

## Znanstveni projekt *Vibracijska dinamika i struktura multifunkcionalnih polimernih sustava*

Priredila: Vesna VOLOVŠEK

### Uvod

Znanstveni projekt *Vibracijska dinamika i struktura multifunkcionalnih polimernih sustava* provodi se u *Zavodu za fiziku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (FKIT) Sveučilišta u Zagrebu*. Uz voditeljicu prof. dr. Vesnu Volovšek, suradnici na projektu su i prof. dr. Vjera Lopac, prof. dr. Vladimir Dananić (slika 1) te znanstvena novakinja dipl. ing. Iva Movre Šapić s *FKIT*-a i prof. dr. Lahorija Bistričić s *Fakulteta elektrotehnike i računarstva (FER)*. Projekt predstavlja proširenje prethodnih istraživanja fizikalnih svojstava djelomično uređenih molekularnih sustava na kompleksnije materijale kao što su nanokompoziti i polimerne mješavine. Dio je znanstvenog programa *Modifikacija površina u multifunkcionalnim polimernim sustavima*, a od 2009. uključen je u akciju *COST MP0701 Composites with Novel Functional and Structural Properties by Nanoscale Materials*. Istraživanja na projektu provode se u suradnji sa znanstvenicima na matičnom fakultetu, na *FER*-u, kao i s kolegama iz *Laboratorija za molekularnu fiziku i Laboratorija za molekularnu spektroskopiju Instituta „Ruđer Bošković“*.

Eksperimentalnu osnovu istraživanja čine vibracijske spektroskopije, Ramanova i infracrvena. Mjerenja se obavljaju na *Institutu Ruđer Bošković*. Dobiveni vibracijski spektri analiziraju se kvantno-mehaničkim računima dinamike slobodne makromolekule i njezinih podjedinica. Vibracijskom analizom različito tretiranih nanokompozita te modeliranjem vibracijske dinamike i strukture makromolekula i njihovih podjedinica određuje se vrsta i karakter interakcije. Budući da se fizikalna svojstva materijala mijenjaju pod utjecajem vanjskih parametara (temperature, tlaka, naprezanja, starenja, udjela aditiva), poznavanje karakterističnih vrpce i praćenje njihovih promjena u vibracijskim spektrima omogućuju razumijevanje opaženog ponašanja kompleksnih kompozitnih i nanokompozitnih materijala na molekularnoj razini, a time i kontroliranu obradu površina u međuslojevima.



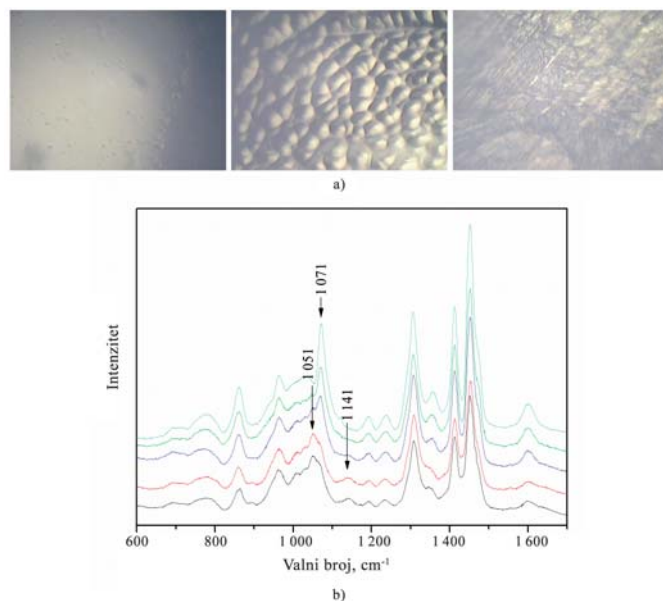
SLIKA 1 – Istraživači na projektu: prof. dr. Vesna Volovšek, prof. dr. Vladimir Dananić i prof. dr. Vjera Lopac

### Pregled istraživanja

U proteklom periodu istraživane su interakcije u poliuretanskim i polisiloksanskim nanokompozitima. Kvantno-mehaničkim računima teorije funkcionala gustoće (e. *Density Functional Theory, DFT*) istraživano je

valentno polje, plohe potencijalne energije, geometrija i vibracijski modovi aminopropiltrioksosilana (APTES) i aminopropilsilantriola (APST). Iz minimuma plohe potencijalne energije određena je struktura i energija pet mogućih konformacija molekule APTES-a u kapljevnini. Određene su vrpce karakteristične za pojedine atomske skupine i njihova ovisnost o konformaciji molekule. Praćenjem polimerizacije molekula APST-a pod utjecajem stalnoga električnog polja i sniženog tlaka određene su vibracijske vrpce osjetljive na te promjene. Modeliranjem niskofrekventnih Ramanovih spektara uočeno je postojanje akustičkih fonona međumolekulnih vibracija i optičkih fonona povezanih s libracijskim gibanjem ljestava. Istraživanje je pokazalo da električno polje utječe na orijentaciju ljestava povisujući stupanj uređenja u mikrodomenama.

