

Utjecaj modifikacije nanočestica TiO₂ na starenje poliakrilatnih sustava

Tolo, Karolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:992553>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Karolina Tolo

UTJECAJ MODIFIKACIJE NANOČESTICA TiO₂ NA STARENJE
POLIAKRILATNIH SUSTAVA
ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić
dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2018.

Velika zahvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na prilici dasudjelujem u ovoj priči i budem dio jednog zanimljivog istraživanja. Posebno zahvaljujem dr. sc Zrinki Buhin Šturlić na svom vremenu i strpljenju koje je posvetila da prenese svoje znanje i iskustvo.

*Najveća zahvala mojim roditeljima i sestrama Matei i Katarini, hvala Vam što ste vjerovali kada nitko nije, što ste pomogli da i dalje svoje snove snijem, hvala Vam!
Također, hvala i Borisu na nesebičnom razumjevanju i potpori. Hvala ti za sve!
Bez Vas bi bilo puno teže.*

SAŽETAK

Poliakrilati su izuzetno postojani na djelovanje atmosfere, svjetla, kisika, kiselina i lužina, te se najviše upotrebljavaju kao zaštitni premazi, ljepila ili lakovi. TiO_2 punilo se najčešće koristi kao bijeli pigment, zbog svog visokog difrakcijskog indeksa i sposobnosti reflektiranja svjetlosti i visoke otpornosti na UV zračenje (rutilni kristalni oblik). Polimerni nanokompoziti predstavljaju polimerne materijale koji sadrže nanopunila, pa se definiraju kao višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta. Korištenje nanopunila za poboljšanje svojstava polimera dovelo je do razvoja polimernih nanokompozita koji imaju jedinstvena mehanička, električna, optička, kemijska i magnetska svojstva.

U ovom radu pripremljeni su filmovi iz poliakrilatne (PAK) emulzije te PAK/ TiO_2 emulzija s 1% nemodificiranog TiO_2 punila i TiO_2 nanopunila modificiranog različitim vrstama silana, kationskim inicijatorom te neionskim emulgatorom. Ispitivan je utjecaj dodatka punila kao i utjecaj modifikacije površine punila na svojstva filmova PAK filma nakon izlaganja filmova UV zračenja. Toplinska svojstva filmova istraživana su tehnikama; diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA), a mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici.

Rezultati su pokazali da filmovi s 1% nemodificiranog i modificiranog TiO_2 punila imaju staklište niže od sobne temperature. Dodatak 1% nemodificiranog i modificiranog TiO_2 punila djeluje na poboljšanje toplinske stabilnosti PAK matrice. PAK matrica i PAK/ TiO_2 filmovi nakon provedenog UV zračenja imaju svojstva plastomernih materijala. Dodatak TiO_2 punila uzrokuje sniženje prekidne čvrstoće u odnosu na čistu PAK matricu, međutim povećava prekidno istezanje.

Ključne riječi: poliakrilati, TiO_2 , UV degradacija, DSC, TGA, mehanička svojstva.

ABSTRACT

Polyacrylates are extremely resistant to the action of atmosphere, light, oxygen, acids and alkalis, and are most used as protective coatings, adhesives or varnishes. The TiO₂ filler is most often used as white pigment, due to its high diffraction index and ability to reflect light and high resistance to UV radiation (ruthenium crystal form). Polymeric nanocomposites represent polymeric materials containing nanofiller, and are defined as multiphase systems in which the continuous phase is polymer matrix, and the discontinuous phase is inorganic filler. Use of the nanofiller to improve polymer properties has led to the development of polymer nanocomposites which have unique mechanical, electrical, optical, chemical and magnetic properties.

In this work films from polyacrylate (PAK) emulsions and PAK / TiO₂ emulsions with 1% unmodified TiO₂ fillers and TiO₂ modified by various silans, with cation initiator and non-ion emulsifier are prepared. The effects of filler addition as well as the influence of surface filler modification on the properties of PAK films after exposure to UV radiation were investigated. Thermal properties of films were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), and the mechanical properties by tensile test.

The results showed that films with 1% of unmodified and modified TiO₂ fillers had a glass transition temperature lower than room temperature. Adding 1% of non-modified and modified TiO₂ fillers improve the thermal stability of the PAK matrix. PAK matrix and PAK/TiO₂ film after UV radiation have properties of elastomer materials. The addition of TiO₂ filler cause lowering of strength at break comparing to PAK matrix, but it increases the elongation at break.

Keywords: polyacrylates, TiO₂, UV degradation, DSC, TGA, mechanical properties.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI UVOD	2
2.1. Emulzijska polimerizacija	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije	3
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije	3
2.2. Formiranje filma	4
2.3. Nanokompozitni materijali	5
2.3.1. Priprava nanokompozita	8
2.4. TiO ₂	9
2.5. PMMA i PBA	10
2.5.1. Poli(metil-metakrilat)-PMMA	10
2.5.2. Poli (butil-akrilat) – PBA	11
2.6. Utjecaj UV zračenja na polimerne materijale	11
2.7. Tehnike karakterizacije	13
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	13
2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	14
2.7.3. Mehanička svojstava	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Priprava filmova	19
3.2. Ubrzano izlaganje filmova UV zračenju u QUV uređaju	20
3.3. Karakterizacija filmova	21
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	21
3.3.2. Određivanje toplinske razgradnje tehnikom termogravimetrijske analize	22
3.3.3. Ispitvanje mehaničkih svojstava	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije	24
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize	25
4.3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava	30
5. ZAKLJUČAK	33
6. LITERATURA	34
7. ŽIVOTOPIS	36

1. UVOD

Emulzijska polimerizacija je vrsta heterogene lančane polimerizacije, u kojoj se reakcija provodi s monomerima koji se pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora prevode u koloidnu disperziju polimera, tzv. lateks¹. Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, disperzijski medij, inicijator i emulgator, a postupak emulzijske polimerizacije se odvija u tri intervala^{2,3}.

Polimerni nanokompoziti su materijali kod kojih je polimerna matrica kontinuirana, a punilo diskontinuirana faza sustava. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici⁴.

Razgradnja polimera je proces kojim slabe njegova uporabna svojstva. Razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi koji su izazvani kemijskim ili fizičkim utjecajem. Do ubrzavanja fotokemijske razgradnje polimera dolazi u prisustvu kisika, te se takva razgradnja naziva fotooksidacija⁵. Zbog svoje visoke otpornosti na UV zračenje, TiO₂ se često koristi kao punilo u polimernim nanokompozitima na bazi poliakrilata kao zaštitni premaz drva od UV zračenja⁶.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj modifikacije nanočestica TiO₂ različitim vrstama modifikatora na toplinska i mehanička svojstva nakon izlaganja poliakrilatnih sustava UV zračenju.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Emulzijska polimerizacija

Procesi polimerizacije su procesi koji se mogu provoditi u plinovitoj, krutoj te tekućoj fazi, gdje razlikujemo homogenu i heterogenu polimerizaciju, koja ovisi o mediju provođenja.

Emulzijska polimerizacija je vrsta heterogene lančane polimerizacije, u kojoj se reakcija provodi s monomerima koji se pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora nalaze u obliku vodenih emulzija. Na taj način dobije se koloidna disperzija polimera tzv. lateks s veličinom čestica od 0,1 do 3 μm . Kada se govori o emulzijskoj polimerizaciji bitno je napomenuti da se razlikuje od ostalih tehnika polimerizacije. Jedna od glavnih razlika je da se emulzijska polimerizacija odvija u jako malom volumenu. Procesi emulzijske polimerizacije odlikuju se velikom brzinom reakcije pri čemu nastaju polimeri velikih molekulskih masa¹.

Kao i svaka metoda i emulzijska polimerizacija ima svoje prednosti i nedostatke. Najznačajnija prednost emulzijske polimerizacije je s ekološkog stanovišta obzirom da je disperzni medij u emulzijskoj polimerizaciji voda. Polimerizacija se odvija pri niskim temperaturama od 20 °C do 80 °C, pri čemu nastaju polimeri velikih molekulskih masa uz velike brzine polimerizacije koje ne utječu na molekulsku masu dobivenog polimera, te mala viskoznost emulzije koja omogućuje lako rukovanje s dobivenim lateksom². Temperatura procesa se lako kontrolira, budući da se toplina reakcije trenutno prenosi na vodeni medij i svako pregrijavanje je na taj način spriječeno. Reakcija teče vrlo brzo u usporedbi s polimerizacijom u masi i polimerizacijom u otopini, a srednja molekulska masa dobivenog polimera je znatno veća nego kod produkata dobivenih u sličnim uvjetima jednom od dvije prije navedene metode. Zbog toga je metoda emulzijske polimerizacije od posebnog tehnološkog značaja, te se veliki broj industrijskih polimerizacija izvodi na taj način¹.

Tijekom reakcije često je potrebno ukloniti vodu, što je nedostatak ove metode jer zahtjeva dodatne postupke, kao i onečišćenje nastalog polimera emulgatorom⁷.

Sintetski lateks dobiven postupkom emulzijske polimerizacije koristi se za proizvodnju sintetičkih guma, adheziva, boja, premaza, nosača lijekova i polimernih nosača za pročišćavanje proteina itd. Danas se postupkom emulzijske polimerizacije proizvode tone sintetskog lateksa za široku upotrebu. Najčešće korišteni monomeri u postupku emulzijske

polimerizacije su butadien, stiren, akrilonitril, poliakrilati, poli(metil-metakrilat), vinil-acetat i vinil-klorid⁷.

2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, disperzijski medij, inicijator i emulgator. Mogu se koristiti i neke pomoćne tvari kao što su pufferi, kiseline, baze, sredstva protiv starenja, biocidi itd².

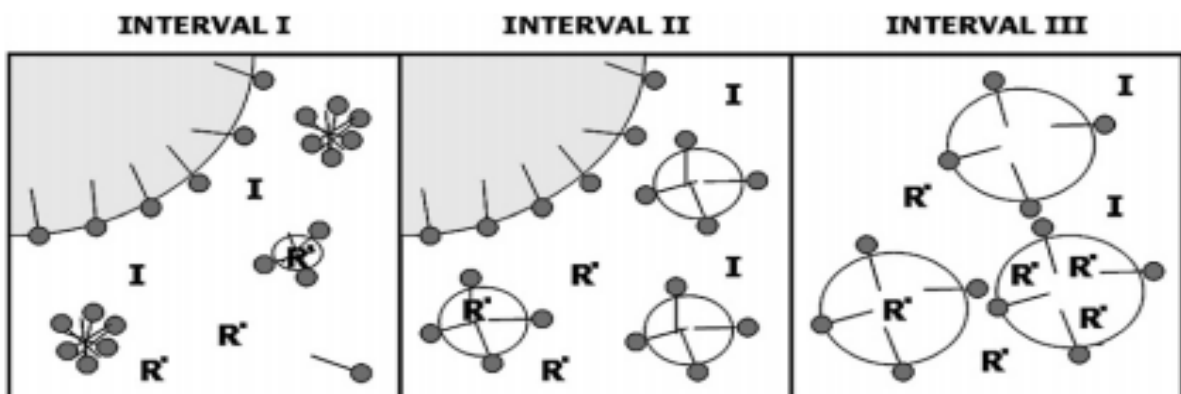
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

U početnoj fazi emulzijske polimerizacije sustav se sastoji od monomera, vode, emulgatora i inicijatora. Na samom početku emulzijske polimerizacije koncentracija emulgatora je iznad kritične micelarne koncentracije te se emulgator pretežito nalazi u obliku micela³.

