričnih osobina zeolita dispergovanog u silikonskom ulju, *Zhou* i saradnici opisali su postojanje dva relaksaciona pika na krivama zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti u zavisnosti od frekvencije i odredili vremena relaksacije [27]. Autori su naveli da relaksaciona vremena na nižim frekvencijama opadaju sa porastom masenog udela zeolita, što nije u skladu sa trendom koji se može uočiti na slici 50. Predloženo objašnjenje ovog neslaganja se zasniva na činjenici da se zeolit nalazi u sredinama sa različitim agregatnim stanjima (silikonsko ulje i LDPE).

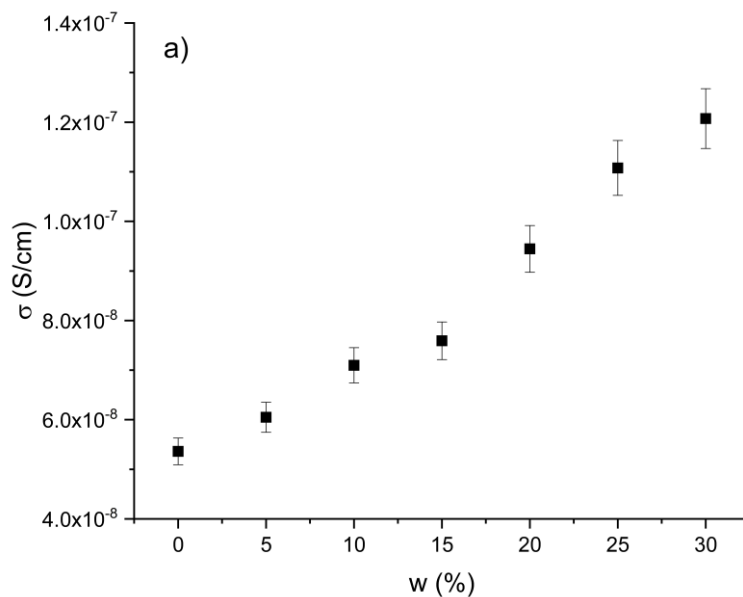


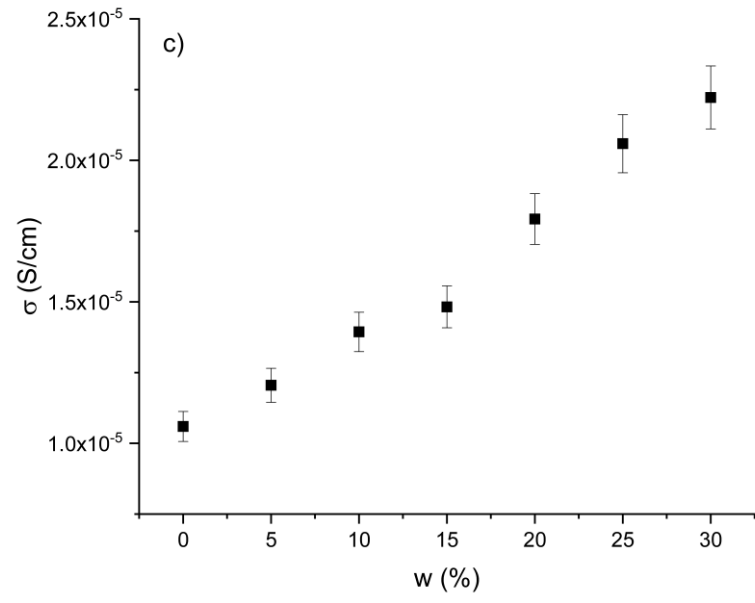
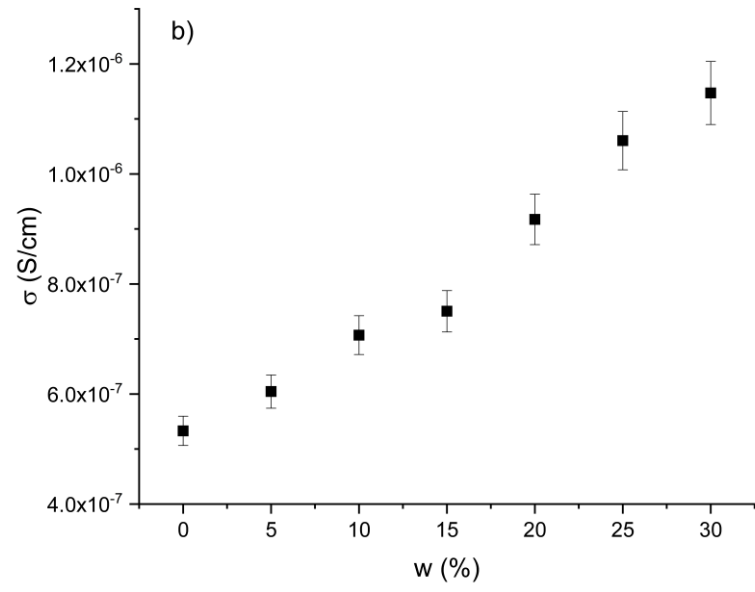
Slika 51. Zavisnosti realnog dela dielektrične propustljivosti (ϵ') LDPE i LDPE/NaA zeolit kompozita

