

Utjecaj koncentracije titanijeva dioksida na svojstva poliakrilatnih sustava

Brkić, Matija

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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:149:225152>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Brkić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matija Brkić

UTJECAJ KONCENTRACIJE TITANIJEVA
DIOKSIDA NA SVOJSTVA POLIAKRILATNIH
SUSTAVA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2021.

*Velika zahvala prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi, razumijevanju,
strpljenju i savjetima pri izradi ovog diplomskog rada.
Također velika zahvala kolegici Martini Zeljko na pomoći, savjetima i strpljenju prilikom
izrade eksperimentalnog dijela i obrade rezultata ovog diplomskog rada.
Velika zahvala mojoj obitelji za podršku tijekom studiranja.*

SAŽETAK

Poliakrilati (PAK) su polimeri koji imaju veliku primjenu u zaštiti materijala zbog svojih svojstva pa se koriste kao zaštitni premazi. Dodavanjem određenih nanopunila u polimer, kao što je titanijev dioksid (TiO_2), dobiva se nanokompozit znatno boljih svojstva u odnosu na čisti polimer.

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj koncentracije TiO_2 nanočestica na svojstva poliakrilatnog filma nakon izlaganja ultraljubičastom (UV) zračenju. Filmovi PAK/ TiO_2 pripremani su na dva načina: *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme. Na PAK/ TiO_2 filmovima je provedena karakterizacija s ciljem određivanja: morfologije, promjene temperature staklastog prijelaza (T_g), kemijskih strukturnih promjena, topljivosti u tetrahidrofuranu (THF) te raspodjele molekulskih masa.

Mikrografije filmova su pokazale da *ex situ* načinom pripreme dolazi do stvaranja aglomerata u filmu, dok *in situ* polimerizacijom aglomerati nisu bili vidljivi što ukazuje na znatno bolju dispergiranost čestica tijekom *in situ* polimerizacijom nego *ex situ* načinom pripreme. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) su pokazali da izlaganjem filmova UV zračenju dolazi do povećanja staklišta zbog umrežavanja u strukturi. Također, filmovi pripremani *in situ* polimerizacijom imaju manju temperaturu staklišta u odnosu na film pripreman *ex situ*, a razlog tome je lošija dispergiranosti čestica tijekom *ex situ* pripreme. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) ukazuju na strukturne promjene u filmovima čistog PAK-a te filmovima dobivenim *ex situ* postupkom uzrokovane UV zračenjem, dok za filmove pripremane *in situ* nema znatnih promjena. Otapanje filmova u THF-u rezultiralo je otapanjem PAK i PAK/ TiO_2 filmova koji nisu bili izloženi UV zračenju i oni koji su bili izloženi samo 24 sata, dok filmovi izlagani UV zračenju 72 sata te 144 sata nisu se otopili u THF-u. To ukazuje da duljim izlaganjem filmova UV zračenju dolazi do procesa umrežavanja PAK-a. Rezultati kromatografije isključenjem po veličini (GPC) pokazali su da UV zračenjem u vremenu od 24 sata dolazi do promjena u raspodjeli molekulskih masa koje izraženije su u *ex situ* sustavima nego *in situ* sustavima.

Ključne riječi: Poliakrilat (PAK), titanijev dioksid (TiO_2), polimerni nanokompozit, *in situ* emulzijska polimerizacija

ABSTRACT

Polyacrylates (PAK) are polymers which are widely used for the protection of materials due to their properties so they are used as protective coatings. Adding certain nanofillers into a polymer, such as titanium dioxide (TiO₂), produce a nanocomposite with significantly better properties compared to the pure polymer.

Purpose of this thesis is to determine influence of TiO₂ nanoparticles concentration on the properties of polyacrylate film after exposure to ultraviolet (UV) radiation. PAK/TiO₂ films are prepared in two ways: by *in situ* emulsion polymerization and by *ex situ* preparation. Purpose of characterization PAK/ TiO₂ films is to determine: morphology, temperature of glass transition (T_g), chemical structural changes, solubility in tetrahydrofuran (THF) and molecular weight distributions.

Micrographs of films showed that with *ex situ* preparation filler agglomerates are formed in the film, while in films prepared by *in situ* polymerization agglomerates were not visible, which indicates significantly better particles dispersion during *in situ* polymerization than *ex situ* preparation. The results of differential scanning calorimetry (DSC) showed that exposure of UV radiation leads to an increase in glass transition temperature due to crosslinking in the structure. Also, films prepared by *in situ* polymerization have a lower glass transition temperature compared to film prepared *ex situ* due to worse particle dispersion. The results of infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) indicate structural changes in pure PAK films and films prepared by *ex situ* process due to UV radiation, while for films prepared *in situ* there are no significant changes. Dissolution of films in THF resulted in dissolution of PAK and PAK/TiO₂ films that were not exposed to UV radiation and films that were exposed only 24 hours, while films exposed to UV radiation for 72 hours and 144 hours did not dissolve in THF. This indicates that prolonged exposure of the films to UV radiation results in crosslinking in the structure of the PAK. The results of size exclusion chromatography (GPC) showed that 24 hours of UV radiation leads to changes in the molecular weights distribution, which are more pronounced in *ex situ* systems than *in situ* systems.

Keywords: Polyacrylate (PAK), titanium dioxide (TiO₂), polymer nanocomposite, in situ emulsion polymerization

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Poliakrilati	2
2.1.1. Svojstva	2
2.1.2. Primjena	3
2.1.3. Dobivanje	4
2.2. Emulzijska polimerizacije	4
2.2.1. Komponente emulzijske polimerizacije	5
2.2.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije	6
2.2.3. Stabilnost emulzije	8
2.3. Polimerni nanokompoziti	9
2.3.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita	10
2.3.2. Titanijev dioksid (TiO ₂)	12
2.4. Priprava nanokompozita	13
2.4.1. Priprava <i>ex situ</i> postupkom	14
2.4.2. Priprava <i>in situ</i> postupkom	14
2.5. <i>In situ</i> emulzijska polimerizacija	15
2.6. Utcjecaj UV zračenja na polimere	16
3. ESPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Priprava PAK emulzije i PAK/TiO₂ <i>in situ</i> i <i>ex situ</i> emulzije	17
3.2. Priprava filmova i zračenje filmova u UV komori	18
3.3. Karakterizacija sustava PA	20
3.3.1. Morfologija	20
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	21
3.3.3. Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom – Prigušena totalna refleksija (FTIR – ATR)	24
3.3.4. Otapanje PAK i PAK/TiO ₂ filmova u tetrahidrofuranu (THF)	26
3.3.5. Kromatografija isključenjem po veličini	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Morfologija	28
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	31

4.3. Infracrvena sprektoskopija Fourierovom transformacijom – Prigušena totalna refleksija (FTIR – ATR)	35
4.4. Otapanje PAK I PAK/TiO₂ filmova u tetrahidrofuranu (THF)	38
4.5. Kromatografija isključenjem po veličini	40
5. ZAKLJUČAK	43
6. SIMBOLI	45
7. LITERATURA	46
ŽIVOTOPIS	49

1. UVOD

Poliakrilati (PAK) su sintetski polimeri koji se dobivaju iz estera akrilne kiseline u kojima je alkilni ostatak (R) esterificirani alkohol, a rjeđe alilna ili aciklička skupina. Poliakrilati su dugotrajni materijali, nisu toksični, otporni su na djelovanje kisika, svjetla, kiselina i lužina. Zbog svoje strukture i kemijskih svojstava poliakrilati imaju vrlo veliku primjenu u industriji te svakodnevnom životu kao zaštitni premaz materijala štiteći ga od vanjskih utjecaja. [1, 2]

Emulzijska polimerizacija heterogena radikalna polimerizacija, obično sa vodenom i nevodenom fazom, u kojima najčešće monomer i polimer pripadaju nevodenoj fazi. Prednost emulzijske polimerizacije je dobivanje emulzije (lateksa) te su u mnogim područjima primjene polimerni lateksi vrlo pogodni kao finalni proizvodi pa zbog toga nije potrebno polimer izolirati iz emulzije. Takvi lateksi imaju najveću primjenu u industriji boja, lakova, ljepila, sredstava za kaširanje i impregnaciju papira, za obradbu kože, tekstila i drugo. Proces polimerizacije u emulziji ima najveću primjenu u dobivanju kopolimera. [3, 4]