Istraživane su siloksanske strukture nastale iz vodenih otopina aminopropilsilantriola (APST) različitih koncentracija (slika 2). Uočeno je da pri smanjenom udjelu vode u otopini nastaju *gauche* konformer APST-a pa takvi uvjeti sprječavaju nastanak ljestvastih siloksanskih struktura.



SLIKA 2 – a) Siloksanske strukture nastale iz vodenih otopina APST-a različitih koncentracija, b) Ramanovi spektri tih struktura

Utvrđeno je da početna koncentracija vode i brzina isparavanja iz vodene otopine APST-a znatno utječe na strukturu i konformaciju polimernih lanaca. Objašnjenje te pojave zahtijevalo je detaljno istraživanje ponašanja same vode pri niskim tlakovima i temperaturama. Tom je prilikom uočen fazni prijelaz u čistome ledu pri 84 K između leda  $I_h$  i leda XI, koji do sada još nije istražen vibracijskim spektroskopijama. Uočeno je da prilikom faznog prijelaza dolazi do neuređenja u položaju vodikova atoma unutar vodikove veze.

Istraživani su infracrveni i Ramanovi spektri APST-a dobivenog polimerizacijom na PVC podlozi pri sobnoj temperaturi. Asignacija vibracijskih spektara određena je korištenjem DFT računa za dvije različite konformacije siloksanskih prstenova: ljestvastu i kubičnu. Analiza je pokazala da se na PVC podlozi formirala ljestvasta struktura.

Mikro-Ramanovom spektroskopijom istraživane su strukture nastale na površini amorfnih pirogenih nanočestica silicijeva dioksida modificiranih APST-om u ovisnosti o primijenjenom podtlaku. Uočeno je da pri tlaku od 5 mbar nastaju *zwitter*-ionske strukture tipa  $\text{SiO} \cdots \text{H-NH}_2$ .

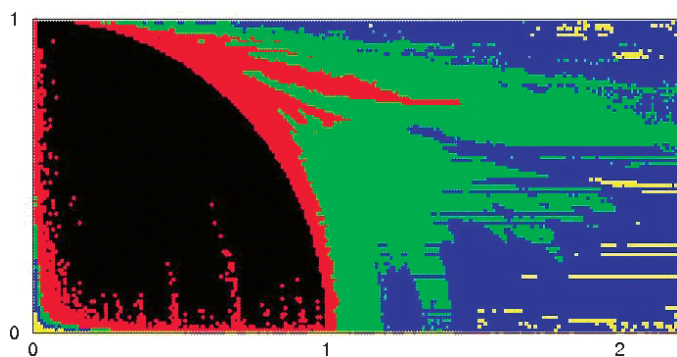
Mehanička i morfološka svojstva tankih filmova poliuretanskih nanokompozita istraživana su optičkom mikroskopijom, mjerenjem krivulje napreznja te linearnim infracrvenim dikroizmom. Analiza orijentacijske funkcije tvrdih i mekih segmenata polimera pokazala je utjecaj nanočestica punila na mehanička svojstva poliuretana.

Istraživana je molekularna struktura, konformacijska stabilnost i vibracijska dinamika molekule 3-glicidoksipropiltrimetoksisilana. DFT metoda predviđa postojanje sedam različitih konformacija molekule. Analizom temperaturne ovisnosti intenziteta Ramanovih vrpca u temperaturnom intervalu od 203 do 293 K izdvojeni su vibracijski modovi karakteristični za pojedine strukture.

Polidimetilsiloksan (PDMS) i nanodijamantni kompozit (PDMS-DND) ozračeni su protonima energije 2 MeV. Utjecaj zračenja na strukturu PDMS-a i PDMS-DND kompozita istraživana je Ramanovom, FTIR te fotoluminiscencijskom spektroskopijom. Istraživanja su pokazala da je PDMS-DND kompozit otporniji na zračenje protonima u odnosu na čisti polimer.

Sintetizirane su dvije serije tankih filmova polieter-poliuretanskih nanokompozita s različitim udjelom tvrdih segmenata te s različitim udjelom  $\text{SiO}_2$  nanočestica. Provedena su mjerenja linearnim infracrvenim dikroizmom, mjerenja mehaničkog napreznja te toplinska mjerenja (razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC). Analiziran je utjecaj vodikove veze na mehanička i toplinska svojstva nanokompozita. Pokazano je da udio tvrdih segmenata i nanočestica bitno utječe na mehanička svojstva.