Mehanizam emulzijske polimerizacije sastoji se od tri različita intervala:

- I. Početna faza (stvaranje čestica ili nukleacija)
- II. Faza rasta čestica
- III. Završna faza

Navedeni intervali prikazani su na *slici 1*.



Slika 1. Mehanizam emulzijske polimerizacije³

U prvom stupnju ili intervalu I (*slika 1*), koji se još naziva nukleacija dolazi do oko 15 % konverzije monomera u polimer. Dodatkom inicijatora u reakcijsku smjesu slobodni radikali, koji iniciraju polimerizaciju, nastaju u vodenoj fazi i difundiraju u micelle emulgatora. Micele

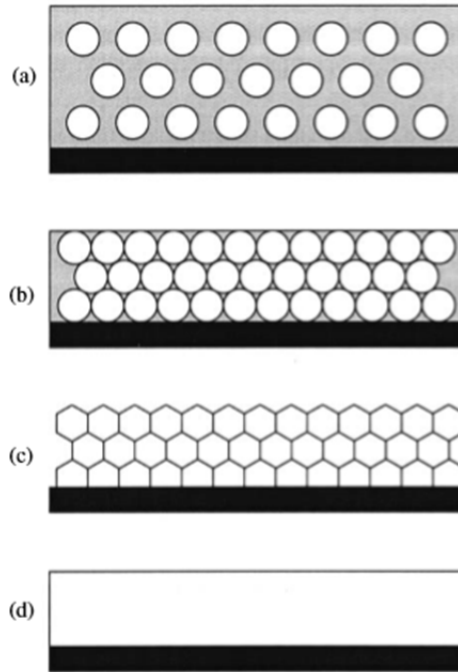
postupno rastu i prelaze u čestice lateksa. U tom stupnju postupno se povećava ukupna brzina reakcije, jer se stalno povećava broj aktivnih micela u kojima se zbiva reakcija polimerizacije.

U drugom stupnju ili intervalu II (*slika 1*) reakcija polimerizacije se nastavlja u ustaljenom broju čestica lateksa uz stalnu brzinu reakcije s tim da se postupno smanjuju veličina i broj monomernih kapljica, a povećava veličina čestica lateksa. Pri oko 60 % konverzije kapljice monomera postupno nestaju, a u česticama lateksa se nalazi sav neizreagirani monomer.

U trećem stupnju ili intervalu III (*slika 1*) brzina reakcije se postupno smanjuje sa smanjenjem koncentracije monomera u česticama lateksa pretvorbom u polimerne molekule, do njegove potpune konverzije u polimer. Na kraju procesa polimerizacije dobivaju se stabilne čestice lateksa promjera 0,1-3 μm , veličine između početnih micela i početnih kapljica monomera¹.

2.2. Formiranje filma

S obzirom da lateks ima veliku upotrebu kao boje i zaštitni premazi jako je bitno stvaranje kohezivnog filma. Pojedinačni monomeri lateksa tijekom premazivanja moraju srasti jedan sa drugim kako bi se stvorio glatki polimerni film. Proces stvaranja filma sastoji se od nekoliko faza. Prva faza stvaranja polimernog filma sastoji se od isparavanja vode iz lateksa (*slika 2.a*), što uzrokuje da se čestice lateksa počnu približavati jedan drugom, odnosno počinju se dodirivati (*slika 2.b*). U sljedećoj fazi kapilarne sile zbijaju čestice lateksa time ih deformiraju tako da one tvore heksagonalni oblik (*slika 2.c*), zaostala voda isprava i tijekom druge faze. Ako su čestice mekane i polimerni lanci dovoljno pokretljivi, u završnoj fazi dolazi do međupovršinske difuzije polimernih lanaca (*slika 2.d*)⁸.



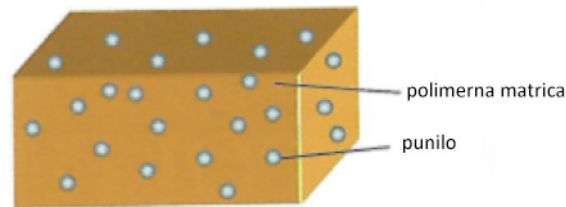
Slika 2. Proces formiranja filma: a) vodena disperzija polimernih čestica, b) isparavanje otapala i približavanje čestica lateksa, c) deformacija čestica, d) formirani film⁶

Veliku ulogu pri stvaranju filma ima temperatura pri kojoj dolazi do formiranja filma. Povećanjem temperature povećava se brzina stvaranja filma. Lijevanjem lateksa na podlogu određena je minimalna temperatura pri kojoj se formira film. Neprozirni film nastaje ako se lateks lijeva na temperaturi nižoj od minimalne temperature, a ako se lijeva na temperaturi višoj od minimalne temperature nastaje prozirni kontinuirani film⁸. Kod neprozirnog filma prisutne su pukotine koje raspršuju svjetlost⁹. Minimalna temperatura na kojoj dolazi do formiranja filma obično je veća od T_g . Ukoliko je T_g lateksa veći od temperature na kojoj se provodi formiranje filma, velika je vjerojatnost da formirani film sadrži pukotine⁸.

2.3. Nanokompozitni materijali

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima barem jedna komponenta ima submikronske dimenzije ($<1 \mu\text{m} = 10^{-6} = 10^3 \text{ nm}$). Možemo ih smatrati novim materijalima u kojima strukture nanometarskih dimenzija pridonose novim svojstvima koje ne posjeduju klasični kompoziti¹⁰.

Polimerni materijali koji sadrže punila nazivaju se polimerni kompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta (punilo) (slika 3)⁴.



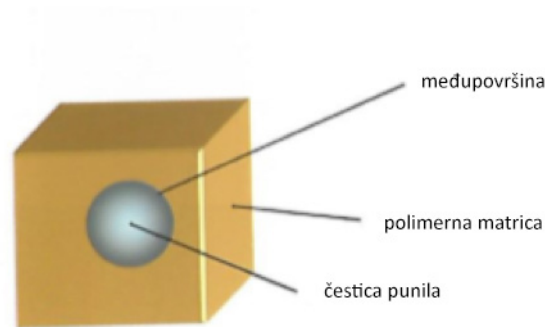
Slika 3. Shematski prikaz kompozita⁴

Polimernim materijalima dodaju se sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala te da se snizi cijena materijala. U počecima primjene polimernih materijala koristila su se klasična mikropunila u obliku čestica, vlakana ili slojevita nanopunila. Dodatak mikropunila obično rezultira narušavanjem nekih svojstava kao što su gustoća, krutost, poroznost te mehanička svojstva. U današnje vrijeme uz mikropunila, sve se više koriste nanopunila, a mnoga istraživanja su usmjerena u područje nanokompozita. Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi čija anorganska komponenta (punilo) ima najmanje jednu dimenziju u nano veličini, tj. manju od 100 nm. Značajne razlike između mikro i nanokompozita su posljedica razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju⁴. Polimerni nanokompoziti pokazuju bolja svojstva u odnosu na čiste polimere, kao što su veća čvrstoća, veći modul, dobra dimenzijska i kemijska stabilnost i drugo¹¹.

Razlika u veličini čestica punila

Neki polimeri su optički transparentni, tj. prozirni su. Ako se u takav polimer doda punilo mikro dimenzija on će izgubiti svoju transparentnost, ali ako je dodano punilo nanodimenzija polimer će održati tu transparentnost, jer je valna duljina svjetlosti veća od veličine nanopunila. Svjetlost se ne lomi i ne dolazi do gubitka transparentnosti. Mala veličina čestica utječe na specifična svojstva samih čestica, također ne stvaraju velike koncentracije naprezanja prilikom vanjskog opterećenja pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kod nanokompozita u odnosu na kompozite (mikrokompozite)⁴.

Veličina međupovršine

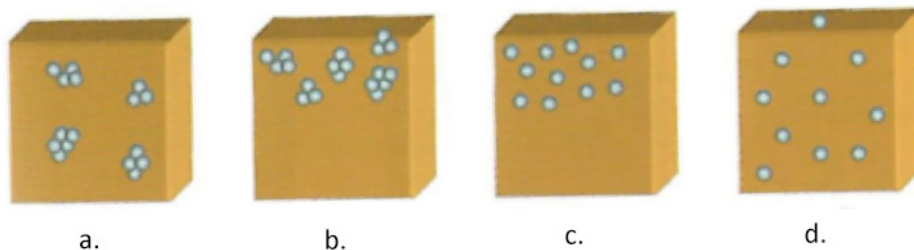


Slika 4. Shematski prikaz međupovršine u kompozitnom sustavu⁴

Na međupovršini (prikazanoj na *slici 4*) odnosno kontaktu između polimera i punila uspostavljaju se razna disperzna i polarna međudjelovanja ili kemijske veze koje znatno utječu na svojstva kompozita. U sustavima u kojima je punilo dobro dispergirano i raspodijeljeno u polimernoj matrici veličina međupovršine odgovara veličini čestica punila. Smanjenjem veličine čestica punila omjer površine i volumena punila znatno se povećava te za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću međupovršinu s okolnom polimernom matricom

Morfologija kompozita

Morfologija polimernih kompozitnih sustava uključuje veličinu, oblik i raspodjelu punila unutar polimerne matrice. Ako imamo isti volumni udio punila u matrici, ali smanjujemo veličinu čestica punila, s mikro na nano dimenziju, dolazi do povećanja broja čestica punila u sustavu, te se udaljenosti između tih čestica smanjuju. Moguća raspodjela nanopunila u polimernoj matrici prikazana na *slici 5*⁴.

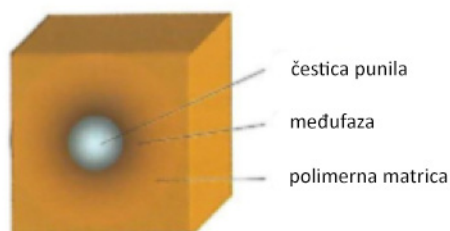


Slika 5. Moguće morfologije nanokompozita a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost punila, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila⁴

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici.