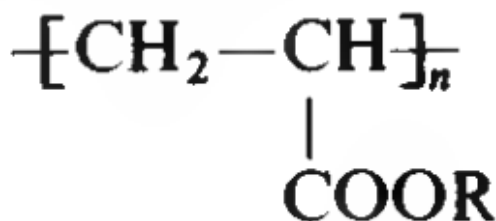
Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustav koji sadrži polimer i punilo kojem je barem jedna dimenzija nanometarske veličine, to jest manja od 100 nm. Glavne razlike između mikrokompozita i nanokompozita su veličina čestica punila, veličina međupovršine, morfologija kompozita i udio matrice u međufaznom sloju te iz toga proizlaze bolja svojstva nanokompozita u odnosu na mikrokompozite. Titanijev dioksid (TiO_2) je anorgansko nanopunilo koje uslijed izlaganju UV zračenju ima sposobnost fotokatalize ali može djelovati i kao UV adsorber. [5]

Cilj ovog rada bilo je provesti istraživanje i utvrditi utjecaj koncentracije TiO_2 nanočestica na svojstva poliakrilatnih sustava koji se koriste kao zaštitni premazi za drvo od UV zračenja. Emulzija nanokompozita PAK/ TiO_2 pripremljena je na dva načina, *in situ* emulzijskom polimerizacijom te *ex situ* načinom pripreme. Iz pripremljenih emulzija izvučeni su filmovi, potom su filmovi bili izloženi UV zračenju, a nakon toga je tada provedena karakterizacija tih filmova.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Poliakrilati

Poliakrilati su skupina polimera estera akrilne kiseline u kojima je alkilni ostatak (R) esterificirani alkohol, a rjeđe alilna ili aciklička skupina. [1] Na slici 1. je prikazana strukturna formula poliakrilata. Poliakrilati s alkilima (R): metil, etil, n-butil, 2-etilheksil tehnički su najvažniji i imaju najveću komercijalnu primjenu. Poliakrilati dobiveni iz akrilnih estera koji imaju alkil (R) kao što je terc - butil, isobutil ili lauril akrilat također se proizvode u industriji, ali još nemaju znatnu komercijalnu primjenu. [1, 2]



Slika 1. Strukturna formula poliakrilata [1]

2.1.1. Svojstva

Većina poliakrilata ima vrlo nisku vrijednost temperature staklastog prijelaza (staklište) te su iz tog razloga u prosjeku gumasti, ljepljivi, niske tvrdoće i relativne molekulne mase do 10^6 . Poliakrilati su dugotrajni materijali, otporni na djelovanje kisika, svjetla, kiselina i lužina. Poliakrilati dobiveni iz estera s cikličkim alkoholima su žilavi, a s nezasićenim alkoholima kruti, staklasti i trodimenzijske su strukture. Gustoća, čvrstoća i topljivost u polarnim otapalima (ketoni, esteri) se smanjuje s duljinom alkilne skupine (R), dok se istodobno povećava razvlačivost, ljepljivost, žilavost i hidrolitička postojanost. Do određene veličine radikala povećava se elastičnost i smanjuje temperatura staklišta. Poliakrilati s kratkim alkilnim skupinama otapaju se u polarnim otapalima (ketonima, esterima, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima), dok se oni s duljim skupinama otapaju u alifatskim, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima. [1]

Ugradnjom akrilne kiseline, akrilamida i monomera s hidroksilnim skupinama u poliakrilate povećava se hidrofilnost, dok se hidrofobnost povećava kopolimerizacijom sa stirenom. Male količine komonomera akrilne, metakrilne, maleinske, fumarne, itakonske i

krotonske kiseline i njihovih amida znatno utječe na koloidna svojstva polimernih disperzija. Specijalna svojstva kao samogasivost, antielektrostatičnost, gumasta elastičnost, umrežljivost i slična se postižu uvođenjem različitih supstituenata: halogena, hidroksilnih, epoksidnih ili N-metilolnih skupina. [1]

Poliakrilati nisu toksični zbog velike molekulske mase, ali se mora ograničiti udjel okludiranih spojeva u poliakrilatima: inicijatora, emulgatora, posebice ostatnog monomera. Proizvodnim se postupcima udio monomera u poliakrilatu može sniziti i do 500 dijelova na milijun. [1]

Mehanička svojstva poliakrilata slijede trend promjene temperature staklastog prijelaza. Tako, poli(metilakrilat) filmovi imaju relativno malo produljenje, ali veliku čvrstoću pri lomu na sobnoj temperaturi, dok je produljenje poli(butil akrilata) iznimno veliko, a čvrstoća mala. Mehanička svojstva se mogu poboljšati kopolimerizacijom monomera s visokom temperaturom staklišta (stiren, metil-metakrilat, etil-metakrilat). [2]

Izlaganjem poliakrilata direktno sunčevoj svjetlosti slabo postaju žuti, a razlog tome je što apsorbiraju ultraljubičasto (UV) zračenja manja od 290 nm. Dodavanjem fotooksidativnih stabilizatora, njihova svojstva se ne mijenjaju izlaganjem na svjetlu te to predstavlja jednu od važnijih prednosti poliakrilata. [1,2]

2.1.2. Primjena

Poliakrilati zbog svojih fizikalnih svojstva te odabirom određenih monomera, dodataka i polimerizacijskih procesa mogu dati velik broj materijala i proizvoda koji imaju vrlo raširenu primjenu. Najvažnija područja uporabe su premazi, veziva i adhezivi. [2]

Poliakrilati imaju veliku primjenu u bojama i premazima zbog svoje dobre pigmentacije, odradivosti i svojstva filma pa se koriste kao veziva za boje u građevini. Imaju veliku primjenu kao premazi i lakovi za metale, pogotovo u automobilskoj industriji u kojoj se koriste kao premazi protiv korozije, premaz za izravnavanje neravnina na površini metala te pigmentirani završni premaz.

Koriste se kao premaz koji očvršćuje zračenjem te premaz drva, papira i plastike. U industriji papira se koristi kao premaz s pigmentom visoko kvalitetnog papira da bi im se poboljšao ispis, sjaj, izgled i druga svojstva. Većina poliakrilata su ljepljivi pa se koriste kao ljepila i brtvila za podove i pločice iz razloga što predstavljaju ekološku varijantu silikonskih brtvila. U tekstilnoj industriji se koriste isključivo emulzijski polimeri i to kao voodoporni premazi za tkanine, veziva za boje s pigmentima i drugo. U industriji kože se koriste kao

premazi za kožu da bude hidrofobna, zadrži svoj izgled i prirodni karakter.[2]

Poli(metil-metakrilat) (PMMA) je polimetakrilat s metilnom skupinom koji ima najveću tehničku važnost. Zbog izuzetne prozirnosti i postojanosti na djelovanje atmosferilija, kojima se PMMA ističe među plastičnim materijalima, upotrebljava se pretežno kao materijal za ostakljivanje (tzv. organsko staklo) jer propušta 93% bijelog i 75% ultraljubičastog svjetla što mu dalje bolja optička svojstva od stakla. [1, 6]

2.1.3. Dobivanje

Akrihati se mogu polimerizirati u poliakrilate izuzetno lagano zbog toga što se karbonilna skupina nalazi uz vinilnu skupinu. Komercijalni poliakrilati se isključivo dobivaju radikalskom polimerizacijom od kojih su najvažnija emulzijska polimerizacija i polimerizacija u otopini. Polimerizacija se inicirana slobodnim radikalima i inicijatorom, ali mogu biti inicirane i fotokemijski ili sa γ – zračenjem. U industriji se poliakrilati najčešće dobivaju emulzijskom polimerizacijom iz praktičnih razloga te sve većih ograničenja pojedinih otapala za polimerizaciju u otopini, ali polimerizacija u otopini se i dalje koristi za dobivanje pojedinih poliakrilata koji imaju komercijalnu primjenu. Mogu se dobiti i polimerizacijom u masi i polimerizacijom u suspenziji, ali te tehnike se rijetko koriste zbog ograničene primjene dobivenih poliakrilata te se njihova primjena očekuje tek u budućnosti [1, 2]. U ovom radu se proučavaju svojstva poliakrilatnog filma dobivenog iz emulzije te iz tog razloga će biti opisan proces emulzijske polimerizacije.