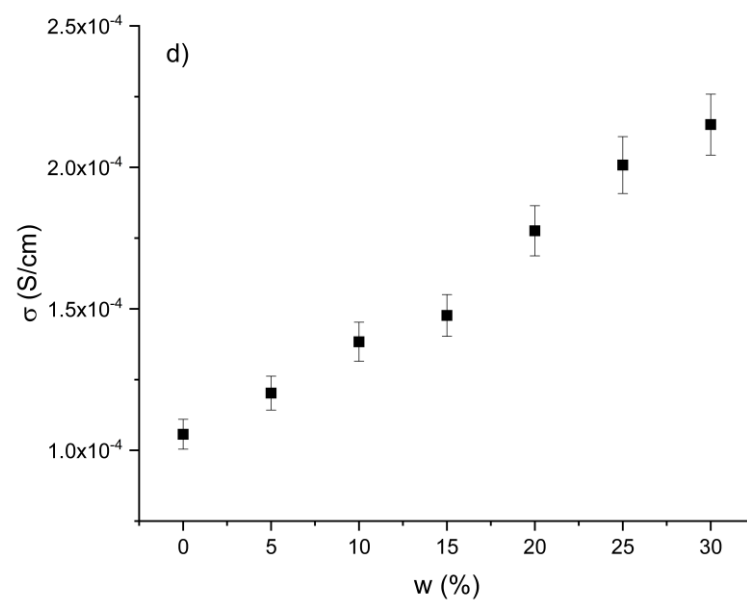
Na slici 51 prikazana je frekvencijska zavisnost realnog dela dielektrične propustljivosti (ϵ') LDPE i LDPE/NaA zeolit kompozita sa različitim masenim udelom zeolita u kompozitu na sobnoj temperaturi. Može se uočiti da vrednosti realnog dela dielektrične propustljivosti rastu sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu. Ovakav porast vrednosti realnog dela dielektrične propustljivosti kompozita je posledica većih vrednosti realnog dela dielektrične propustljivosti zeolita od vrednosti za LDPE. Vrednosti realnog dela dielektrične propustljivosti za uzorke sa masenim udelom zeolita manjim od 15 % blago opadaju sa povećanjem frekvencije. Sa druge strane, za uzorke sa masenim udelom zeolita većim od 15 % opadanje vrednosti realnog dela dielektrične propustljivosti je uočljivije. Mogu se uočiti promene u nagibu zavisnosti realnog dela dielektrične propustljivosti na frekvencijama oko 10^3 Hz i 10^7 Hz, koje odgovaraju relaksacionim pikovima na ovim frekvencijama odučanim na frekvencijskoj zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti.

Na slici 52 a-d prikazana je zavisnost električne provodnosti kompozita u funkciji masenog udela zeolita u kompozitu za četiri frekvencije 450 Hz, 4,5 kHz, 90 kHz i 0,9 MHz. U opsegu navedenih frekvencija izmerene vrednosti električne provodnosti čistog NaA zeolita su u opsegu

od $4,8 \cdot 10^{-7}$ do $5,4 \cdot 10^{-5}$. Vrednosti električne provodnosti rastu sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu. Ovakav trend porasta električne provodnosti je posledica veće vrednosti električne provodnosti čistog NaA zeolita od vrednosti za LDPE. Za kompozitne uzorke sa manjim masenim udelom zeolita u kompozitu može se uočiti linearni porast električne provodnosti sa porastom masenog udela zeolita. Ovakav trend porasta električne provodnosti je posledica malog masenog udela zeolita u kompozitu, zbog koga je međusobno rastojanje čestica zeolita relativno veliko, usled čega čestice zeolita nemaju značajan uticaj na mehanizam provođenja. Sa porastom masenog udela zeolita međučestično rastojanje čestica zeolita se smanjuje, što dovodi do stvaranja provodnih puteva unutar kompozita i porasta električne provodnosti kompozita. Ovaj efekat može se uočiti kod uzoraka sa masenim udelom zeolita u opegu od 15 % do 20 %. Dalji porast masenog udela zeolita u kompozitu nema značajniji uticaj na povećanje broja provodnih puteva, zbog čega vrednosti električne provodnosti nastavljaju sa blagim porastom. Ovakav trend porasta električne provodnosti uočen je na svim frekvencijama.