Istraživana su kaotična svojstva ravninskih biljara krnjega eliptičnog oblika, koja se primjenjuju u konstrukciji dielektričnih i polimernih optičkih mikrozona (slika 3). U takvom se rezonatoru svjetlosni snop višestruko reflektira na unutarnjoj strani ruba, a slika prikazuje kako, ovisno o dvama parametrima oblika,  $g$  i  $d$ , koji opisuju visinu i širinu krnje elipse, ponašanje izlaznog snopa može biti potpuno kaotično (crne točke) ili mješovito (djelomično regularno, a djelomično kaotično, ostale boje). Uočava se oštra granica između kaotičnoga i mješovitog ponašanja, koja odgovara rezonatoru oblika krnjega kruga.



SLIKA 3 – Ovisnost stupnja kaotičnosti o parametrima oblika rezonatora

### Znanstvenoistraživačka oprema

Eksperimentalnu osnovu istraživanja čine vibracijske spektroskopije, Ramanova i infracrvena. Istraživačka oprema smještena je na *Institutu „Ruđer Bošković“*, u *Laboratoriju za molekularnu fiziku* i *Laboratoriju za molekularnu spektroskopiju* (slika 4). Dobiveni eksperimentalni rezultati analiziraju se u *Zavodu za fiziku Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*, gdje je radi toga nabavljeno četveroprocesorsko računalo na kojem je moguće izvoditi složene kvantno-mehaničke račune.



SLIKA 4 – Ramanov spektrometar Horiba Jobin-Yvon T64000

### Znanstvena usavršavanja

Suradnici na projektu usavršavali su se na *Département des Recherches Physique Sveučilišta P. i M. Curie* u Parizu, Francuska, na *Molecular Spectroscopy Unit Sveučilišta u Bradfordu*, Velika Britanija, u institutu *The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics*, Trst, Italija, te na *Department of Chemistry Sveučilišta u Južnoj Karolini*, Columbia, SAD.

### Ostale aktivnosti

Uz ove znanstvene aktivnosti suradnici na projektu aktivno se bave znanstvenim nazivljem u fizici, organizirali su više međunarodnih znanstvenih konferencija, članovi su uredništva i recenzenti međunarodnih znanstvenih časopisa te članovi *Hrvatskoga fizikalnog društva*.

### Popis radova

#### Uredničke knjige

1. *Book of Abstracts of the 18<sup>th</sup> European Symposium on Polymer Spectroscopy* (Ur. Volovšek, V., Bistričić, L., Movre Šapić, I.), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.

#### Autorske knjige

1. Lopac, V.: *Leksikon fizike*, Školska knjiga, Zagreb, 2009.

#### 2 Radovi objavljeni u indeksiranim publikacijama

1. Lopac, V., Šimić, A.: *Chaotic properties of the truncated elliptical billiards*, Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, 16(2011), 309-323.
2. Bistričić, L., Baranović, G., Leskovic, M., Govorčin Bajsić, E.: *Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-silica nanocomposites*, European Polymer Journal, 46(2010), 1975-1987.
3. Furić, K., Volovšek, V.: *Water ice at low temperatures and pressures: new Raman results*, Journal of Molecular Structure, 976(2010)(1-3), 174-180.
4. Borjanović, V., Bistričić, L., Vlasov, I., Furić, K., Zamboni, I., Jakšić, M., Shenderova, O.: *Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane)-nanodiamond composite*, Journal of Vacuum Science and Technology B, 27(2009)6, 2396-2403.
5. Movre Šapić, I., Bistričić, L., Volovšek, V., Dananić, V., Furić, K.: *DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyl-trimethoxysilane*, Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 72(2009)4, 833-840.

6. Lopac, V.: *Projekt STRUNA u teoriji i praksi - treba li nam konsenzus o nazivlju u fizici?*, Prevoditelj, XXXII(2009)88, 15-19.
7. Bistričić, L., Volovšek, V.: *The structure of aminopropylsiloxane polymerized in DC electric field*, Macromolecular Symposia, 265(2008)1, 211-217.
8. Volovšek, V., Furić, K., Bistričić, L., Leskovic, M.: *Micro Raman spectroscopy of silica nanoparticles treated with aminopropylsilane-triol*, Macromolecular Symposia, 265(2008)1, 178-182.
9. Bistričić, L., Leskovic, M., Baranović, G., Lučić Blagojević, S.: *Mechanical properties and linear infrared dichroism of thin films of polyurethane nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 108(2008)2, 791-803.
10. Bistričić, L., Volovšek, V., Dananić, V.: *Conformational and vibrational analysis of gamma-aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Molecular Structure, 834-836(2007), 355-363.
11. Volovšek, V., Bistričić, L., Dananić, V., Movre Šapić, I.: *DFT study of vibrational dynamics and structure of aminopropylsiloxane polymer*, Journal of Molecular Structure, 834-836(2007), 414-418.
12. Lopac, V.: *Problemi znanstvenog nazivlja u fizici - o pridjevima u području elektromagnetizma*, Prevoditelj, XXXI(2007)86, 30-37.