2.2. Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija je proces heterogene radikalske polimerizacije, obično sa vodenom i nevodenom fazom, u kojima najčešće monomer i polimer pripadaju nevodenoj fazi [4]. Velikim brzinama polimerizacije dobivaju se polimeri velikih molekulkih masa što dovodi do kraćeg vremena polimerizacije naprema vremenima polimerizacije u talini ili otopini. Zbog male viskoznosti, toplina polimerizacije koja se stvara se lako uklanja preko vodene faze. [2]

Postoje tri vrste emulzijskih polimerizacija: (1) šaržna, u kojoj se sve komponente dodaju u reaktor te se uz miješanje zagrijavaju sve do polimerizacijskih temperatura; (2) polušaržna, u kojoj se čisti ili preemulgirani monomer (ponekad s inicijatorom i emulgatorom)

kontinuirano ili postupno dodaje polimerizacijskoj mješavini pri temperaturi polimerizacije; (3) kontinuirano, u kojoj se sve komponente dodaju kontinuirano u reaktor i onda se djelomično ili kompletno formirani lateks uklanja iz reaktora; polimerizacijski sustav može sadržavati jedan kontinuirani reaktor u kojem se odvija miješanje, seriju ili kaskade kontinuiranih reaktora u kojima se provodi miješanje, vrtložni ili cijevni reaktor, ili kombinaciju bilo koji navedenih reaktora. [7]

Prednost polimerizacije u emulziji je što u mnogim područjima primjene polimerni lateksi su vrlo pogodni finalni proizvodi te stoga polimer nije potrebno izolirati iz emulzije. Na primjer, takvi lateksi se upotrebljavaju u industriji boja, lakova, ljepila, sredstava za kaširanje i impregnaciju papira, za obradbu kože, tekstila i slično. Za razliku od polimerizacije u otopini, viskoznost emulzije neovisna je o molekulskoj masi polimera te se mogu postići velike koncentracije polimera uz malu viskoznost, a to olakšava miješanje, prijelaz topline i transport materijala kroz pumpe i cjevovode. Emulzijska polimerizacija se provodi u vodi, a time su eliminirani problemi regeneracije i rukovanja otapalima, te je smanjena i opasnost od požara. [4]

Međutim, izbor monomera koji polimeriziraju u emulziji ograničen je time što monomer ne smije biti topljiv u vodi. Osim toga, zbog dodataka koji se dodaju u emulziju polimer nikada nije tako čist kao prilikom polimerizacije u masi i u suspenziji. Polimerizacija u emulziji mnogo se primjenjuje, u prvom redu za pripremu kopolimera, od kojih je najvažniji kopolimer stirena i butadiena (SBR), koji je najvažniji sintetski kaučuk. [4]

2.2.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Sustav emulzijske polimerizacije se najčešće sastoji od vode (ili nevodenog medija), monomera, emulgatora i inicijatora. Najčešće se u polimerizacije nalazi 30% monomera, 65% vode dok ostatak čine emulgator, modifikator i ostali aditivi. [3]

Pogodna voda za emulzijsku polimerizaciju treba biti destilirana ili kompletno demineralizirana da nema utjecaja elektrolita na stabilnost emulzije. [2]

Odabirom monomera kreiraju se svojstva potrebna za primjenu polimera. Monomer je slabo topiv u vodi te stvara netopiv polimer u vodi. Najčešće korišteni monomeri u emulzijskoj polimerizaciji su butadien, stiren, akrilonitril, akrilatni ester i ester meta-akrilata, vinil acetat i vinil klorid. [2,3]

Emulgatori su površinski aktivne tvari te se sastoje od dugolančane hidrofobne grupe i hidrofilne glavne skupine. [4]. Imaju dvije ključne uloge; (1.) formiraju micelle kao mjesto

nukleacije polimerizacije; (2.) od iznimne su važnosti tijekom stabilizacije emulzije i skladištenja. Emulgatori se mogu podijeliti na anionske, neionske te rjeđe korištene kationske i amfoterne emulgatore. Kombinacijom ionskih i neionskih emulgatora može znatno poboljšati stabilnost disperzije. Anionski emulgatori sadržavaju natrij, kalij, amonijeve soli masnih kiselina i sulfonskih kiselina. Takvi emulgatori se koriste u koncentracijama od 0,2-5% masenog udjela monomera. Neionskim emulgatorima pripadaju etoksilirani masni alkoholi sa 2 - 150 etilen oksida po jedinici molekule. Zbog ekoloških razloga alkilfenol etoksilati su zabranjeni za uporabu. Radi malog udjela etilen oksida, emulgatori su topivi u uljima što ih čini neučinkovitim za nukleaciju. Neionski emulgatori bi se trebali koristiti u kombinaciji s ionskim emulgatorima. U kationske emulgatore spadaju spojevi amonijaka, fosfora i sumpora s hidrofobnim dijelom koji sadržava barem jedan dugi alifatski lanac. [2]

Inicijator se koristi za stvaranje slobodnih radikala koji iniciraju reakciju polimerizacije. Slobodni radikali nastaju na dva glavna načina: termičkom razgradnjom ili redoks reakcijama [3]. Često korišteni inicijatori su spojevi peroksida topljivi u vodi (npr. alkalni perfulfati, amonijev persulfat ili vodikov peroksid) te se koriste na temperaturama između 50°C i 85°C. Udio u kojima se koriste u polimerizaciji je od 0,05 – 1 % masenog udjela monomera. Veće koncentracije inicijatora mogu utjecati na stabilnost emulzije, ali i smanjiti molekulsku masu polimera. [2]

2.2.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Mehanizam emulzijske polimerizacije zasniva se na Harkins - Smith – Ewart teoriji. Proces emulzijske polimerizacije baziran na toj teoriji shematski je prikazan na slici 2. U reakcijskom sustavu emulzijske polimerizacije na početku se nalaze kapljice monomera (veličine 1 – 10 μm) koje su stabilizirane emulgatorom te monomer u nabubrenim molekulama emulgatora (veličine 0,005 – 0,01 μm). Molekule emulgatora stabiliziraju oko 1% monomera te se samo oko 0,04% monomera otopi u vodenoj fazi. Najveća količina monomera se nalazi u obliku dispergiranih kapljica koje su stabilizirane molekulama emulgatora, a služe kao spremnici monomera tijekom polimerizacije. Emulzijska polimerizacija započinje dodavanjem inicijatora. [3,8]. Proces emulzijske polimerizacije prema Harkins - Smith – Ewart teoriji odvija se u tri faze:

Faza I. je inicijalna faza u kojoj dolazi do formiranja ili nukleacije kapljica emulzije. Sustav karakterizira tenzidne micelle i kapljice monomera, dolazi do rasta broja i veličine kapljica emulzije. U ovom stadiju je konverzija monomera u polimer od 0-10%. [3]

Faza II. započinje kada je nukleacija kapljica emulzije završila. Karakteristično za ovu fazu je odsutnost tenzidnih micela, konstantna količina nabubrenih monomernih kapljica emulzije, konstatna koncentracija monomera u kapljicama emulzije i rast veličine kapljica. Konverzija monomera u polimer ovoj fazi je u rasponu od 10 – 40%. [3]

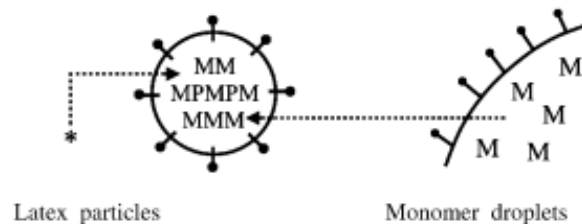
Faza III. je završna faza polimerizacije te započinje kada kapljice monomera nestaju, a zaostali monomer nalazi se u kapljicama emulzije. Ovu fazu karakterizira konstantan broj kapljica emulzije i smanjenje koncentracije monomera u kapljicama emultije. Konverzija monomera u polimer ovom stupnju je od 40 – 100 % [3]

Na slici 3 je moguće vidjeti faze emulzijske polimerizacije na grafičkom prikazu ovisnost brzine polimerizacije o konverziji monomera u polimer.