Slika 52. Zavisnost električne provodnosti od masenog udela zeolita u kompozitu na frekvenciji 450 Hz (a), 4,5 kHz (b), 90 kHz (c) i 0,9 MHz (d)

10. Zaključak

U ovoj tezi ispitivane su dielektrične i toplotne osobine LDPE/NaA zeolit kompozita sa masenim udelom zeolita od 5 % do 30 %. Električna i toplotna provodnost ispitivani su na sobnoj temperaturi u funkciji masenog udela zeolita. Razvijene su metode za određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u LDPE/NaA kompozitu.

Za analizu i karakterizaciju uzoraka LDPE/NaA zeolit kompozita korišćene su sledeće metode: diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), rendgenostrukturalna analiza (XRD), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza (TGA), dielektrična spektroskopija i lasersko impulsna metoda. Analizom rezultata dobijenih primenom ovih metoda zaključeno je sledeće:

Primenom dielektrične spektroskopije na krivoj frekvencijske zavisnosti imaginarnog dela dielektrične propustljivosti konstatovano je postojanje dva relaksaciona pika. Ustanovljeno je da se relaksacioni pik na nižim frekvencijama sa porastom masenog udela zeolita pomera ka nižim frekvencijama. Kada je LDPE/NaA zeolit kompozit izložen uticaju promenljivog električnog polja, joni natrijuma koji se nalaze unutar zeolita pod uticajem električnog polja dolaze na granicu između zeolita i polimerne matrice. Na ovaj način dolazi do formiranja oblasti sa različitim permitivnostima, usled čega dolazi do Maxwell-Wagner-Sillars-ove polarizacije. Sa povećanjem masenog udela zeolita, rastojanje između čestica zeolita opada, i mobilnost natrijumovih jona opada, što ima za posledicu pomeranje relaksacionog pika ka nižim frekvencijama. Konstatovano je da je relaksacioni pik na višim frekvencijama posledica preskakanja natrijumovih jona sa jednog slobodnog aktivnog mesta na drugo, kao i da na vremena relaksacije ovog pika ne utiču ni maseni udeo ni sredina u kojoj se zeolit nalazi. Ustanovljen je porast električne provodnosti kompozita sa porastom masenog udela zeolita u kompozitu.

Toplotna difuzivnost kompozita određena je laserskom impulsnom metodom, a rezultati su upotrebljeni za izračunavanje toplotne provodnosti kompozita. Uočene su tri oblasti porasta toplotne provodnosti u funkciji masenog udela zeolita u kompozitu, koje su približno linearne, a koje imaju različit nagib. Zaključeno je da do ovakvog povećanje vrednosti toplotne provodnosti sa povećanjem masenog udela zeolita dolazi usled smanjenja međučestičnog rastojanja između

čestica zeolita koje dovodi do povećanja srednjeg slobodnog puta fonona. Sa povećanjem masenog udela zeolita dolazi do formiranja provodnih puteva unutar kompozita što dovodi do porasta njegove toplotne provodnosti. Vrednosti toplotne provodnosti dobijene u toku rada na ovoj tezi upoređene su sa vrednostima koje se dobijaju primenom teorijskih modela. Zaključeno je da ni jedan od izabranih modela ne opisuje zadovoljavajuće zavisnost toplotne provodnosti od zapreminskog udela zeolita u celom opsegu vrednosti ispitivanih zapreminskih udela. Konstatovano je da vrednosti toplotne provodnosti dobijene primenom *Maxwell-Garnett-ov*, *Hamilton-Crosser-ov* i *Bruggeman-ov* modela daju najmanja odstupanja od eksperimentalnih vrednosti. Prema literaturi dostupnoj autoru ove teze, zavisnosti električne i toplotne provodnosti LDPE/NaA zeolit kompozita u funkciji masenog udela prvi put su objavljene u naučnom radu koji je deo ove teze.