#### Radovi objavljeni u zbornicima

1. Lopac, V.: *Nazivlje u fizici - spona između znanja i znanosti*, Deveti hrvatski simpozij o nastavi fizike, Zbornik radova (Ur. Pećina, P.), Hrvatsko fizikalno društvo, Zagreb, 2009., 77-84.
2. Lopac, V.: *Elektromagnetizam kao test znanstvene i jezične pismenosti*, Osmi hrvatski simpozij o nastavi fizike, Zbornik radova (Ur. Pećina, P.), Hrvatsko fizikalno društvo, Zagreb, 2007., 60-67.
3. Bistričić, L.: *Nastava fizike na FER-u u sklopu Bolonjskog procesa*, Osmi hrvatski simpozij o nastavi fizike, Zbornik radova (Ur. Pećina, P.), Hrvatsko fizikalno društvo, Zagreb, 2008., 214-217.

## Uspostavna potpora Hrvatske zaklade za znanost – Dinamička mehanička analiza polimera i kompozita

Priredila: Tatjana HARAMINA

### Uvod

Hrvatska zaklada za znanost do danas je tri puta raspisala natječaj za projekte unutar programa *Priljev mozgova – Uspostavna potpora*. Cilj je tog programa *vrhunskim znanstvenicima do 35 godina starosti omogućiti uspostavu samostalnog istraživanja u Hrvatskoj i razvoj karijere unutar Europske znanstvene zajednice*.<sup>1\*</sup> Iz tog se razloga projektima podupire kupnja opreme s maksimalno 80 % dodijeljenih sredstava te financiranje jednoga znanstvenoga novaka tijekom tri godine. Pravo na prijavu imaju hrvatski i strani znanstvenici koji su dobili potporu svoje ustanove. Projekti se prijavljuju po znanstvenim područjima, a financira se po jedan projekt iz područja biomedicinskih, prirodnih, tehničkih, biotehničkih znanosti, društvenih i humanističkih znanosti.

U svibnju 2010. na području tehničkih znanosti odobren je trogodišnji projekt *Dinamička mehanička analiza polimera i kompozita* vrijedan 1 095 000 kn. Voditeljica projekta je doc. dr. sc. Tatjana Haramina s *Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu*. Istraživači na projektu su Ana Pilipović, dipl. ing., prof. dr. sc. Janoš Kodvanj i dr. sc. Irena Žmak (slika 1). Premda mali broj suradnika, na projektu su zastupljena tri velika zavoda s FSB-a: *Zavod za materijale*, *Zavod za tehnologiju* i *Zavod za tehničku mehaniku*. Inozemni suradnik na projektu je Dr. rer. nat. Ole Hölck s *Fraunhoferova instituta za pouzdanost i mikrointegraciju* (nj. *Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, Faunhofer IZM*) iz Berlina te je u sklopu projekta potpisan *Memorandum o razumijevanju između FSB-a i Fraunhofer IZM-a*. Izvođenje projekta počelo je 1. srpnja 2010. Vrednovanje izvođenja projekta je semestralno, a u slučaju da svih šest vrednovanja bude pozitivno, projekt završava 30. lipnja 2013.



SLIKA 1 – Suradnici na projektu: Ana PILIPOVIĆ, Janoš KODVANJ i Tatjana HARAMINA

### Pregled projekta

Cilj je obnoviti *Laboratorij za nemetale FSB-a* kupnjom uređaja za dinamičko-mehaničku analizu (DMA) te započeti istraživanja u području viskoelastičnosti, odnosno prijelaza u staklasto stanje. Tijek projekta uvjetovan je dinamikom isplate odobrenih sredstava i visokom cijenom potrebnog uređaja. Cijena uređaja ograničila je i financiranje novaka na samo jednu godinu, i to posljednju. Sredstva se ne dodjeljuju jednokratno, nego u šest rata, a ugovorom je određeno da se u jednoj godini može dodijeliti najviše 365 000 kn. Zbog toga se u prvoj godini istraživanja na ovom projektu radi bez novog uređaja, a prema financijskom planu, tek nakon uplate treće rate bit će dovoljno sredstava za njegovu nabavu

\* www.hrzz.hr