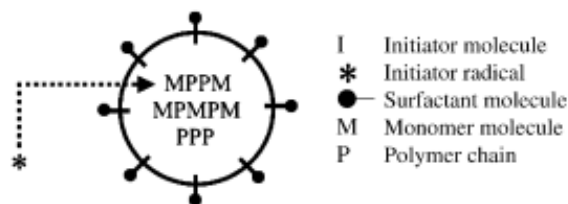
Interval I : Nucleation of monomer-swollen micelles



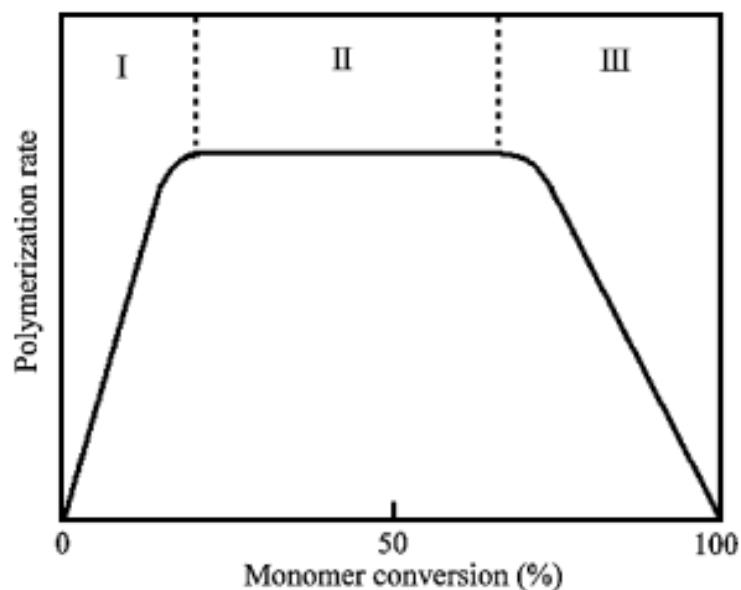
Interval II : Growth of latex particles



Interval III : Consumption of residual monomer



Slika 2. Shematski prikaz mehanizma emulzijske polimerizacije; Interval I – Nukleacija monomera – bubrenje micela, Interval II – Rast čestica emulzije, Interval III – potrošnja zaostalog monomer; I- inicijator, *- radikal inicijator, • - tenzidna molekula, M – monomer, P – polimerni lanac [9]



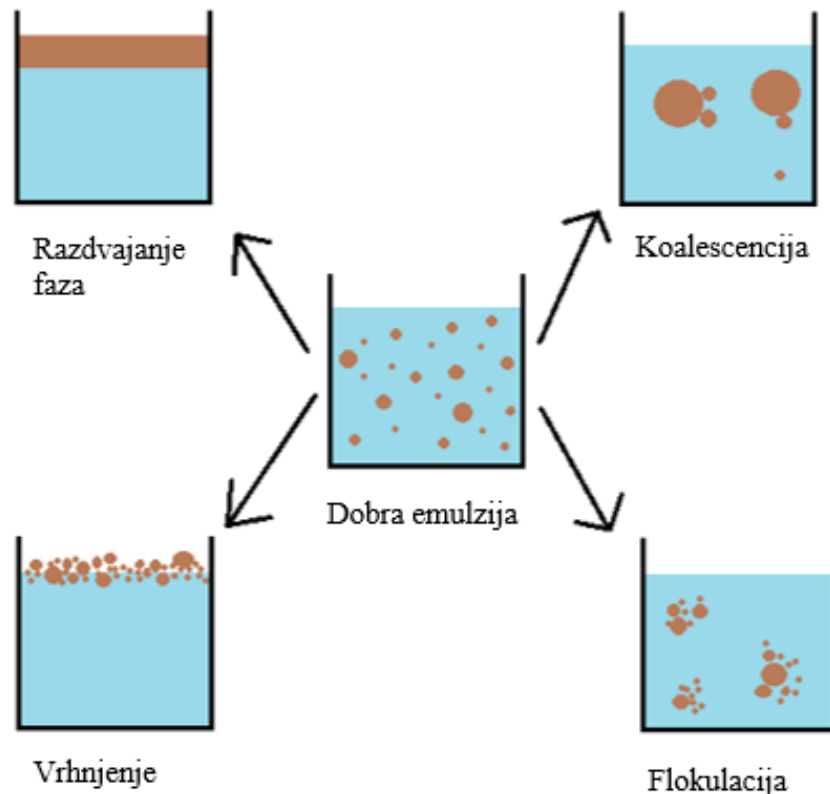
Slika 3. Grafički prikaz tijeka polimerizacije u ovisnosti o konverziji monomera [9]

2.2.3. Stabilnost emulzije

Emulzije su disperzni sustavi koji se sastoje od najmanje dvije faze, a to su disperzna faza i disperzno sredstvo. Disperzna faza (interna ili diskontinuirana faza) je raspodijeljena u obliku finih kapljica unutar disperznog sredstva (eksterna ili kontinuirana faza). Disperzno sredstvo i disperzna faza su komponente koje se nalaze u svakoj emulziji, ali se te dvije faze lako razdvajaju te ne daju stabilnu emulziju. Za dobivanje stabilne emulzije potrebno je dodati treću komponentu, odnosno emulgator. Emulgatori pomažu dispergiranju jedne tekućine u drugoj te na taj način stabiliziraju emulziju i održavaju emulziju stabilnom. Izbor pogodnog emulgatora je neophodan u formiranju emulzije, ali i uvelike utječe na stabilnost emulzije [10]. Važni efekti kod stabilnosti emulzija (slika 4.) su:

1. Flokulacija ili koagulacija dispergiranih tekućih čestica. U procesu flokulacije dolazi do međusobnog agregiranja kapljica u emulziji, ali dok se pojedine kapljice mogu redispergirati emulzija nije uništena. Stoga, proces flokulacije predstavlja vrstu emulzijske nestabilnosti.
2. Vrhljenje i sedimentacija su procesi koji nastaju uslijed razlike u gustoći faza emulzije. Agregacija kapljica nije nužno povezana s efektom vrhnjenja i sedimentacije te se kapljice mogu redispergirati. Iz tog razloga se ovakve emulzije ne smatraju nestabilnima.
3. Koalescencija je proces nakupljanja kapljica uslijed čega dolazi do razdvajanja faza i

nepovratnog uništenja emulzije. Tendencija samih kapljica smanjenju površine i povećanju vlastitog volumena su uzrok koalescencije. Brzina koalescencije kapljica predstavlja kvantitativnu mjeru stabilnosti emulzije [11]



Slika 4. Važni efekti kod stabilnosti emulzija [12]

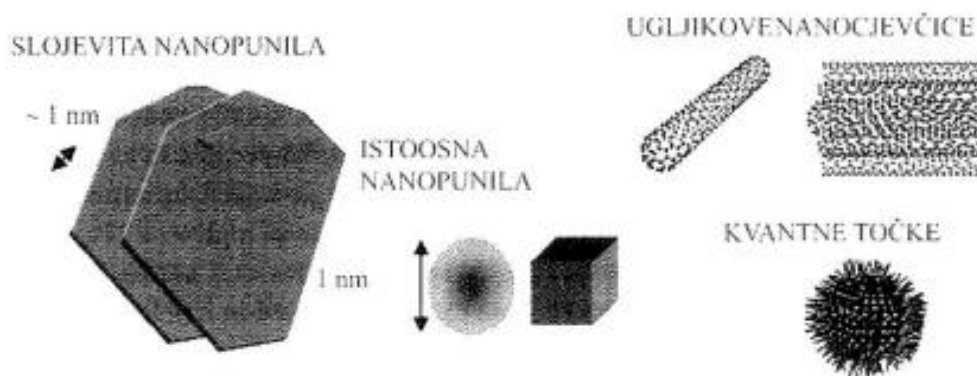
Stabilnost emulzija se može postići na nekoliko načina: (1.) dodavanjem tenzida koji smanjuju međupovršinsku napetost dvije faze stvarajući zaštitni sloj na površini čestica disperzne faze; (2.) dodatkom zaštitnih koloida koji adsorbiraju na površini liofobnih kapljica; (3.) dodatkom finog praha čvrstih čestica koje adsorbiraju na površini kapljica (npr. glina); (4.) dodatkom tvari koje smanjuju razliku u gustoći između disperzne faze i disperznog sredstva te povećavaju viskozitet emulzije. [10]