Za određivanje masenog udela i stepena disperzije zeolita u kompozitu, u tezi su razvijene metode zasnovane na analizi rezultata dobijenih primenom XRD i FTIR metode. Zaključeno je da ove metode mogu da se koriste za određivanje masenog udela i stepena disperzije u sistemima kod kojih ne dolazi do pojave novih kao ni do pomeranja postojećih XRD pikova (polimerne matrice i punioca) i apsorpcionih traka kod FTIR metode. U cilju verifikacije razvijenih metoda, rezultati masenog udela zeolita su upoređeni sa rezultatima dobijenim primenom TGA analize.

11. Literatura

- [1] Rubinstein, M. and Colby, R.H., 2003. Polymer physics (Vol. 23, p. 259). New York: Oxford university press.
- [2] Baekeland, L.H., 1909. The synthesis, constitution, and uses of Bakelite. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1(3), pp.149-161.
- [3] Škipina, B., 2009, Magistarska teza, Fizički fakultet, Beograd.
- [4] Shrivastava, A., 2018. Introduction to plastics engineering. William Andrew.
- [5] <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>
- [6] Bower, D.I., 2003. An introduction to polymer physics.
- [7] https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/
- [8] Đoković, V., 1999. Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd.
- [9] Đorđević, N., 2017. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [10] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyolefin%20type.html>
- [11] Al-Ostaz, A., Pal, G., Mantena, P.R. and Cheng, A., 2008. Molecular dynamics simulation of SWCNT–polymer nanocomposite and its constituents. *Journal of Materials Science*, 43(1), pp.164-173.
- [12] Rudin, A. and Choi, P., 2012. The elements of polymer science and engineering. Academic press.
- [13] <https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/introduction-polymers/content-section-2.4>
- [14] Hobbs, J.K., Farrance, O.E. and Kailas, L., 2009. How atomic force microscopy has contributed to our understanding of polymer crystallization. *Polymer*, 50(18), pp.4281-4292.
- [15] Mattozzi, A. and Gedde, U.W., 2004. Polyethylene morphology. *Advances in polymer science*, 169, pp.29-73.

- [16] Olsson, P.A., Schröder, E., Hyldgaard, P., Kroon, M., Andreasson, E. and Bergvall, E., 2017. Ab initio and classical atomistic modelling of structure and defects in crystalline orthorhombic polyethylene: Twin boundaries, slip interfaces, and nature of barriers. *Polymer*, 121, pp.234-246.
- [17] Dingler, C., Dirnberger, K. and Ludwigs, S., 2019. Semiconducting polymer spherulites—From fundamentals to polymer electronics. *Macromolecular Rapid Communications*, 40(1), p.1800601.
- [18] Breck, D.W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves Wiley. New York, 634.*
- [19] Zoubida, L. and Hichem, B., 2018. The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5. *Nanocrystals and Nanostructures*, pp.43-62.
- [20] Baerlocher, C., McCusker, L.B. and Olson, D.H., 2007. *Atlas of zeolite framework types. Elsevier.*
- [21] Omerašević, M., 2017. *Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd.*
- [22] Zimmermann, N.E. and Haranczyk, M., 2016. History and utility of zeolite framework-type discovery from a data-science perspective. *Crystal Growth & Design*, 16(6), pp.3043-3048.
- [23] Pošarac-Marković, M. B., 2013. *Doktorska disertacija, Tehnološko metalurški-fakultet, Beograd.*
- [24] Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K. and Hristov, Y., 2009. Synthetic zeolites and their industrial and environmental applications. *Natural and Mathematical Science*, 4, pp.1-5.
- [25] Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L. and Kaneko, K., 2006. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 106(3), pp.896-910.
- [26] Schwanke, A.J., Balzer, R. and Pergher, S., 2017. Microporous and mesoporous materials from natural and inexpensive sources. *Handbook of ecomaterials*, pp.1-22.
- [27] Zhou, W. and Zhao, K.S., 2008. The study of dielectric properties of 4A zeolites dispersed in silicone oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3), pp.10-16.