Udio matice u međufaznom sloju

Međufazni sloj ili međufaza (prikazana na slici 6) trodimenzionalan je kontakt između faza u kompozitnom sustavu. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula i dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube⁴.



Slika 6. Međufaza u polimernim kompozitima⁴

2.3.1. Priprava nanokompozita

Nanokompozitni sustavi se mogu pripremiti iz otopine zamješavanjem čestica nanopunila u otopinu polimera ili iz taline polimera te *in situ* polimerizacijom monomera ili punila.

Priprava iz otopine se odvija u više faza. U prvoj fazi nanopunilo je dispergirano u otapalu u kojem mora biti topljiv i polimer, zatim se doda otopina polimera i ukloni otapalo isparavanjem. Nedostatak ove metode je što može doći do taloženja čestica nanopunila na dno ili do njihove agregacije. Da bi se izbjeglo taloženje i agregiranje dispergiranom nanopunilu i otopini polimera dodaje se neotapalo.

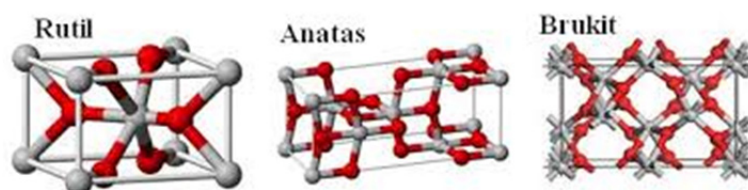
Postupak priprava nanokompozita iz taline se provodi u uređajima ekstruderima koji imaju dva kružna vijka gdje je temperatura veća od temperature pri kojoj se tali polimer. Dakle, doda se polimer i punilo, koji se homogeniziraju taljenjem. Nedostatak postupka priprave iz taline je mogućnost toplinske i mehaničke razgradnje polimera, budući da se proces odvija pri povišenoj temperaturi .

Priprava *in situ* polimerizacijom, zasniva se na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera ili u disperznom mediju. Zatim slijedi polimerizacija monomera standardnim procesima polimerizacije. Veliki nedostatak ove metode je odgovarajuća dispergiranost punila u monomeru. Riješenje ovog problema često zahtjeva obradu površine čestica nanopunila⁴.

2.4. TiO₂

Titanijev dioksid je prirodni mineral koji ima široku primjenu te je zbog toga postao dio našeg svakodnevnog života. Što se tiče njegove primjene, nalazi se u proizvodima za široku potrošnju, kao što su kozmetika, boje i lakovi, tekstil, papir i plastika i druge. TiO₂ se uglavnom koristi kao bijeli pigment, zbog svog visokog difrakcijskog indeksa i sposobnosti reflektiranja svjetlosti i visoke otpornosti na UV zračenje¹².

TiO₂ se javlja u nekoliko amornih kristaliničnih oblika, a od značajnijih su rutil, anatas i brukit, koji su prikazani na slici 7.



Slika 7. Kristalne modifikacije titanijevog dioksida¹³

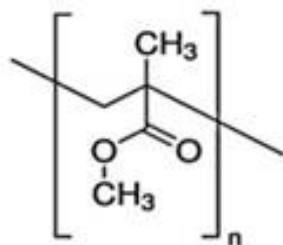
Oblik brukit ima romboedarsku kristalnu modifikaciju i najnestabilniji je, te nije prikladan za primjenu, dok antas i rutil imaju tetragonsku kristalnu modifikaciju. Za zaštitu premaza drva od UV zračenja, koristi se rutilni oblik TiO_2 , jer je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog, iako oba oblika pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti⁶.

2.5.PMMA i PBA

Poli(metil-metakrilat)-PMMA i poli(butil-akrilat)-PBA pripadaju polimerima estera akrilne kiseline. Od velikog broja estera akrilne kiseline tehnički su najvažniji poliakrilati s alkilnim skupinama (R): -metil, -etil, -n-butil i 2-etil-heksil. Poliakrilati su izuzetno postojani na djelovanje atmosfere, svjetla, kisika, kiselina i lužina, pa se najviše upotrebljavaju kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradi papira, tekstila, kože i drva .

2.5.1. Poli(metil-metakrilat)-PMMA

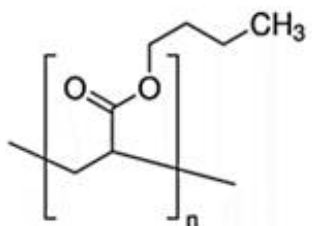
PMMA, čija je kemijska struktura prikazana na *slici 8*, je amorfan polimer velike prozirnosti, odlikuje ga visoka čvrstoća, površinska tvrdoća, dobra preradljivost te postojanost oblika. Izuzetno postojan na djelovanje atmosfere, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Nedostatci su krtost, niska temperature uporabe i zapaljivost¹³. Relativna molekularna masa mu iznosi od 20.000 do 35.000 jer se s većom masom teško prerađuje. Izuzetno je postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika¹⁴.



Slika 8. Kemijska struktura PMMA

2.5.2. Poli (butil-akrilat) – PBA

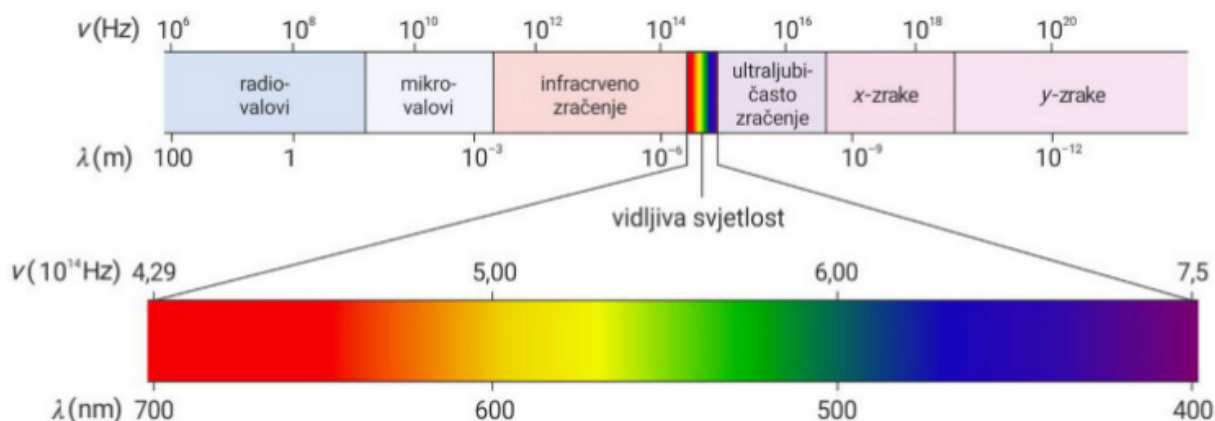
Poli(butil-akrilat) se dobiva polimerizacijom butil-akrilata. PBA (kemijska struktura prikazana na slici 9) je transparentan, mekan i elastičan polimer, male čvrstoće i velikog istezanja.



Slika 9. Kemijska struktura PBA

2.6. Utjecaj UV zračenja na polimerne materijale

Razgradnja polimera je proces kojim slabe njegova uporabna svojstva. Razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi koji su izazvani kemijskim ili fizičkim utjecajem. Fotokemijska razgradnja je razgradnja pod utjecajem svjetlosti i to elektromagnetskog zračenja valne duljine $< 400 \text{ nm}^5$.



Slika 10. Spektar elektromagnetskog zračenja¹⁵

Valne duljine svih navedenih valova čine tzv. elektromagnetski spektar, prikazan na *slici 10*. Najveću energiju i najmanju valnu duljinu imaju γ -zrake. Iza γ -zraka nalaze se rendgenske ili X zrake. Zrake niže energije i veće valne duljine od X zraka nazivamo ultraljubičastim zrakama (UV), a njihovo spektralno područje ultraljubičastim. Iza UV zračenja nalazi se vidljivo zračenje (VIS). Vidljivo zračenje obuhvaća najuži dio valnih duljina i to je jedino zračenje iz elektromagnetskog spektra koje ljudsko oko može detektirati. Povećanjem valnih duljina vidljivi spektar se nastavlja na infracrveno (IC) zračenje koje se zatim daljnim povećanjem valnih duljina naziva radiovalovima, mikrovalovima, kratkim valovima, srednjim valovima i dugim valovima¹⁶.

Za cijepanje primarnih valentnih veza u polimernom lancu dovoljna je energija elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog područja. Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje, molekula mora apsorbirati svjetlosnu energiju što znači da u molekuli moraju postojati strukture koje apsorbiraju svjetlost u tom području elektromagnetskog spektra. Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu⁵.

Posljedice fotokemijske razgradnje su:

- obojenje materijala
- nastajanje mikronapuklina na površini
- slabljenje mehaničkih svojstava
- slabljenje električnih svojstava.

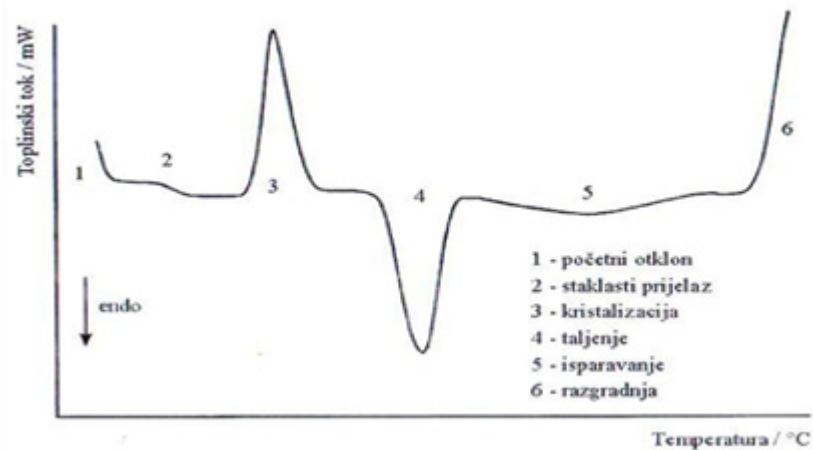
Do ubrzavanja fotokemijske razgradnje dolazi u prisustvu kisika, te se takva razgradnja naziva fotooksidacija. Inicijacija fotooksidacije ostvaruje se fotokemijskom razgradnjom, a nakon nje slijedi propagacija koja se odvija mehanizmom slobodnih radikala. Slobodni radikali nastali fotokemijskom razgradnjom reagiraju s kisikom te nastaju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i CO₂. Posljedica ovih reakcija je cijepanje dugih polimernih lanaca i smanjenje molekulne mase. Jednom kad započne reakcija, ona se nastavlja kao autokatalitička reakcija te se odvija i bez prisustva svjetla. Reakcijama fotooksidacije vrlo lako podliježu polimeri koji su vrlo otporni na utjecaj kisika.⁵

2.7. Tehnike karakterizacije

2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*eng.* differential scanning calorimetry, *DSC*) jedna je od najčešće korištenih tehnika toplinske analize. To je relativno nova tehnika čije je korištenje uznapredovalo od šezdesetih godina prošlog stoljeća. Najveća primjena DSC tehnike se koristi kod polimera i farmaceutika. Velika prednost prilikom analize uzorka DSC tehnikom je mala količina uzorka. Najvažniji parametar takve analize je temperatura preko koje se dolazi do drugih podataka. DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske degradacije i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima¹⁷.