2.3. Polimerni nanokompoziti

Polimerni kompozit je polimerni materijal koji sadrži punilo i definiran je kao višefazni sustav u kojem je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta (punilo) je diskontinuirana faza sustava. Polimeru se dodaje punilo s ciljem sniženja cijene

materijala i gotovog proizvoda te poboljšanje svojstva samog polimera. Polimernom materijalu dodaju se najčešće klasična mikropunila (npr. kalcijel karbonat), vlakna (npr. staklena) ili slojevita punila (npr. talk). Dodavanjem mikropunila najčešće je dovodi do narušavanja nekih svojstva polimernog materijala (npr. gustoća i krtost) te je iz tog razloga u primjeni i razvoju polimernih kompozita s mikropunilom dosegnut maksimum. [5]

Istraživanjem i razvojem polimernih kompozita došlo je do razvoja znanstvenog područja polimernih nanokompozita koji predstavljaju višekomponentni sustav koji sadrži polimer i punilo kojem je barem jedna dimenzija nanometarske veličine (manja od 100 nm). Tako u nekim nanokompozitima su uočene neobične kombinacije dvaju ili više svojstava koje nije bilo moguće postići konvencionalnim kompozitima s mikropunilima. Nanokompoziti se mogu podijeliti na nanokompozite s nanopunilima koje imaju jednu nanometarsku dimenziju, ugljikovim nanocjevčicama koje imaju dvije nanometarske dimenzije te sferična punila i kvantne točke koje imaju sve tri dimenzije nanometarske veličine [12]. Nanopunila koja se najčešće koriste u polimernim matricama prikazana su na slici 5.



Slika 5. Najčešće korišteni nanoobjekti u polimernim nanokompozitima [5]

2.3.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita

Glavne razlike između mikrokompozita i nanokompozita su veličina čestica punila, veličina međupovršine, morfologija kompozita i udio matrice u međufaznom sloju. [5]

Razlike u veličini čestica punila

Iz razlike u veličini čestica punila proizlaze i neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita. Tako primjerice, čestice nanodimenzija ne raspršuju znatno vidljivo svjetlo te je moguće istodobno održati prozirnost matrice i dobiti kompozit s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Smanjenjem veličine čestica punila dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstva

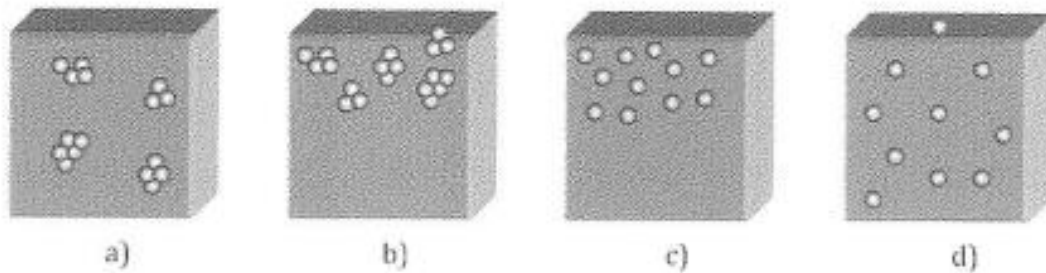
nanokompozita jer dolazi smanjenja koncentracije naprezanja koja se pri djelovanju vanjskog opterećenja stvara u okolini čestica punila pa se može ostvariti znatnije povećanje čvrstoće kompozita. Snižanjem veličine nanoobjekta može se utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica, kao na primjer nanocjevčice s jednostrukom stijenkom su u osnovi bez defekta u strukturi te im je modul elastičnosti i čvrstoća dostižu vrlo visoke vrijednosti. Nadalje, optički aktivne čestice izgrađene su od jednog kristala (kvantne točke), koje na makro razini nisu prikladne za korištenje, ali se u kombinaciji s polimerom može dobiti optički kvalitetan materijal te zadržati jednostavnost proizvodnje. [5]

Veličina međupovršine

Vrlo veliku važnost ima međupovršina između polimera i punila u kompozitu jer se na kontaktu dviju faza uspostavljaju disperzna i polarna međudjelovanja ili kemijske veze koje znatno utječu na svojstva kompozita. Tako primjerice, o jačini međudjelovanja ovisi i mehanizam popuštanja pri vanjskom opterećenju. Ako su ta međudjelovanja slaba popuštanje se može inicirati upravo na međupovršini pri relativno niskim vrijednostima naprezanja, što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. Smanjenjem veličine čestica punila omjer površine i volumena punila se znatno povećava te za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću međupovršinu s okolnom polimernom matricom. Iz tog razloga su ukupna međudjelovanja, o kojima ovise brojna svojstva, znatno su veća u nanokompozitu nego u mikrokompozitu. [5]

Morfologija kompozita

Pojam morfologije u znanosti polimera se odnosi na oblik i organizaciju iznad reda veličine atoma i molekula, ali ispod veličine i oblika cijelog uzorka. Morfologija uključuje veličinu, oblik i raspodjelu punila unutar polimerne matrice. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Pojam raspodjela punila opisuje homogenost punila u polimernoj matrici, a dispergiranost punila razinu aglomeriranosti punila. Raspodjelu nanopunila u polimeru teško je dostići (slika 6.) što je posljedica činjenice da su nanopunila obično polarna, a polimerni materijali slabo polarni ili nepolarni te je komponente teško homogenizirati. Osim toga, između čestica nanopunila uspostavljaju se jaka međudjelovanja koja dodatno otežavaju raspodjelu i dispergiranje punila u polimernoj matrici. Smanjenjem veličine čestica na nanodimenzije, za isti volumni udio punila u polimernoj matrici dolazi do velikih promjena u morfologiji višefaznih kompozita koji uključuju znatno povećanje broja čestica punila i smanjenje udaljenosti između čestica punila u sustavu. [5]



Slika 6. Moguće morfologije nanokompozita: a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost punila, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila [5]

Udio matrice u međufaznom sloju

Na međupovršini između polimera i površine punila uspostavljaju se međudjelovanja, a zbog međudjelovanja makromolekule se mijenjaju svojstva polimera, prvenstveno gibljivost i gustoća pakiranja. Promjene svojstava ne odnose se samo na makromolekule koje su u izravnom kontaktu s površinom punila, već se ove promjene prenose na sljedeće slojeve u masi polimera, dok se razlike između slojeva ne izgube. Iz toga je razloga kontakt između faza u kompozitnom sustavu trodimenzionalan, odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza u kojem se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera koji nije pod utjecajem punila. Udio matrice u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila. Kako smanjenjem veličine čestica punila međupovršina znatno raste, udio matrice u međufaznom sloju u nanokompozitnim sustavima znatno je veći nego u mikrokompozitima. Na primjer, za čestice veličine 15 nm i volumni udio punila 10%, razmak među česticama je oko 10 nm. U takvom sustavu, čak i kada je međufaza debljine samo nekoliko nm rezultira da je gotovo čitava polimerna matrica pod utjecajem punila, odnosno u međufazi. Zbog toga se većina učinaka u nanokompozitima postiže već s malim udjelima punila, te se pritom ne narušavaju druga svojstva materijala. [5]

Iz ovih razlika proizlaze poboljšanja u svojstvima nanokompozitima naprema mikrokompozitima uslijed smanjenja veličine čestica punila koja se ne mogu postići u mikrokompozitima.

2.3.2. Titanijev dioksid (TiO₂)

Titanijev dioksid (TiO₂) ima brojna područja uporabe i u makroobliku i u nanoobliku. Dva su glavna svojstva na kojima se temelji većina primjene nano TiO₂. Prvo svojstvo je

sposobnost fotokatalize budući da TiO_2 pobuđen UV zračenjem djeluje kao fotokatalizator (pogotovo u anatasnoj polimorfnoj modifikaciji). Iz tog razloga TiO_2 ima veliki potencijal u razvoju procesa remedijacije otpadnih voda i pročišćivanja zraka. Tako na primjer fotoaktivirani TiO_2 može oksidirati organska i anorganska onečišćenja u zraku. Drugo važno svojstvo je superhidrofilnost pa tako prevlake čine površinu hidrofilnom, što olakšava otjecanje vode i ubrzava sušenje čime sprječava magljenje stakla i zrcala i čine staklo samočišćećim. [5]

Anatasni i rutilni TiO_2 pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a s obzirom da je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog, za zaštitu drva od UV zračenja u premazu se koristi rutilni oblik. Kako bi se poboljšala dispergiranoost nanočestica u premazu i smanjila njihova fotoaktivnost, njihova se površina modificira spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima. Primjena TiO_2 kao aditiva u tankim nanokompozitnim filmovima od presudne je važnosti postići ultrafine i stabilne nanodisperzije koje daju film s malom hrapavošću površine, a velike prozirnosti. [6]