- [28] Abdullahi, T., Harun, Z. and Othman, M.H.D., 2017. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, 28(8), pp.1827-1840.
- [29] Nicolais, L. and Carotenuto, G. eds., 2004. *Metal-polymer nanocomposites*. John Wiley & Sons.
- [30] Karak, N. ed., 2018. *Nanomaterials and polymer nanocomposites: Raw materials to applications*. Elsevier.
- [31] Petronijević, I., 2018. *Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd*.
- [32] Fim, F.D.C., Guterres, J.M., Basso, N.R. and Galland, G.B., 2010. Polyethylene/graphite nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(3), pp.692-698.
- [33] Jang, J.Y., Kim, M.S., Jeong, H.M. and Shin, C.M., 2009. Graphite oxide/poly (methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator. *Composites Science and Technology*, 69(2), pp.186-191.
- [34] Dojčilović, J., 2007. *Fizika čvrstog stanja, Fizički fakultet, Beograd*.
- [35] Raju, G.G., 2003. *Dielectrics in electric field, Marcel Dekker Inc. New York*, 10, p.9780203912270.
- [36] Cole, K.S. and Cole, R.H., 1941. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *The Journal of chemical physics*, 9(4), pp.341-351.
- [37] Lukichev, A.A., 2012. Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis. *Journal of non-crystalline solids*, 358(3), pp.447-453.
- [38] Blythe, A.R., Blythe, T. and Bloor, D., 2005. *Electrical properties of polymers*. Cambridge university press.
- [39] Marinković, F., Popović, D., Jovanović, J., Stanković, B., Jevtić, S. and Adnadjević, B., 2022. Thermal and dielectric properties of low-density polyethylene/NaA zeolite composites. *Polymer International*, 71(1), pp.66-73.
- [40] Hedvig, P., 1977. *Dielectric spectroscopy of polymers*. Wiley.

- [41] Ejaz, T., 2017. Optimization of Spit-Ring and Split-Ball Resonators for Effective Permittivity and Volume Fraction Extraction. National University of Science & Technology: Islamabad, Pakistan.
- [42] Vassilikou-Dova, A.G.L.A.I.A. and Kalogeras, I.M., 2009. Dielectric analysis (DEA). Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications, pp.497-613.
- [43] Cerović, D., 2011. Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd.
- [44] Kovačić, T., 2010. Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu.
- [45] Popli, R., Glotin, M., Mandelkern, L. and Benson, R.S., 1984. Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes. Journal of polymer science: polymer physics edition, 22(3), pp.407-448.
- [46] Kajiyama, T., Okada, T., Sakoda, A. and Takayanagi, M., 1973. Analysis of the α -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mat. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 7(3), pp.583-608.
- [47] Dechter, J.J., Axelson, D.E., Dekmezian, A., Glotin, M. and Mandelkern, L., 1982. An analysis of the β transition of linear and branched polyethylenes by carbon-13 NMR. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 20(4), pp.641-650.
- [48] Axelson, D.E. and Mandelkern, L., 1978. An upper limit to the glass temperature of linear polyethylene as determined by high-field carbon-13 fourier transform nuclear magnetic resonance. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 16(6), pp.1135-1138.
- [49] Sudha, L.K., Sukumar, R. and Uma Rao, K., 2014. Evaluation of activation energy (Ea) profiles of nanostructured alumina polycarbonate composite insulation materials. International Journal of Materials. Mechanics and Manufacturing, 2(1), pp.96-100.
- [50] Dudić, D., 2011. Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd.
- [51] Hahn, D.W. and Özisik, M.N., 2012. Heat conduction. John Wiley & Sons.
- [52] Terzić, M., 2018. Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Beograd.
- [53] Milošević, N., 2004. Doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Beograd.

[54] <https://www.iso.org/standard/31901.html>

[55] Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P. and Abbott, G.L., 1961. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of applied physics*, 32(9), pp.1679-1684.

[56] Chen, H., Ginzburg, V.V., Yang, J., Yang, Y., Liu, W., Huang, Y., Du, L. and Chen, B., 2016. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications. *Progress in Polymer Science*, 59, pp.41-85.

[57] Lichtenecker, K.V., 1924. Der elektrische Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate. *Physikalische Zeitschrift*, 25(8), pp.169-181.

[58] Shen, M.X., Cui, Y.X., He, J. and Zhang, Y.M., 2011. Thermal conductivity model of filled polymer composites. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(5), pp.623-631.

[59] Progelhof, R.C., Throne, J.L. and Ruetsch, R.R., 1976. Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: a review. *Polymer Engineering & Science*, 16(9), pp.615-625.

[60] Bruggeman, V.D., 1935. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der physik*, 416(7), pp.636-664.

[61] Hamilton, R.L. and Crosser, O.K., 1962. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial & Engineering chemistry fundamentals*, 1(3), pp.187-191.

[62] <https://amsec.wvu.edu/ta-instruments-q100>

[63] <https://www.labwrench.com/equipment/15225/jeol-jxa-840>

[64] Tadić, N., 2016. Doktorska disertacija, Fizički fakultet, Beograd.

[65] Dohčević-Mitrović, Z.D., Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Popović, Z. V., 2011. Optička svojstva nanomaterijala, Akademska misao, Beograd.