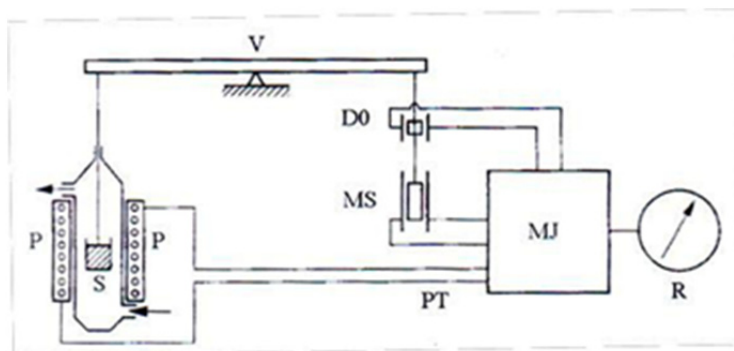
Danas se najviše proizvode dvije vrste DSC uređaja, uređaj s kompenzacijom snage (*eng.* power-compensating DSC) i uređaj s toplinskim tokom (*eng.* heat-flux DSC)¹⁸. Ispitani uzorak poznate mase se grije ili hladi zadanim temperaturnim programom u određenoj atmosferi pri čemu se promjene toplinskog kapaciteta manifestiraju kao promjene u protoku topline, odnosno snazi grijača instrumenta za održavanje izotermnih uvjeta između termoparova termostiranog bloka ispitivanog uzorka i referentnog uzorka. Time se omogućava uočavanje prijelaza kao što su staklište (T_g), talište (T_m), promjene faza i umrežavanje, odnosno svih promjena koje utječu na protok topline materijala. S obzirom da glavina materijala podliježe nekoj vrsti prijelaza, diferencijalna pretražna kalorimetrija se koristi u mnogim industrijama. Najveća prednost ove metode njena je jednostavnost i brzina kojom mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi¹⁹. Na *slici 11* prikazan je opći izgled DSC termograma. Na koje su vidljiv prijelaz (2) koji odgovara temperaturi staklastog prijelaza (T_g), endoterm (3) koji odgovara kristalizaciji te endoterm (4) koji opisuje tajenje uzorka i prijelazi ili promijene na krivulji (5 i 6) koji odgovaraju isparavanju i razgradnji.



Slika 11. Opći DSC termogram²⁰

2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (*eng.* Thermogravimetric analysis, TGA) se koristi za ispitivanje fizikalnih promjena i kemijskih reakcija prilikom kojih dolazi do promjene mase ispitivanog uzorka. Promjena mase uzorka bilježi se kao funkcija temperature ili vremena pri kontroliranom temperaturnom režimu i kontroliranoj atmosferi unutar peći. TGA mjerenja provode se s ciljem ispitivanja razgradnih svojstava i toplinske postojanosti materijala pri temperaturama do 1000 °C. Ukoliko se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti o vremenu radi se o izotermnoj termogravimetriji, dok se prilikom mjerenja ovisnosti mase ispitka o temperaturi radi o dinamičkoj termogravimetriji. Tehnika služi za karakterizaciju materijala koji pokazuju gubitak ili prirast mase ovisno da li podliježu raspadu, oksidaciji, dehidraciji. Termogravimetrijska analiza posebno je prikladna za istraživanje polimera i njihovih dodataka te različitih materijala organske i anorganske prirode²¹. TGA je široko primjenjivana metoda karakterizacije i ispitivanja materijala i kao takva zastupljena je u mnogim industrijama²². Na *slici 12* prikazana je shema TG uređaja.



Slika 12. Shema TG uređaja: V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, DO-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj²⁰

2.7.3. Mehanička svojstava

Mehanička svojstva nekog materijala predstavljaju njegovo ponašanje pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja, a određuju se raznim statičkim i dinamičkim ispitivanjima. Kao rezultat ispitivanja mehaničkih svojstava najčešće se dobivaju dijagrami na kojima je prikazana ovisnost deformacije (istezanja), ϵ o naprežanju, σ (slika 13).

Deformacija se može opisati kao mjera promjene geometrijskog oblika i dimenzija tijela pod djelovanjem vanjskih sila, a naprežanje je definirano kao unutrašnja sila kojom se tijelo odupire vanjskim silama, razdijeljena po površini presjeka. Općenito vrijedi da veličina naprežanja u nekoj točki ovisi o veličini (dimenzijama) i obliku tijela, veličini i raspodjeli vanjskog opterećenja te orijentaciji presjeka kojem pripada točka tijela. Za naprežanja u polimerima postoji još nekoliko utjecajnih čimbenika od kojih su najvažniji kemijska svojstva, struktura makromolekula, stupanj kristalnosti ili umreženosti i dodaci za polimerne materijale i proizvode²³.



Slika 13. Dijagram naprezanje-istežanje²³

Karakteristične točke i područja prikazani na dijagramu su sljedeći:

- 0 - I – linearno područje;
- I - II – područje elastičnosti;
- II - IV – područje hladnog tečenja;
- II – točka popuštanja materijala;
- IV – točka prekida;
- ϵ_b – prekidno istežanje;
- σ_b – prekidna čvrstoća;
- površina ispod krivulje – žilavost materijala.

Kao što se može vidjeti na slici 13, kada na neki materijal djelujemo vanjskom silom, mijenja se njegova unutrašnja struktura. U slučaju polimernih materijala, dolazi do promjene konformacije makromolekula, odnosno one se nastoje ispružiti u smjeru djelovanja vanjske sile. Kako se iznos primijenjene sile povećava, mijenja se i sama deformacija u materijalu, pa tako razlikujemo nekoliko područja na dijagramu ovisnosti deformacije o naprežanju.

Područje koje se na slici 13 nalazi između 0 i I naziva se linearnim područjem i u njemu vrijedi Hooke-ov zakon, odnosno naprežanje je linearno proporcionalno deformaciji.

Vrijedi:

$$E = \sigma \epsilon \quad (1)$$

Nagib pravca, E naziva se Youngov modul i mjera je krutosti materijala.

Područje između I i II je područje elastičnosti i ovdje prestaje vrijediti Hooke-ov zakon. Povećanjem napreznja deformacija se više ne povećava linearno, no ona i dalje raste sve do tzv. točke popuštanja (II). Ovdje deformacija počinje naglo opadati obzirom da materijal počinje popuštati zbog promjene njegove unutarnje strukture, tj. konformacije i orijentacije makromolekula.

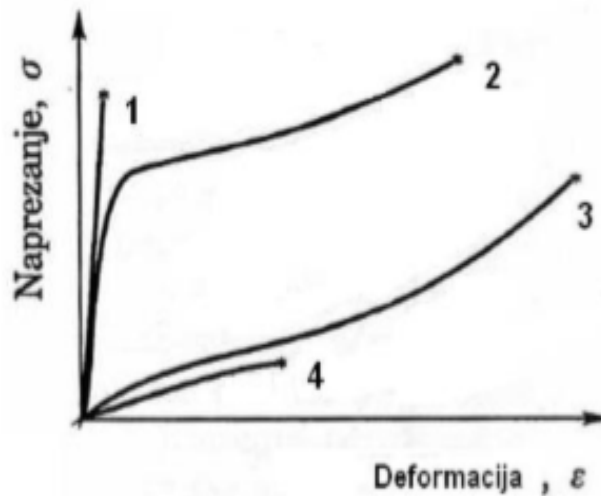
Između točaka II i III nalazi se tzv. područje „hladnog tečenja“ gdje primjenom nepromijenjenog iznosa sile dolazi do velikog istežanja. Makromolekule se u ovom području orijentiraju u smjeru djelovanja sile uz povećanje čvrstoće okomito na to djelovanje. U području između III i IV dolazi do potpune promjene konformacije makromolekula i njihove orijentacije te one dobivaju uređenu strukturu (III). Zbog toga počinju pružati veći otpor, pa je potrebno primijeniti i veću silu kako bi se materijal mogao deformirati. Zato se ovdje počinje povećavati napreznje koje raste sve do točke pucanja (IV), definirane prekidnom čvrstoćom (σ_b) i prekidnim istežanjem (ϵ_b).

Površina ispod krivulje σ - ϵ predstavlja žilavost materijala koja se definira kao otpornost materijala na udarna opterećenja, odnosno kao količina energije koju materijal može apsorbirati prije nego što dođe do loma. Što se tiče mehaničkih svojstava nekog materijala, osim žilavosti, važno je spomenuti i njegovu čvrstoću, krutost te tvrdoću. Čvrstoća materijala je zapravo njegova otpornost prema pojavi loma, trajnih plastičnih deformacija i/ili oštećenja. Krutost je otpornost prema deformiranju, odnosno promjeni oblika i dimenzija pod djelovanjem nekog opterećenja. Suprotan pojam od krutosti bila bi istezljivost koja se može definirati kao sposobnost materijala za deformiranje. Tvrdoća predstavlja otpornost materijala prema zadiranju stranog tijela u njegovu površinu, odnosno strukturu.

Izgled krivulje σ - ϵ ovisi o vrsti materijala koji se ispituje. Materijali različitih svojstava i strukture pokazuju drugačije ponašanje u uvjetima kada se na njih djeluje silom određenog iznosa. Polimerni materijali se na temelju tog ponašanja, odnosno na temelju izgleda krivulje σ - ϵ mogu podijeliti u nekoliko skupina:

1. kruti i kruti plastomeri
2. tvrdi i žilavi materijali
3. savitljivi i žilavi elastomerni materijali
4. savitljivi i lomljivi materijali

Mehaničko ponašanje polimernih materijala koji spadaju u navedene skupine prikazano je na slici 14.



Slika 14. Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera²³

Materijali čije mehaničko ponašanje opisuje krivulja označena brojem 1 spadaju u skupinu krutih i krtih materijala te oni imaju velike vrijednosti Youngovog modula i prekidne čvrstoće, ali mala prekidna istezanja. Polimeri koji spadaju u ovu skupinu su primjerice poli(vinil-klorid), polistiren i polilaktid.

Druga skupina (2) su tvrdi i žilavi materijali koji imaju srednje vrijednosti Youngovog modula te relativno veliku prekidnu čvrstoću. Takvi polimeri su PE-LD, polistiren povećane žilavosti, omekšani poli(vinil-klorid), poliamidi itd.