Moguće je i pripremiti nanocjevčice anatasa, kao i nanocjevčice barem desetak drugih metalnih oksida. Nanocjevčice anatasa koriste se za proizvodnju kemijskih solarnih ćelija, hidrolizu vode i dr. Novija istraživanja proučavaju modifikaciju anatasa dopiranjem kako bi se fotokatalitički aktivirao i pri vidljivom svjetlu. Takvo unaprjeđenje katalizatora za napredne oksidacijske procese remedijacije voda donosi veću učinkovitost, a sam proces čini jednostavnijim. [5]

2.4. Priprava nanokompozita

U polimernim nanokompozitima najčešće se koriste istoosna nanopunila iz skupine metalnih oksida (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 i drugi) ili metala (Ag, Au). Da bi se poboljšala dispergiranoost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici i ostvarila dobra međudjelovanja s polimernom matricom, pripravi nanokompozita s istoosnim nanočesticama najčešće prethodi modifikacija površine. Procesi dobivanja nanokompozita se mogu podijeliti na *ex situ* pripravu (priprava postupkom iz taline i priprava postupkom iz otopine) i *in situ* polimerizaciju. [5]

2.4.1 Priprava *ex situ* postupkom

Priprava postupkom iz taline

Postupak zamješavanja nanočestica u talinu polimera koristi se i za pripravu tradicionalnih mikrokompozita te se ovaj način pripreve uspješno primjenjuje za pripravu kompozita s brojnim polimernim matricama. Glavno ograničenje ovog načina pripreve je znatan porast viskoznosti taline uzrokovan dodatkom nanočestica, ali u nekim sustavima ciljanim načinom modifikacije postignuta je dobra dispergiranost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici. S obzirom na to da se ovaj postupak provodi na višoj temperaturi, treba voditi računa o mogućem učinku nanočestica na razgradnju polimera. Ovisno o vrsti nanočestica i polimera, nanočestice mogu ubrzati razgradnju polimera, što je neželjeni učinak, ali mogu djelovati i kao usporavala procesa razgradnje polimera. [5]

Priprava postupkom iz otopine

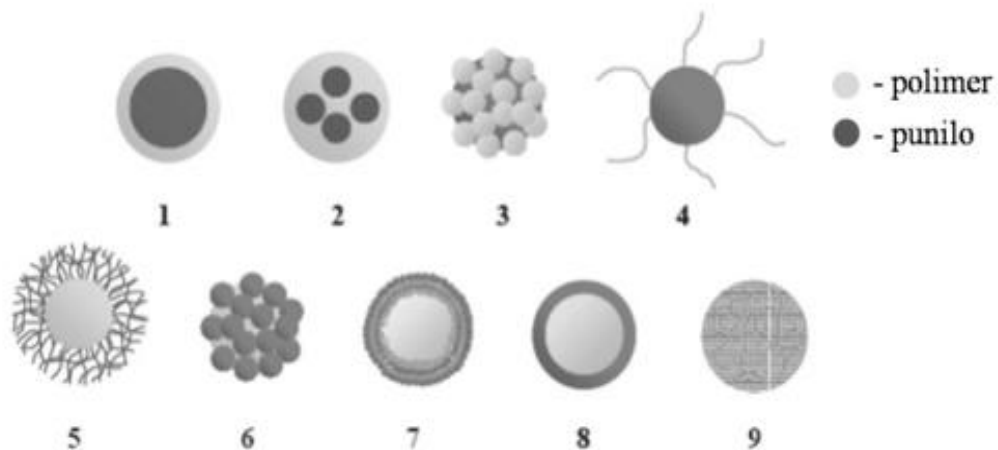
Postupak pripreve iz otopine zasniva se na dispergiranju nanočestica u otopini polimera u dobrom otapalu, a nakon toga otopina može preći u kruti nanokompozit isparavanjem otapala ili precipitacijom s lošim otapalom za polimer. Tada slijede tradicionalne metode oblikovanja. Prednost ovog postupka na metodu pripreve iz taline je da nema problema s porastom viskoznosti dodatkom nanopunila. [5]

2.4.2 Priprava *in situ* polimerizacijom

Postupak pripreve se zasniva na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera, a zatim slijedi polimerizacija monomera odabranim procesima polimerizacije. Mogućnost graftiranja polimera na površinu čestice korištenjem silana kao vezujućih molekula osigurava kemijsku vezu između polimerne matrice i nanočestica punila. Najveći nedostatak *in situ* polimerizacije nanokompozita je osigurati odgovarajuću dispergiranost punila u monomeru. To se često zahtjeva modifikaciju površine samih čestica punila. Iako je dispergiranje nanočestica u otopini monomera znatno lakše nego u viskoznoj talini polimera, i njihovo taloženje je brže, što u konačnici može dovesti do nejednolike raspodjele punila u nanokompozitu. [5]

2.5. *In situ* emulzijska polimerizacija

In situ polimerizacijom monomera u prisutnosti anorganskih čestica moguće je pripremiti organsko/anorganske hibridne čestice. Organsko/anorganske čestice (O/A) definirane su kao koloidne čestice s organskim i anorganskim domenama međusobno povezane slabim ili jakim interakcijama na molekulskoj razini. Često se postupkom emulzijske polimerizacije provodi sinteza nanokompozitnih materijala i organsko/anorganskih čestica. Postupkom *in situ* polimerizacije omogućava se bolja dispergiranost nanopunila u polimernoj matrici što rezultira boljim konačnim svojstvima nanokompozita poput prozirnosti, mehaničkih i toplinskih svojstva. Morfologija O/A čestica ovisi o načinu i uvjetima pripreme te o količini anorganske faze. [13]



Slika 7. Idealizirane morfologije različitih vrsta O/A čestica: jezgra-ljuska (1,8), zatvorena (2), formacija maline (3,6), nitasta (4), unakrsno povezana ljuska (5), višeslojna (7), hibridna organsko/anorganska mreža (9) [3]

Morfologija jezgra-ljuska (polimer – ljuska, mineralna čestica – jezgra) omogućuje optimalnu dispergiranost anorganskih čestica unutar polimerne matrice. Na taj način moguće je pripremiti kompozit koji će zadržati optičku prozirnost polimerne matrice, a u isto vrijeme imati poboljšana mehanička svojstva. Takvi materijali pokazuju bolja uporabna svojstva, trajnost i stabilnost. Za formiranje polimerne ljuske oko mineralne čestice i bolju kompatibilnost polimera i anorganske čestice sinteza mora biti usmjerena na postizanje fizikalno-kemijske ili kemijske veze na međupovršini između organske i anorganske komponente. Na površinu mineralne čestice potrebno je dovesti funkcionalne skupine poput

inicijatora, silana ili monomera s ciljem poticanja polimerizacije organske faze s površine mineralne čestice. [13]

2.6. Utjecaj UV zračenja na polimere

Fotooksidativna razgradnja je najčešće destruktivna reakcija polimera te dolazi do neželjenih promjena svojstva materijala izlaganjem na sunčevoj svjetlosti i/ili zraku. Promjena svojstva može uzrokovati smanjenje mehaničkih svojstava, formiranje pukotina i rupa, ali i promjenu boje u materijalu. [14]

Dugi molekularni lanci polimera čine materijal osjetljivim na razgradnju, a razina razgradnje pokazuje linearnu ovisnost prema molekularnoj masi polimera. Što je energija fotona koji reagiraju veća, veća je i razgradnja koja se odvija u polimeru. Iz tog je razloga vrlo bitno provesti preliminarno istraživanje utjecaja ultraljubičastog (UV) zračenja (uključujući i zračenja male valne duljine) i zraka kako bi utvrdila svojstva polimera prije same uporabe polimera. To je ključno kako bi se osigurala dugotrajnost samog materijala tijekom njegove primjene. [14]

Veliki broj informacija je dostupan u literaturi koja proučavaju ponašanje poliakrilata tijekom fotooksidativne UV razgradnje. Najčešće korišteni poliakrilat je poli(metil-metakrilat) (PMMA) i njegovi kopolimeri. Za poliakrilate je pokazana veliku potražnja zbog njihovih svojstava, stoga je znatan razvoj tih materijala za unutarnju i vanjsku uporabu. [14]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu emulzija poliakrilata (PAK) pripravljena je emulzijskom polimerizacijom, a emulzije PAK/TiO₂ s 0,5%, 0,75%, 1,0% i 2,0% TiO₂ nanopunila s obzirom na masu monomera pripravljene su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* postupkom. Iz pripremljenih emulzija su pripremljeni su filmovi te provedena je karakterizacija tih filmova.