[66] <https://www.artisanng.com/Scientific/74393-1/TA-Instruments-SDT-Q600-Simultaneous-TGA-DSC>

- [67] Glaskova, T., Zarrelli, M., Aniskevich, A., Giordano, M., Trinkler, L. and Berzina, B., 2012. Quantitative optical analysis of filler dispersion degree in MWCNT–epoxy nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 72(4), pp.477-481.
- [68] Lingaiah, S., Sadler, R., Ibeh, C. and Shivakumar, K., 2008. A method of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 39(1), pp.196-201.
- [69] Gojny, F.H., Wichmann, M.H., Fiedler, B. and Schulte, K., 2005. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study. *Composites science and technology*, 65(15-16), pp.2300-2313.
- [70] Biswas, J., Kim, H., Choe, S., Kundu, P.P., Park, Y.H. and Lee, D.S., 2003. Linear low density polyethylene (LLDPE)/zeolite microporous composite film. *Macromolecular Research*, 11(5), pp.357-367.
- [71] Luo, Z.P. and Koo, J.H., 2008. Quantification of the layer dispersion degree in polymer layered silicate nanocomposites by transmission electron microscopy. *Polymer*, 49(7), pp.1841-1852.
- [72] Yao, N. and Wang, Z.L. eds., 2005. *Handbook of microscopy for nanotechnology* (p. 745). Boston: Kluwer academic publishers.
- [73] Nolte, H., Schilde, C. and Kwade, A., 2012. Determination of particle size distributions and the degree of dispersion in nanocomposites. *Composites science and technology*, 72(9), pp.948-958.
- [74] He, P. and Zheng, J., 2001. Acoustic dispersion and attenuation measurement using both transmitted and reflected pulses. *Ultrasonics*, 39(1), pp.27-32.
- [75] Liang, J.Z. and Li, R.K.Y., 2001. Measurement of dispersion of glass beads in PP matrix. *Journal of reinforced plastics and composites*, 20(8), pp.630-638.
- [76] Wang, S., Liang, R., Wang, B. and Zhang, C., 2009. Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Carbon*, 47(1), pp.53-57.

- [77] Patterson, A.L., 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), p.978.
- [78] Marinkovic, F.S., Popovic, D.M., Jovanovic, J.D., Stankovic, B.S. and Adnadjevic, B.K., 2019. Methods for quantitative determination of filler weight fraction and filler dispersion degree in polymer composites: Example of low-density polyethylene and NaA zeolite composite. *Applied Physics A*, 125(9), pp.1-9.
- [79] Tarmizi, E.Z.M., Baqiah, H., Talib, Z.A. and Kamari, H.M., 2018. Preparation and physical properties of polypyrrole/zeolite composites. *Results in Physics*, 11, pp.793-800.
- [80] Smith A., 1979. *Applied Infrared Spectroscopy*, Wiley, Chichester UK.
- [81] Musyoka, N.M., Petrik, L.F., Hums, E., Kuhnt, A. and Schwieger, W., 2015. Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. *Research on Chemical Intermediates*, 41(2), pp.575-582.
- [82] Martienssen, W. and Warlimont, H. eds., 2005. *Springer handbook of condensed matter and materials data* (Vol. 1, pp. 3-9). Berlin: Springer.
- [83] Qiu, L., Murashov, V. and White, M.A., 2000. Zeolite 4A: heat capacity and thermodynamic properties. *Solid state sciences*, 2(8), pp.841-846.
- [84] Zhou, W., 2011. Thermal and dielectric properties of the AlN particles reinforced linear low-density polyethylene composites. *Thermochimica acta*, 512(1-2), pp.183-188.
- [85] dos Santos, W.N., Mummery, P. and Wallwork, A., 2005. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. *Polymer testing*, 24(5), pp.628-634.
- [86] Shindé, S.L. and Goela, J., 2006. *High thermal conductivity materials* (Vol. 91, pp. 45-53). New York: Springer.
- [87] Luyt, A.S., Molefi, J.A. and Krump, H., 2006. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7), pp.1629-1636.

- [88] Almanza, O., Rodríguez-Pérez, M.A. and De Saja, J.A., 2004. Measurement of the thermal diffusivity and specific heat capacity of polyethylene foams using the transient plane source technique. *Polymer international*, 53(12), pp.2038-2044.
- [89] Choy, C.L., 1977. Thermal conductivity of polymers. *Polymer*, 18(10), pp.984-1004.
- [90] Murashov, V.V., 1999. Thermal conductivity of model zeolites: molecular dynamics simulation study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(5), p.1261.
- [91] Greenstein, A., Hudiono, Y., Graham, S. and Nair, S., 2010. Effects of nonframework metal cations and phonon scattering mechanisms on the thermal transport properties of polycrystalline zeolite LTA films. *Journal of Applied Physics*, 107(6), p.063518.
- [92] Zhang, S., Cao, X.Y., Ma, Y.M., Ke, Y.C., Zhang, J.K. and Wang, F.S., 2011. The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites. *Express Polymer Letters*, 5(7), pp.581-590.