Krivulja označena brojem 3 opisuje ponašanje savitljivih i žilavih elastomernih materijala. Ovi materijali imaju male vrijednosti Youngovog modula, no visoke vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Neki primjeri takvih polimera su poliizopren, poliizobuten i sintetski kaučuk poli(stiren-co-butadien).

Zadnja skupina (4) obuhvaća savitljive i lomljive materijale. To su polimeri koji imaju mali Youngov modul, nisku prekidnu čvrstoću i umjereno prekidno istezanje²³.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

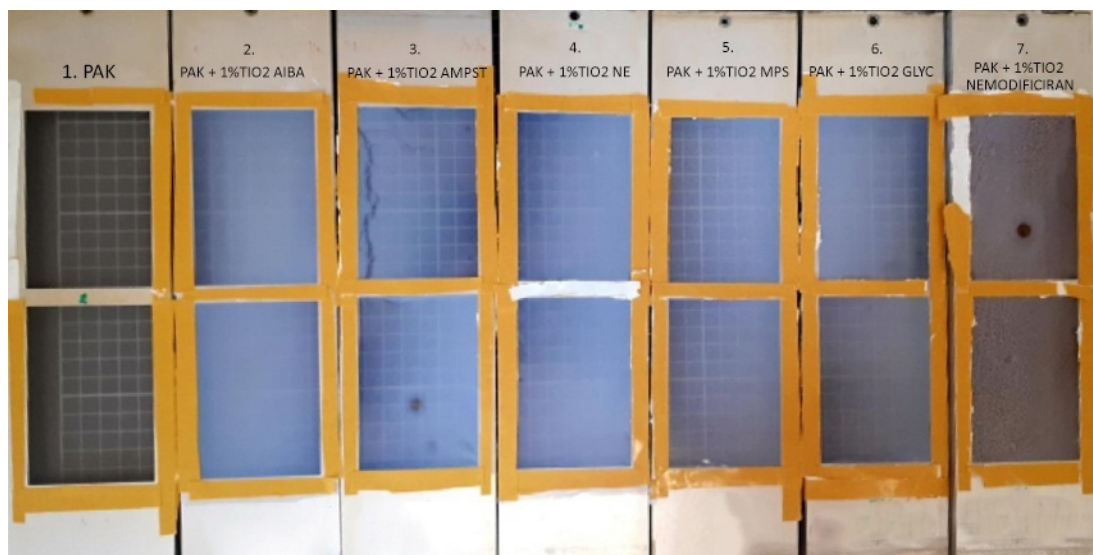
U ovom radu pripremljeni su filmovi polakrilatne matrice (PAK) i poliakrilat/TiO₂ nanosustavi te su ispitivana njihova svojstva nakon što su filmovi izloženi UV zračenju. Za pripremu filmova korištene su PAK i PAK/TiO₂ emulzije u kojima je maseni udio TiO₂ nanopunila 1% čija površina je obrađena silanima, kationskim inicijatorom (AIBA) i neionskim emulgatorom (NE). U *tablici 1* prikazani su PAK/TiO₂ nanosustavi ovisno o obradi površine TiO₂ nanopunila.

Tablica 1. PAK i PAK/TiO₂ nanosustavi

UZORAK	PAK/TiO ₂ sustavi	Obrada površine TiO ₂
1.	PAK	/
2.	PAK+1% TiO ₂	/
3.	PAK+1% TiO ₂ NE	Neionski emugator: Dietil-fenol-etilen-oksidi (Triton X-100)
4.	PAK+1% TiO ₂ AIBA	Kationski inicijator: 2,2-azobis(2-amidinopropan) dihidroklorid (AIBA)
5.	PAK+1% TiO ₂ MPS	Silan: 3-metakriloksipropil-trimetoksisilan (MPS)
6.	PAK+1% TiO ₂ AMPST	Silan: aminopropilsilantriol (AMPST)
7.	PAK+1% TiO ₂ GLYCDO	Silan: 3-glicidoksipropil-trimetoksisilan (GLYCDO)

3.1. Priprava filmova

PAK i PAK/TiO₂ emulzije nanošene su pomoću aplikatora debljine 80 µm na staklenu podlogu. Tako pripremljeni uzorci ostavljeni su 30 minuta na sobnoj temperaturi, te su nakon toga stavljeni u sušionik gdje su emulzije sušene 24 sata na 60°C kako bi došlo do formiranja filma. Nakon sušenja filmovi su skinuti sa stakla i lijepljeni na metalne nosače (*slika 15*) koji se stavljaju u QUV uređaj.



Slika 15. PAK i PAK/TiO₂ filmovi na metalnim nosačima

3.2. Ubrzano izlaganje filmova UV zračenju u QUV uređaju

Ubrzano izlaganje filmova (*slika 15*) UV fluorescentnim lampama provođeno je QUV uređaju tvrtke Q-Panel opremljenom s osam UVA-340 fluorescentnih lampi (*slika 16*). UVA-340 fluorescentne lampe simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim zračenjem na 340 nm. Izlaganje uzoraka UV zračenju trajalo je 21 dan.



Slika 16. QUV uređaj tvrtke Q-Panel

3.3. Karakterizacija filmova

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Ispitivanje toplinskih promjena filmova provedeno je na uređaju DSC 823e proizvođača Mettler Toledo prikazanom na *slici 17*.



Slika 17. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler toledo DSC 823e

Priprema uzoraka za DSC analizu provedena je tako da su izvagane količine uzoraka filmova (~ 10 mg) stavljane u zatvorene aluminijske posudice volumena 40 μ l, te su zatim ispitivani uzorak i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica) podvrgnuti kontroliranim promjenama temperature, u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja prikazanim u *tablici 2*. DSC mjerenja provedena su u struji dušika protoka 50 mL/min, dok je brzina promjene temperature zagrijavanja/hlađenja uzoraka bila je 10°C/min.

Tablica 2 . Program zagrijavanja i hlađenja uzoraka

Redni broj ciklusa	Raspon temperatura
1.	od -30 °C do 150 °C
2.	izotermno 2 min na 150 °C
3.	od 150 °C do -30 °C
4.	izotermno 3 min na -30 °C
5.	od -30 °C do 150 °C

3.3.2. Određivanje toplinske razgradnje tehnikom termogravimetrijske analize

Određivanje toplinske stabilnosti PAK i PAK/TiO₂ filmova provedeno je na uređaju termogravimetru, prikazanom na *slici 18*.



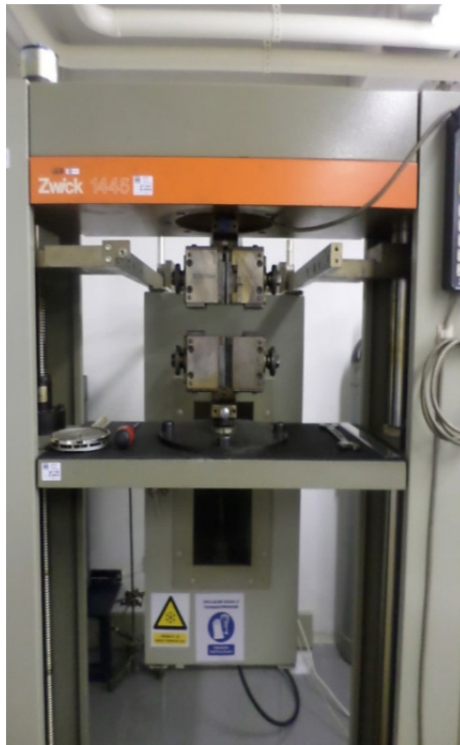
Slika 18. Termogravimetar TA Instruments Q500

TGA analiza provedena je na uređaju TGA Q500 proizvođača TA instruments. 10 mg uzorka zagrijavano je od sobne temperature do 600°C u struji dušika (protok dušika 60 mL/min) pri brzini zagrijavanja od 10°C/min.

3.3.3. Ispitvanje mehaničkih svojstava

Pri uporabi kompozitnih materijala potrebno je poznavati njihova mehanička svojstva. Na mehanička svojstva kompozita bitno utječu jačina interakcija na međupovršini matrica/punilo, karakteristike punila kao što su specifična površina i veličina čestica punila, te raspodjeljenost i dispergiranost punila u polimernoj matrici²⁴.

Mehanička svojstva filmova ispitana su na univerzalnoj kidalici proizvođača Zwick, GmbH, prikazanoj na *slici 19*, rasteznim ispitivanjem. Iz PAK/TiO₂ filmova izrezana su ispitna tijela širine 10 mm i duljine 120 mm. Početni razmak između čeljusti je bio 50 mm, a brzina istezanja 400 mm/min.



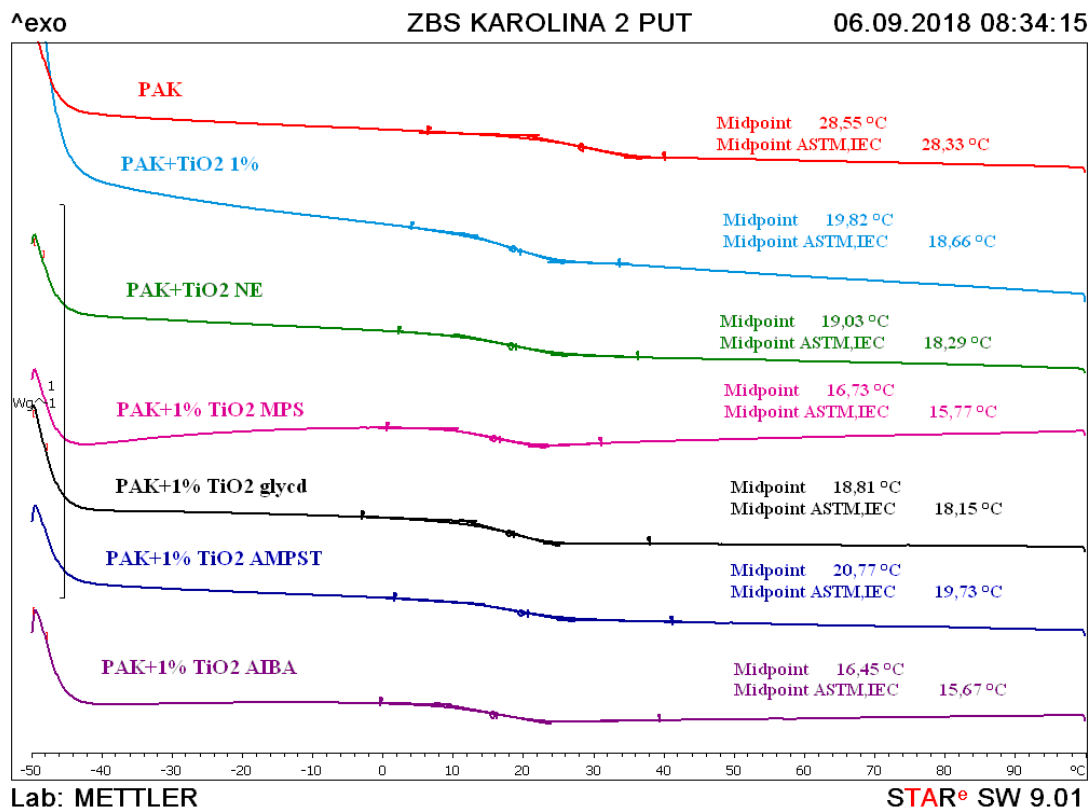
Slika 19. Mehanička kidalica

4. REZULTATI I RASPRAVA

PAK i PAK/TiO₂ filmovima određena je temperatura staklastog prijelaza tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije, toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom te mehanička svojstva rasteznim ispitivanjem na mehaničkoj kidalici.