Materijali

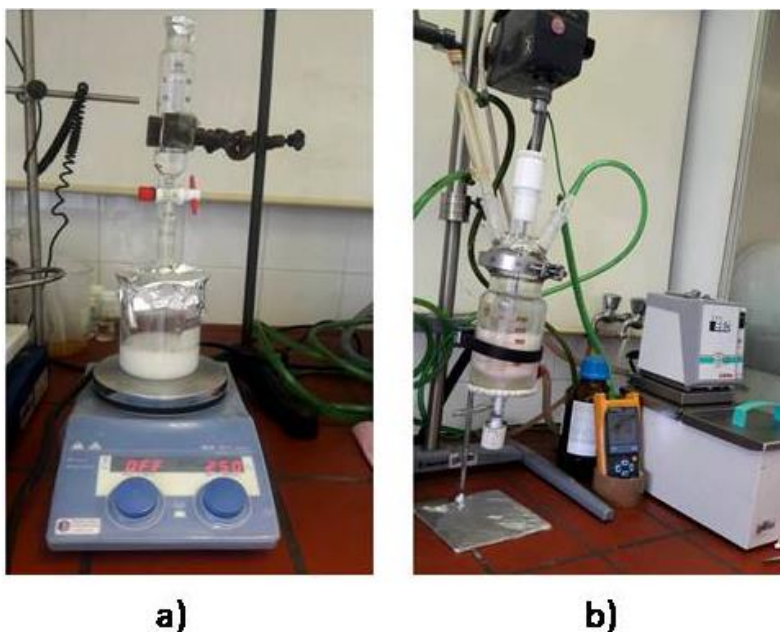
Za sintezu poliakrilatnih emulzija PAK i PAK/TiO₂ korišteni su monomeri metil-metakrilat (MMA) i butil-akrilat (BA) u jednakom omjeru (1:1). Kao emulgator korišten je anionski emulgator Disponil FES 77, a kao inicijator amonijev persulfat (APS). Nanopunilo korišteno u radu je titanijev dioksid (TiO₂) rutilnog kristalnog oblika, potpuno dispergirano u vodi (20% maseni udio naprema vodi), veličine čestica 30 nm.

3.1. Priprava PAK emulzije i PAK/TiO₂ *in situ* i *ex situ* emulzija

Čista poliakrilatna emulzija (PAK) i *in situ* PAK/TiO₂ emulzija pripremaju se na sličan način emulzijskom polimerizacijom, samo pri dobivanju čiste PAK emulzije na početku procesa se dodaje samo voda u reaktor, dok pri dobivanju *in situ* PAK/TiO₂ emulzije se dodaje disperzija TiO₂.

Priprava emulzije započinje miješanjem monomera metil-metakrilata (MMA) i butil-akrilata (BA) u jednakim omjerima (1:1) na magnetskoj miješalici. Nakon toga slijedi priprava tzv. predemulzije koja se dobiva na način da se prethodno pomiješani monomeri BA i MMA postepeno dokapavaju u smjesu anionskog emulgatora Disponil FES 77, inicijatora APS i vode uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici (Slika 8.a). Aparatura za polimerizaciju (Slika 8.b) sastoji se od trogrlog reaktora volumena 250 mL, miješala, uljne kupelji, lijevka za dokapavanje, povratnog hladila, osjetila temperature te izvora inertnog plina (N₂). Prvo se dodaje disperzija TiO₂ i voda u reaktor nakon čega se sustav uz miješanje zagrijava na temperaturu od ~85 °C, pomoću sintetskog ulja koje struji kroz plašt reaktora. Kada je postignuta željena temperatura, uz konstantno miješanje i temperaturu u reaktor se u struji dušika postepeno dokapava predemulzija. Nakon što je dodana sva predemulzija, u reaktor se dodaje mala količina vodene otopine inicijatora APS, kako bi se polimerizirao zaostali monomer. Zatim slijedi stabilizacija u trajanju od 45 minuta te hlađenje emulzije (uz miješanje)

i naposljetku ispuštanje emulzije iz reaktora.

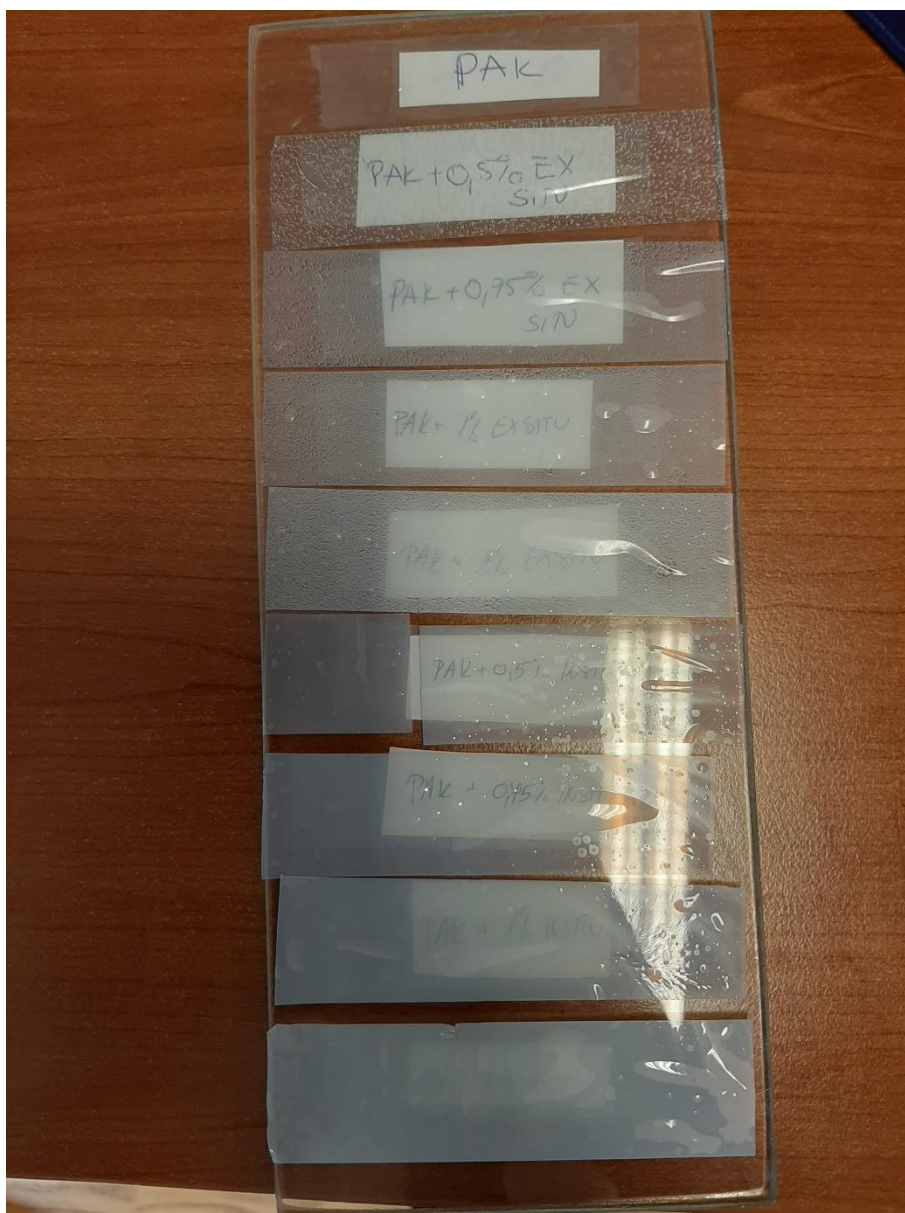


Slika 8. *In situ* polimerizacija: a) priprava predemulzije; b) aparatura za polimerizaciju

Postupak pripreme emulzije postupkom je znatno jednostavniji i brži u odnosu na *in situ* polimerizaciju. Dobivanje emulzija *ex situ* postupkom provodi se na način da se prvo emulzijskom polimerizacijom pripravlja čista poliakrilatna emulzija, a zatim se u nju dodaje disperzija TiO_2 te se sustav miješa 60 minuta na magnetnoj miješalici.