12. Biografija autora

Filip Marinković je rođen 9. septembra 1985. godine u Beogradu. Prirodno-matematički smer Prve beogradske gimnazije završio je 2004. godine, nakon čega je upisao Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2010. godine na smeru Primenjena fizika i informatika sa prosečnom ocenom 7,83 u toku studija, odbranivši sa ocenom 10 diplomski rad pod nazivom: „Gama spektrometrijska merenja radioaktivnosti zemljišta na teritoriji grada Beograda“. Student je doktorskih studija na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Fizika kondenzovane materije i statistička fizika, koje je upisao školske 2011/2012. godine.

Zaposlen je na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu u okviru Laboratorije za fiziku kondenzovanog stanja i fiziku materijala od decembra 2011. godinena na projektu „Proučavanje uticaja tretiranja na dielektrične, optičke i magnetne osobine površina kristalnih i polimernih sistema“ broj OI 171029, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Učestvovao u realizaciji manifestacije „Noć istraživača“ održane septembra 2014. godine u Beogradu u okviru projekta „Science in Motion for Friday Night Commotion 2014-2015“ (SCIMFONICOM 2014-15, EU projekat H2020-MSCA-NIGHT-633376). Bio je član COST akcije CA15107 “Multi-Functional Nano-Carbon Composite Materials Network” (od 2017. do 2020. godine).

Bio je angažovan kao saradnik u nastavi u okviru eksperimentalnih vežbi iz fizike za studente hemije školske 2012/2013, 2013/2014. i 2014/2015. godine. Školske 2019/2020. godine bio je angažovan za držanje nastave fizike u Matematičkoj gimnaziji u Beogradu.

Autor je ili koautor više radova i saopštenja objavljenih u međunarodnim i domaćim časopisima i naučnim skupovima.

Spisak publikacija

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. Marinković, F., Popović, D., Jovanović, J., Stanković, B., Jevtić, S. and Adnadjević, B., 2022. Thermal and dielectric properties of low-density polyethylene/NaA zeolite composites. *Polymer International*, 71(1), pp.66-73.
2. Marinkovic, F.S., Popovic, D.M., Jovanovic, J.D., Stankovic, B.S. and Adnadjevic, B.K., 2019. Methods for quantitative determination of filler weight fraction and filler dispersion degree in polymer composites: Example of low-density polyethylene and NaA zeolite composite. *Applied Physics A*, 125(9), pp.1-9.
3. Cerovic, D.D., Asanovic, K.A., Maletic, S.B., Marinkovic, F.S., Petronijevic, I.M. and Dojcilovic, J.R., 2020. Electrophysical properties of woven polymer mesh fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(11), p.48456.
4. Peleš, A., Aleksić, O., Pavlović, V.P., Djoković, V., Dojčilović, R., Nikolić, Z., Marinković, F., Mitrić, M., Blagojević, V., Vlahović, B. and Pavlović, V.B., 2018. Structural and electrical properties of ferroelectric poly (vinylidene fluoride) and mechanically activated ZnO nanoparticle composite films. *Physica Scripta*, 93(10), p.105801.
5. Maletic, S.B., Cerovic, D.D., Marinkovic, F.S. and Dojcilovic, J.R., 2015. Dielectric and optical properties of a poly (ethylene terephthalate) membrane in the temperature interval 150–400 K. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(47).

6. Dudić, D., Luyt, A.S., Marinković, F., Petronijević, I., Dojčilović, J. and Kostoski, D., 2015. 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, pp.89-94.

7. Petronijević, I.M., Simonovic, K., Marinković, F.S., Dojčilović, J.R., Luyt, A.S. and Dudić, D., 2014. The detection of the early stages of ageing in an LDPE plus graphite composite by comparison of dielectric responses induced by sinusoidal and triangular signals. *eXPRESS Polymer Letters*, 8(10), pp.733-744.

Radovi u zbornicima međunarodnih konferencija

1. Pavlović, S., Grujić, D., Škipina, B., Vuković, D., Marinković, F., Maletić, S., Poparić, G., "The effect of plasma on the structure of textile materials" XIII Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, 30 October 2020, Book of Abstracts, Page 130

2. Marinković, F., Stanković, B., Tadić, N., "XRD method for quantitative determination of filler weight fraction in polymer composites", 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24-28 September 2018, Proceedings Vol 2., 693-696.