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

Temperatura staklastog prijelaza ili staklište (T_g), je temperatura pri kojoj amorfni polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. Na slici 20 prikazani su analizirani DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PAK i PAK/TiO₂ filmova nakon izlaganja UV zračenju.



Slika 20. DSC termogrami PAK i PAK/TiO₂ filmova

Na temelju izgleda DSC krivulja može se zaključiti da su svi PAK i PAK/TiO₂ filmovi amorfni obzirom da navedeni filmovi imaju samo temperaturu staklastog prijelaza (T_g), a nemaju kristalizaciju i taljenje. Rezultati temperature staklastog prijelaza prikazani su u tablici 3.

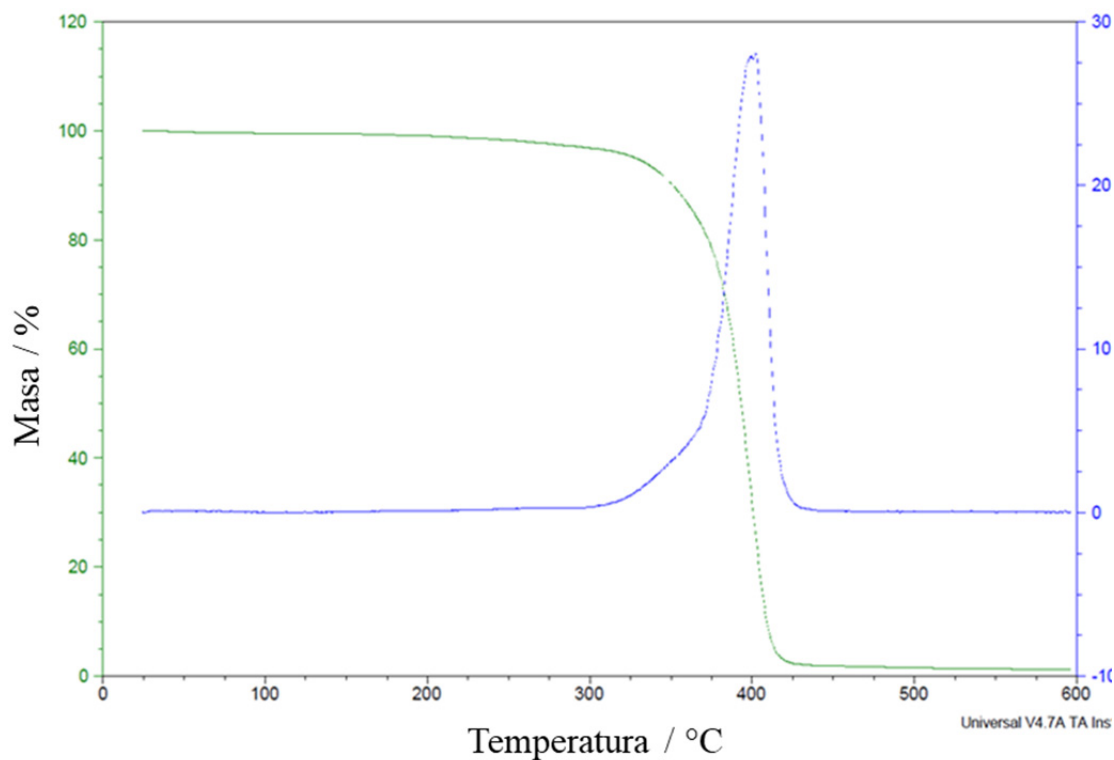
Tablica 3. Vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova nakon izlaganja UV zračenju

Uzorci	T _g /°C
PAK	28,3
PAK+1% TiO ₂	18,7
PAK+1% TiO ₂ NE	18,3
PAK+1% TiO ₂ MPS	15,8
PAK+1% TiO ₂ GLYC	18,2
PAK+1% TiO ₂ AMPST	19,7
PAK+1% TiO ₂ AIBA	15,7

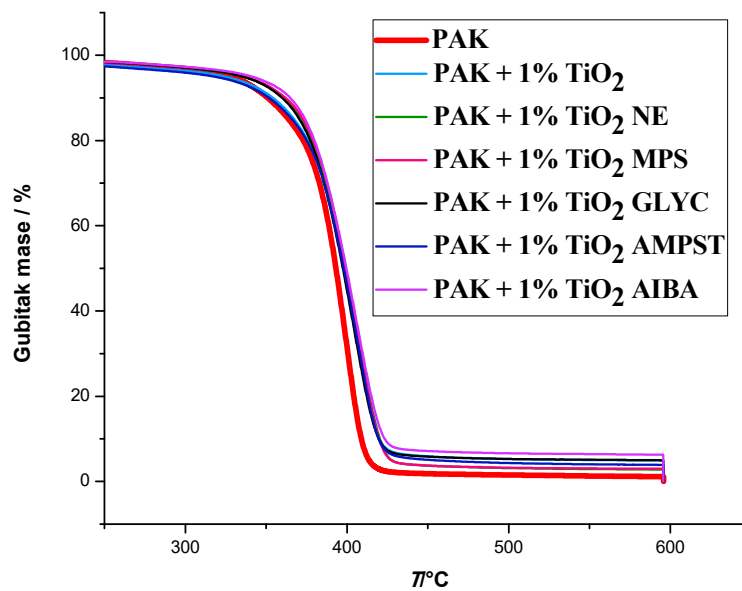
Vrijednost staklišta čiste PAK matrice nakon izlaganja UV zračenju je 28,3 °C. Dodatkom neobrađenog i obrađenog punila čistoj poliakrilatnoj matrici vrijednost staklišta se smanjuje za oko 10 °C. Najnižu vrijednost staklišta ima sustav u kojem je TiO₂ punilo obrađeno kationskim inicijatorom AIBA-om 15,7 °C. Za upotrebu poliakrilata kao premaza potrebno je da formirani filmovi imaju niže staklište od sobne temperature, kako nebi pri sobnoj temperaturi postali krti i lomljivi i stoga neupotrebljivi kao premazi. Iz rezultata DSC analize vidljivo je da svi poliakrilatni filmovi koji sadrže 1% TiO₂ nanopunila imaju staklište niže od sobne temperature čak i nakon provedenog UV zračenja.

4.2. Rezultati termogravimetrijske analize

U ovom radu termogravimetrijskom analizom istraživana je utjecaj dodataka punila i modifikacije površine punila na toplinsku stabilnost PAK matrice. Snimljene su termogravimetrijske krivulje za sve istraživane sustave u temperaturnom području od 50 do 600 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹ (slike 21. i 22.)



Slika 21. TG i DTG krivulje PAK filma

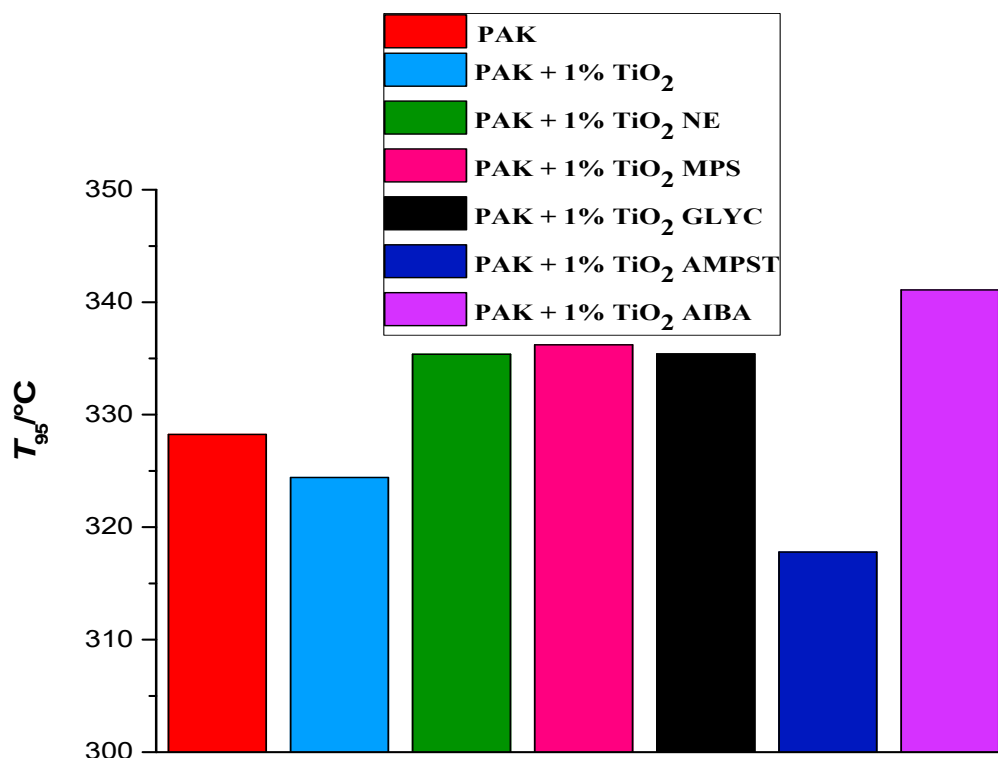


Slika 22. Ovisnost gubitka mase o temperaturi za PAK i PAK/TiO₂ filmove

Toplinska razgradnja svih sustava događa se u području od 250 do 425 °C u jednom stupnju razgradnje. Dodatak 1% TiO₂ punila pomiče temperature razgradnje na više u odnosu na PAK film (slika 22.). Iz TG krivulja određene su karakteristične temperature pri kojima uzorak gubi određeni postotak svoje mase poput: T_{95} – temperatura pri kojoj uzorak gubi 5% mase i T_{50} – temperatura pri kojoj uzorak gubi 50% mase, T_5 – temperatura pri kojoj uzorak gubi 95% mase. U *tablici 4* su osim karakterističnih temperatura gubitka mase prikazani i ostaci na temperaturama 480 °C i 580 °C te temperatura maksimalne brzine razgradnje T_{max} očitana iz DTG krivulja. Na *slikama 23 i 24* prikazana je ovisnost T_{95} i T_{50} o vrsti uzorka.

Tablica 4. Rezultati termogravimetrijske analize PAK i PAK/TiO₂ filmova

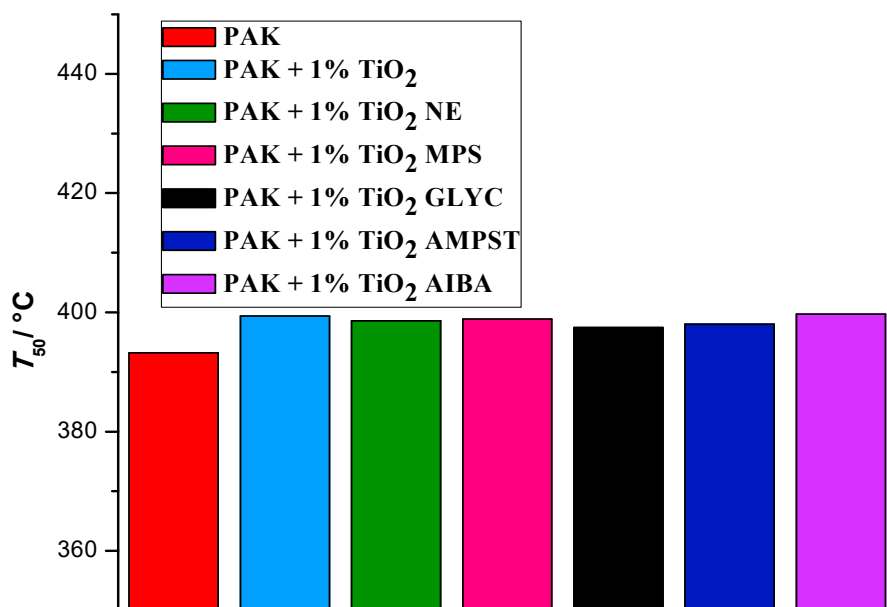
Uzorci	T_{95}	T_{90}	T_{70}	T_{50}	T_{30}	T_{10}	T_5	Ostatak/% pri 480°C	Ostatak/% pri 580°C	T_{max}
PAK	328,3	351,1	383,0	393,2	400,6	408,9	413,7	1,6	1,2	399,5
PAK + 1% TiO ₂	324,4	354,3	386,8	399,4	408,9	420,1	561,1	5,4	5,0	410,1
PAK + 1% TiO ₂ NE	335,4	361,1	386,6	398,6	408,7	420,3	427,7	3,3	2,8	408,4
PAK + 1% TiO ₂ AIBA	341,1	364,9	388,0	399,7	409,8	423,4	/	6,8	6,3	408,5
PAK + 1% TiO ₂ MPS	336,2	362,1	387,8	398,9	408,5	419,9	427,3	3,3	3,0	407,1
PAK + 1% TiO ₂ AMPST	317,8	351,8	385,7	398,0	408,0	419,6	453,8	4,5	4,5	409,0
PAK + 1% TiO ₂ GLYCDO	335,4	359,9	385,9	397,5	407,1	419,7	589,2	5,4	5,0	405,2



Slika 23. Temperatura (T_{95}) pri kojoj uzorak gubi 5% svoje mase

Prema grafičkom prikazu sa *slike 23* kao i iz *tablice 4* može se vidjeti da je PAK/TiO₂ film s TiO₂ punilo modificiranim AIBA-om početno toplinski najstabilniji ($T_{95}= 341,1$ °C) odnosno da njegova razgradnja počinje na temperaturi za 12,8 °C višoj u odnosu na film PAK matrice bez punila. PAK/TiO₂ film koji sadrži punilo modificirano silanom AMPST-om je početno toplinski najnestabilniji i sa $T_{95}=317,8$ °C što je za oko 10°C niže u odnosu na film čiste PAK matrice. U prethodnim istraživanjima²⁵ PAK/TiO₂ filmova koji nisu bili izloženi UV zračenju također je PAK/TiO₂ film u kojem je punilo modificirano AIBA-om pokazao najveću toplinsku stabilnost. Negativan utjecaj na početak toplinske razgradnje ima dodatak nemodificiranog punila i punila modificiranog s AMPST-om.

Toplinska stabilnost ili postojanost odraz je procesa razgradnje koji se događaju u materijalu pri djelovanju povišene temperature. Istraživanja su pokazala da u nekim sustavima dodatak nanopunila može imati različit utjecaj na toplinsku stabilnost ovisno istražuje li se u prisutnosti kisika (oksidativna razgradnja) ili u struji inertnog plina (neoksidativna razgradnja). U nekim sustavima uočeno je da se poboljšanje toplinske stabilnosti može ostvariti do određenog udjela nanopunila, nakon čega se stabilnost smanjuje.⁸



Slika 24. Temperatura (T_{50}) pri kojoj uzorak gubi 50% svoje mase

Usporedbom temperatura T_{50} pri kojima uzorci gube 50% mase može se zaključiti da dodatak punila kod svih sustava povećava T_{50} što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti poliakrilata u kasnijim stupnjevima razgradnje već i dodatkom 1% nanopunila TiO₂. Način modifikacije površine punila ne utječe na T_{50} jer su sve vrijednosti unutar raspona ± 1 °C.

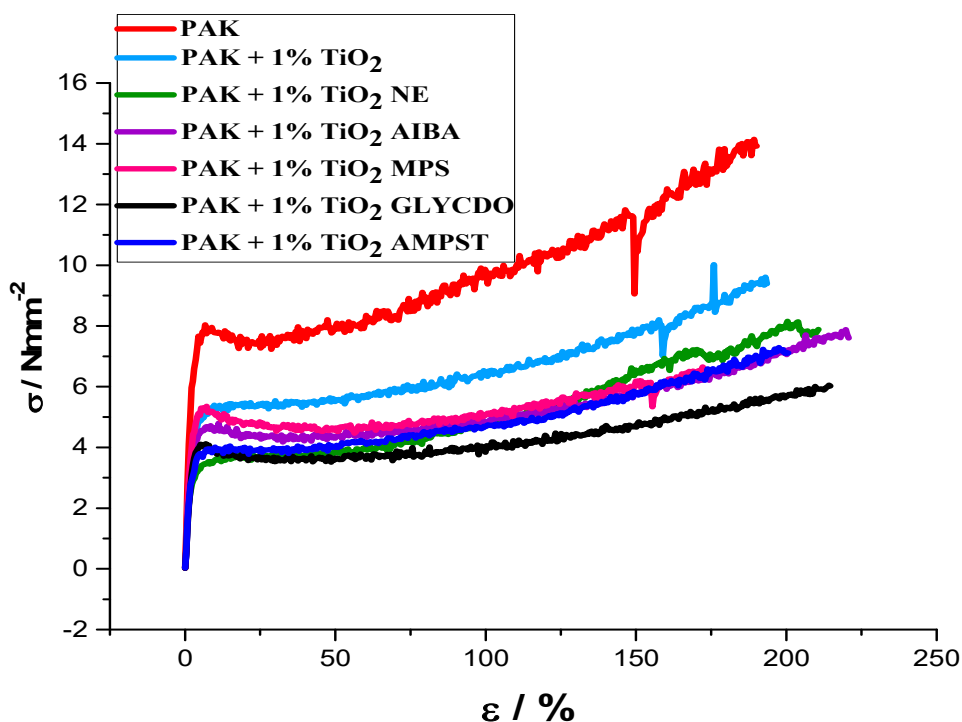
Iz tablice 4 vidljivo je da već nakon 10% gubitka mase uzorka (temperatura T_{90}) kao i u nastavku toplinske razgradnje dodatak punila TiO₂ neovisno o vrsti obrade površine punila pomiče temperature razgradnje na više u odnosu na film čiste PAK matrice.

Na temelju vrijednosti T_{max} može se zaključiti da čista PAK ima najnižu temperaturu maksimalne brzine razgradnje ($T_{max} = 399,53$ °C) te da se dodatkom nemodificiranog i modificiranog TiO₂ nanopunila ta temperatura pomiče na više temperature. Modifikacija punila nema veliki utjecaj na vrijednosti T_{max} .

Na temelju rezultata TGA analize može se zaključiti da dodatak 1% TiO₂ punila djeluje na poboljšanje toplinske stabilnosti PAK matrice.

4.3. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

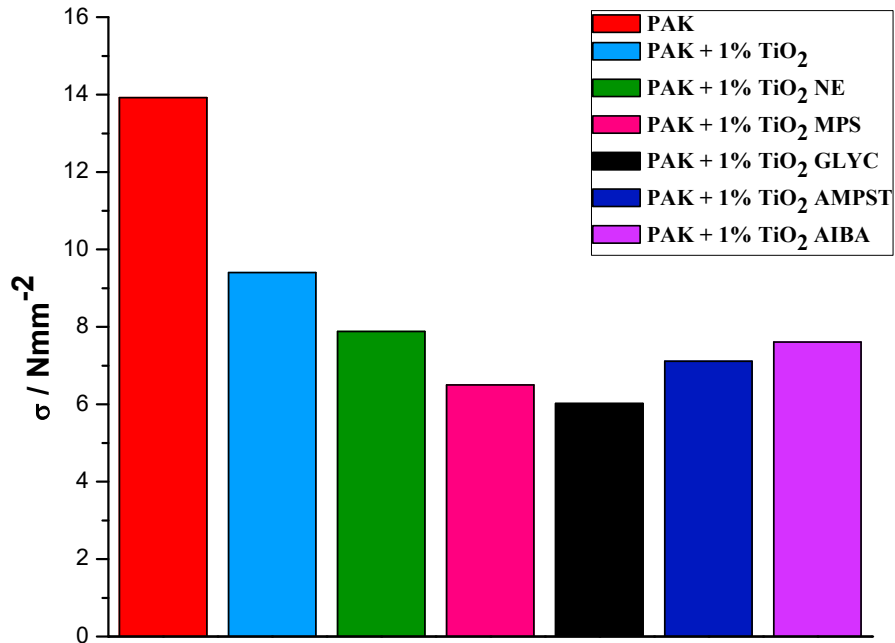
U ovom radu je provedeno mjerenje mehaničkih svojstava čiste poliakrilatne matrice i nanokompozita PAK/TiO₂ s nemodificiranim i modificiranim punilom, testom jednoosnog istezanja. Kao rezultat ispitivanja mehaničkih svojstava dobiven je dijagram ovisnosti deformacije (istezanja), ϵ o naprezanju, σ kao što je to prikazano na slici 25.