3. Marinković, F., Stanković, B., "The effect of NaA zeolite weight fraction on thermal properties of LDPE/NaA zeolite composites", 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24-28 September 2018, Proceedings Vol 2., 689-692.

4. Stanković, B., Marinković, F., "Analysis of isothermal dehydration of PAAG hydrogel by Maxwell-Boltzmann distribution of activation energies", 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24-28 September 2018, Proceedings Vol 2, 697-700.

5. Jovanović, J., Marinković, F., Adnadjević, B., "The effects of CMS concentration on the properties of the PMA-composite xerogel", Baltic Polymer Symposium 2017, Tallinn University of Technology, Estonia, 20-22 September 2017, P63.
6. Jovanović, J., Marinković F., Adnadjević, B., "The effects of external physical fields on the swelling kinetics of poly(methacrylic acid) xerogel", Baltic Polymer Symposium 2017, Tallinn University of Technology, Estonia, 20-22 september 2017, P63.
7. Stanković, B., Marinković, F., Adnadjević, B., Jovanović, J., "The effects of absorbed water on the dielectric properties of PAA hydrogel", XII Students Congress of Society of Chemists and Technologists of Macedonia, Skopje, Macedonia, 12-14 October 2017.
8. Marinković, F., Jovanović, J., Adnadjević, B., "The effects of concentracion of NaA zeolite on the thermo-physical properties of the LDPE-NaA composite", XII Students Congress of Society of Chemists and Technologists of Macedonia, Skopje, Macedonia, 12-14 October 2017.
9. Jovanović, J., Marinković, F., Gigov, M., Adnadjević, B., Stanković B., "Microwave assisted synthesis of onion like carbon", The Serbian Ceramics Society Conference-ADVANCED CERAMICS APPLICATIONS VI, Serbian Academy of Science and Arts, Knez Mihajlova 35, Belgrade, 18-20 September 2017, Program and the Book of Abstracts, P15. p60.
10. Marinković, F., Stanković, B., Jovanović, J., "The effect of frequency and water content on dielectric properties of PAA hydrogel", 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry Physical Chemistry 2016, Serbia, Belgrade, September 26st-30rd, 2016, Proceedings, Vol. 2, 673-676.
11. Cerović, D. D., Maletić, S. B., Asanović, K. A., Marinković, F. S., Petronijević I. M., Dojcilović, J. R., "Dielectric properties of precision woven polymer mesh fabrics", Advanced Ceramics and Applications V: New Frontiers in Multifunctional Material Science and Processing, Serbia, Belgrade, September 21st-23rd, 2016, Book of Abstracts, Page 57, ISBN 978-86-915627-4-8.
12. Marinković, F., Čubrović, V., Dojcilović, J., Dudić, D., "Surface dielectric properties of low-density polyethylene (LDPE) in variable visible light conditions", The Eleventh Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, (2012) 100.

13. Simonović, K., Marinković, F., Čubrović, V., Dojčilović, J., Dudić, D., Đoković, V., "Dielectrical properties of EVA-carbon black composites", The Ninth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, (2010) 32.

Radovi u zbornicima domaćih konferencija štampani u celini

1. Petronijević, I., Čubrović, V., Marinković, F., Maletić, S., Dojčilović, J., Đoković, V., Csóka L., Dudić, D., "Fotodielektrične osobine celuloznih vlakana sa deponovanim TiO₂ i antocijanima", XII Конгрес физичара Србије, (2013) 284.

2. Čubrović, V., Maletić, S., Popović, D. M., Marinković, F., Petronijević, I., Dojčilović, J., "Modifikacija površine monokristala Al₂O₃ kvazistacionarnim kompresionim plazma mlazom", XII Конгрес физичара Србије, (2013) 288.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Филип Маринковић

Број индекса 8032/2018

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Диелектричне и топлотне особине композита на бази полиетилена ниске густине и NaA
зеолита

- 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, 23.05.2022. год.

Ф. Маринковић

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Филип Маринковић

Број индекса 8032/2018

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичка физика

Наслов рада Диелектричне и топлотне особине композита на бази полиетилена ниске густине и NaA зеолита

Ментор проф. Др Душан Поповић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања 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, 23.05.2022 год.

Ф. Маринковић

Изјава о коришћењу

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

Диелектричне и топлотне особине композита на бази полиетилена ниске густине и NaA зеолита

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, 23.05.2022 год.