Slika 25. Ovisnost naprezanje-istezanje za PAK i PAK/TiO₂ filmove

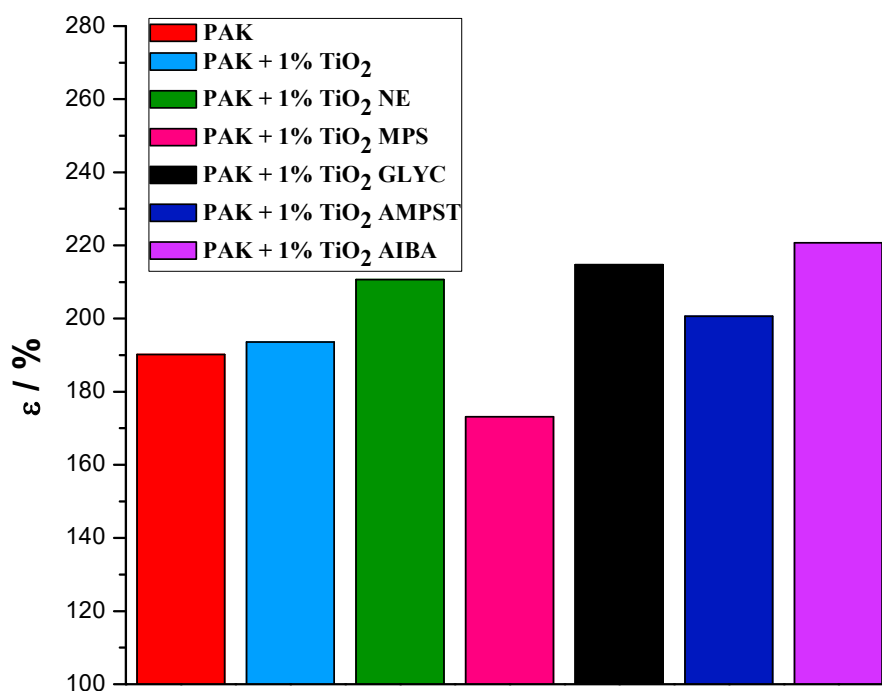
Na temelju dobivenih krivulja ovisnosti naprezanja o istezanju PAK/TiO₂ filmova vidljivo je nakon UV zračenja filmovi imaju svojstvo plastomera. PAK i PAK/TiO₂ filmovi i nakon UV zračenja imaju visoku vrijednost prekidnog istezanja. U prethodnim istraživanjima²⁶ mjerenje mehaničkih svojstava čiste poliakrilatne matrice i nanokompozita PAK/TiO₂ s nemodificiranim i modificiranim punilom testom jednoosnog istezanja, koji nisu bili izloženi UV zračenju, s obzirom na izgled krivulja filmovi su imali svojstva elastomera (odlikuje ih mali modul elastičnosti, veliko prekidno istezanje i velika prekidna čvrstoća). Na temelju toga može se zaključiti da izlaganje sustava UV zračenju bitno utječe na mehanička svojstva.

Iz rezultata prikazanih na *slici 25* može se zaključiti da dodatak TiO_2 punila ima negativan utjecaj na mehanička svojstva PAK filma. Na *slikama 26 i 27* prikazane su ovisnosti prekidnih karakteristika: prekidno naprezanje i prekidno istežanje ovisno o vrsti uzorka.



Slika 26. Prekidna čvrstoća za PAK i PAK/ TiO_2 filmove

Usporedbom rezultata prekidne čvrstoće (prikazanih na *slici 26*) uočeno je sniženje vrijednosti prekidne čvrstoće s $13,9 \text{ Nmm}^{-2}$ za čisti PAK film na $9,4 \text{ Nmm}^{-2}$ za PAK/ TiO_2 film s nemodificiranim punilom. Modifikacijom površine punila te vrijednosti se dodatno snižavaju. Najveći pad vrijednosti prekidne čvrstoće u odnosu na čistu PAK matricu vidljiv je kod PAK/ TiO_2 filma kod kojeg je punilo modificirano GLYCDO silanom.



Slika 27. Prekidno istezanje za PAK i PAK/TiO₂ filmove

Na slici 27 prikazane su vrijednosti prekidnog istezanja za ispitivane filmove nakon izlaganja UV zračenju. Iz dobivenih vrijednosti prekidnog istezanja vidljivo je da i nakon UV zračenja PAK/TiO₂ filmovi imaju visoke vrijednosti prekidnog istezanja. Dodatak nemodificiranog punila čistoj PAK matrici ne utječe značajno na vrijednost prekidnog istezanja PAK filma. Modifikacijom površine punila postoje razlike u prekidnom istezanju PAK/TiO₂ filmova ovisno o vrsti modifikacije. Kod svih filmova s modificiranim TiO₂ punilom vidljivo je povećanje prekidnog istezanja (za oko 15%) u odnosu na čisti PAK film, osim za film u kojem je punilo modificirano MPS-om.

Ponašanje polimernih materijala ovisi o raspodjeli molekulskih masa, umreženosti, stupanju kristalnosti, razgranatosti, ali i utjecaju dodataka. Karakteristike punila kao što su veličina čestica, oblik i površina utječu na morfologiju i mehanizam popuštanja u kompozitnim materijalima, a time i na njihova mehanička svojstva. Na temelju spomenutih karakteristika, dodatak punila u polimernu matricu može ojačati, ali također može i oslabiti mehaničkih svojstava²⁴.

5. ZAKLJUČAK

- Iz rezultata DSC analize PAK i PAK/TiO₂ filmova nakon UV zračenja može se zaključiti da su svi uzorci amorfni obzirom da imaju samo temperaturu staklastog prijelaza (T_g), a nemaju kristalizaciju i taljenje. Svi poliakrilatni filmovi koji sadrže 1% TiO₂ nanopunila nakon provedenog UV zračenja imaju staklište niže od sobne temperature, što je poželjno svojstvo za premaze.
- Toplinska razgradnja svih sustava, nakon UV zračenja događa se u području od 250 do 425 °C u jednom stupnju razgradnje. Čisti PAK film ima nižu temperaturu početka razgradnje od sustava s nemodificiranim punilom i sustava s TiO₂ punilom modificiranim AMPST-om, dok je od ostalih sustava s modificiranim TiO₂ punilom toplinski nestabilniji. Usporedbom temperature početka razgradnje toplinski najstabilnijim pokazao se PAK/TiO₂ film u kojem je punilo modificirano AIBA-om. Usporedbom temperature T_{50} vidljivo je da modifikacija površine punila ne utječe na daljnji tijek razgradnje budući da su vrijednosti T_{50} unutar raspona $\pm 1^\circ\text{C}$.
- Na temelju rezultata mehaničkih svojstava PAK i PAK/TiO₂ filmova, može se zaključiti da nakon izlaganja UV zračenju filmovi imaju svojstva plastomera. Vrijednosti prekidne čvrstoće, nakon UV zračenja niže su za sustav s nemodificiranim punilom u usporedbi s čistom PAK matricom, dok se modifikacijom punila te vrijednosti dodatno snižavaju. Dodatak nemodificiranog punila čistoj PAK matrici ne utječe značajno na vrijednost prekidnog istezanja. Modifikacijom punila vrijednosti prekidnog istezanja, ovisno o vrsti modifikatora se snižavaju ili povećavaju. Najviše vrijednosti prekidnog istezanja dobivene su za PAK sustav u kojem je TiO₂ punilo modificirano AIBA-om.

6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str 92 – 360.
2. Eliseeva, V.I., Ivanchev, S.S., Kuchanov, S.I., Lebedev, A.V., Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Springer, New York, 1981., str 3.
3. Thickett, S. C., Gilbert, R. G., Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer.*, **48** (2007) 6967.
4. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., str 412 – 465.
5. Rodinger T., Toplinsko-mehanička analiza utjecaja nanočestica TiO₂ na otpornost i stabilnost nanokompozita na bazi poliestera, Diplomski rad, Zagreb, 2015.
6. Miklečić J., Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb, 2013.
7. Yamak, H. B., Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, In: Yilmaz F (ed) *Polymer Science.*, InTech Press, 2013., str 39.
8. Anderson, C.D., Daniels E.S., Emulsion Polymerisation and Applications of Latex, Rapra Review Reports, Shrewsbury, United Kingdom, 2003, str. 23.
9. Nilsson, K., Film formation of latex in dry coating film, Master thesis, Karlstads universitet, Karlstad, 2007.
10. Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, **28**(2008) 156 – 167.
11. Ma, J., Liu, Y., Bao, Y., Liu, J., Zhang, J., Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design, *Advances in Colloid and Interface Science.*, **198** (2013) 118 – 128.
12. Watkins, C.C., Surface modification of titanium dioxide nanoparticles, Doctoral Thesis, Graduate School of The University of Alabama, Tuscaloosa, 2016.
13. <http://majalah1000guru.net/2017/06/senyawa-tabir-surya/> (pristup 16. travanj 2018.)
14. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, HDKI, Zagreb, 2011., str 368 – 375.
15. <https://www.google.hr/search?q=elektromagnetski+spektar&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi->

- [mJzh9_ncAhWS_KQKHc4NCH4Q_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgrc=wPYio5Ese4wJ9M](https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf) (pristup: 12. kolovoz 2018.)
16. Filipović, I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str 120 – 123.
 17. Menczel, J. D., Prime, B. R., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009., str. 1 – 9.
 18. Lukas, K., LeMaire, P. K., *Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview*, *Resonance*, **14** (2009) 807 – 817.
 19. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf (pristup: 10. kolovoz 2018.)
 20. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
 21. URL:<http://www.arm-alysis.de/grundlagen-der-thermogravimetrie-tga-teil-1-thermogravimetrische-analyse-die-technik/>(pristup: 12. kolovoz 2018.)
 22. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474556GDE_TGABeginnersGuide.pdf (pristup : 10. kolovoz 2018.)
 23. Hajdinjak, I., *Utjecaj TiO₂ na svojstva polimerne mješavine na osnovi PLA*, Diplomski rad, Zagreb, 2016.
 24. Zeljko, M., *Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana*, Diplomski rad, Zagreb 2016.
 25. Buhin, Z., *Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-(metil- metakrilat)]/silika nanosustava*, Doktorski rad, Zagreb, (2013).
 26. Ivić, K., *Utjecaj modifikacije TiO₂ na svojstva poliakrilatnih sustava*, Diplomski rad, Zagreb, 2018.
 27. Zeljko, M., *Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana*, Diplomski rad, Zagreb 2016.

7. ŽIVOTOPIS

Karolina Tolo [REDACTED] Završava osnovnu školu u rujnu 2006. godine u Kiseljaku. Iste godine u rujnu upisuje Opću gimnaziju Ivan Goran Kovačić također u Kiseljaku gdje je 2010. Maturirala. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala upisuje 2015. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u 'Sarajevski kiseljak d. d.' U Kiseljaku.