3.2. Priprava filmova i starenje filmova u UV komori

Filmovi se pripremaju nanošenjem sintetiziranih PAK/ TiO_2 emulzija pomoću aplikatora debljine 300 μm na staklenu površinu potom slijedi sušenje na sobnoj temperaturi 24 sata te kasnije u sušioniku pri $50\pm 5^\circ\text{C}$ u vremenu od 24 sata. Nakon sušenja, izrezuje se dio svakog filma veličine približno 10 cm x 2 cm te postavlja na staklenu površinu kao što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Filmovi PAK i PAK/TiO₂

Staklena podloga s filmovima PAK i PAK/TiO₂ se stavlja u UV komoru u kojoj se odvija ubrzano starenje. Proces ubrzanog starenja se odvija u UV komori SUNTEST CPS (slika 10.) opremljenoj ksenon lampom valne duljine od 290 nm. Filmovi su bili izloženi UV zračenju pri konstantnoj temperaturi od 25°C i konstantnoj vlažnosti zraka od 65% u periodu od 24, 72 i 144 sata.



Slika 10. UV komora SUNTEST CPS

3.2. Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ filmova

Kako bi se odredio utjecaj TiO₂ nanopunila na poliakrilatne sustave PAK i PAK/TiO₂ filmova provedla se karakterizacija optičkom mikroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (ATR – FTIR), otapanjem filmova u tetrahidrofuranu (THF) i kromatografijom isključenjem po veličini (GPC).

3.2.1. Morfologija

Pojam morfologije u znanosti o polimerima se referira na oblik i organizaciju čestica većih od dimenzija atoma, ali manjih od veličine i oblika samog uzorka. Kako bi se odredila morfologija polimera i kompozita koristi se veliki raspon optičkih, elektronskih i pretražnih mikroskopskih tehnika. [15]

Punilo polimernih nanokompozita je nanometarskih veličina (jedna od dimenzija je 1 - 100 nm) te ima veliku specifičnu površinu što znatno utječe na morfologiju nanokompozita. [16]

Svjetlosni mikroskop zasniva se na principu da je uzorak osvijetljen te svjetlo prolaskom kroz uzorak se raspršuje ili transmitira, a sustav leća skuplja to svjetlo i tako stvara sliku.

Svjetlosni mikroskop može promatrati uzorak povećati od 2 do 2000 puta. Rezolucija optičkih mikroskopa je i do 0,5 μm . Rezolucija optičkih mikroskopa je ograničena prirodom uzorka, objektivima leća te valnom duljino svjetla. Najvažniji dio optičkog mikroskopa je objektiv ili leće objektiva. Optičkim mikroskopom možemo dobiti informacije o veličini, obliku i relativnoj raspodjeli vidljivih dijelova u uzorku. Danas se mikrografije uzoraka na optičkim mikroskopima dobivaju s visoko kvalitetnim kamera koje se nalaze mikroskopu te su povezane na računalo na kojem se analiziraju. [15]

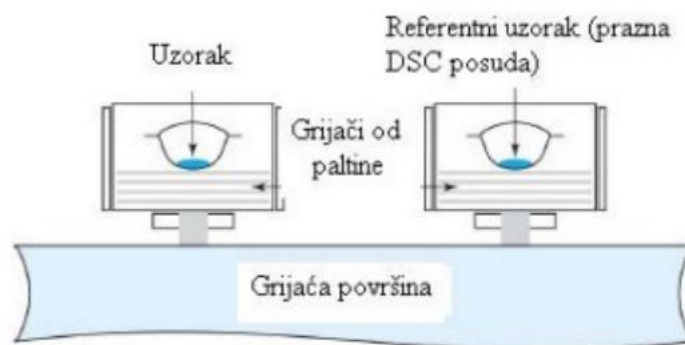
U ovom je istraživanju morfologija filmova ispitana optičkim mikroskopom Axio Zoom V16 tvrtke Zeiss na Šumarskom fakultetu u Zagrebu (slika 11.). Filmovi su mikroskopirani pri povećanju od 100x.



Slika 11. Optički mikroskop Axio Zoom V16 tvrtke Zeiss

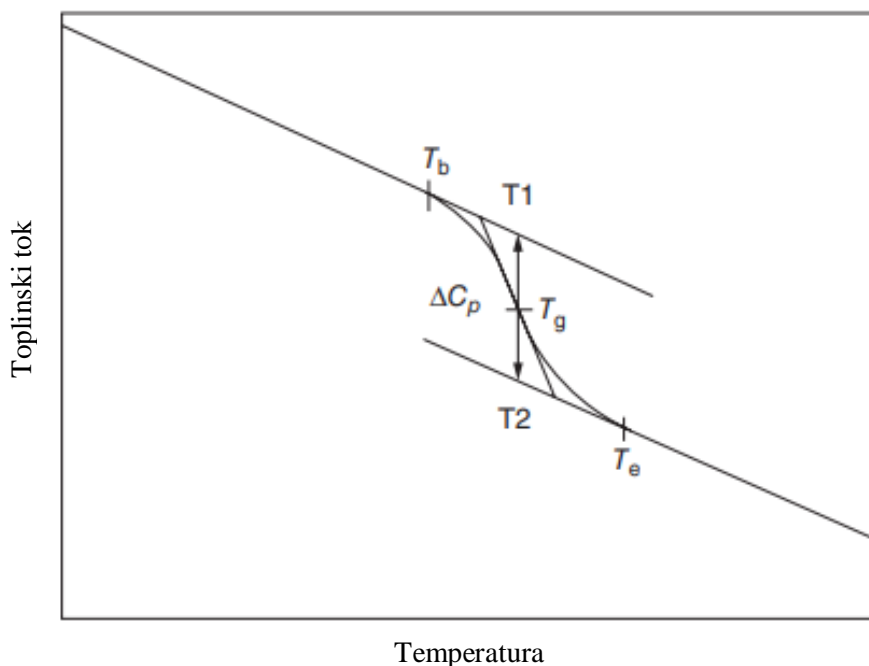
3.2.2. Diferencijarna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je danas najčešće korištenja toplinska analiza, a veliku primjenu ima u analizi polimera. Zasniva se na principu mjerenja razlike protoka topline kroz ispitivani i referentni uzorak u funkciji temperature u zadanom temperaturnom režimu. Pomoću DSC analize moguće je jednostavno i brzo odrediti temperaturu staklastog prijelaza, količinu topline pri staklastom prijelazu, temperaturu taljenja i kristalizacije, brzo mjerenje toplinskog kapaciteta, karakterizaciju duromera te mjerenje prijelaza tekućih kristala. Moguće je i procijeniti kinetiku kemijskih reakcija kao što su otvrdnjavanje, toplinska i termooksidacijska razgradnja, ali može se i evaluirati kinetika kristalizacije polimera. [17] Princip rada DSC uređaja prikazan je na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz rada DCS instrumenta [18]

Temperatura staklastog prijelaza (staklište) je temperatura pri kojoj polimer prelazi iz staklastog stanja u gumasto stanje kada se zagrijava te iz gumastog stanja u staklastog stanja kada se polimer hladi. Ispod staklišta translacijsko gibanje segmenata je zamrznuto, a aktivno je samo vibracijsko gibanje. Staklište je karakteristika amorfnih polimera ili semikristalnih polimera zbog toga što oni posjeduju dio amorfne strukture. Staklište je vrlo važno iz praktične perspektive, budući da za veliki broj polimera određuje najveću temperaturu uporabe, ali i definira i najmanju temperaturu prerade. DSC analiza je prikladna za određivanje staklišta zbog toga što specifični toplinski kapacitet pri temperaturi staklenog prijelaza pokazuje znatnu promjenu, a DSC signal (toplinski tok) je proporcionalan specifičnom toplinskom kapacitetu [17]. Na slici 13. je prikaz princip određivanja staklišta iz termograma.



Slika 13. Staklišće prikazano na DSC termogramu [17]

Uzorak filma mase ~ 10 mg se stavi u aluminijsku posudicu s poklopcem te se posudica zatvara pomoću ručne preše. Tako zatvoreni uzorak se postavlja na lijevi dio mjernog osjetila instrumenta, dok se na desnom dijelu nalazi referentna prazna aluminijska posudica. Ispitivanja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC823e, slika 14. u konstantnoj struji dušika od 50 mL/min.



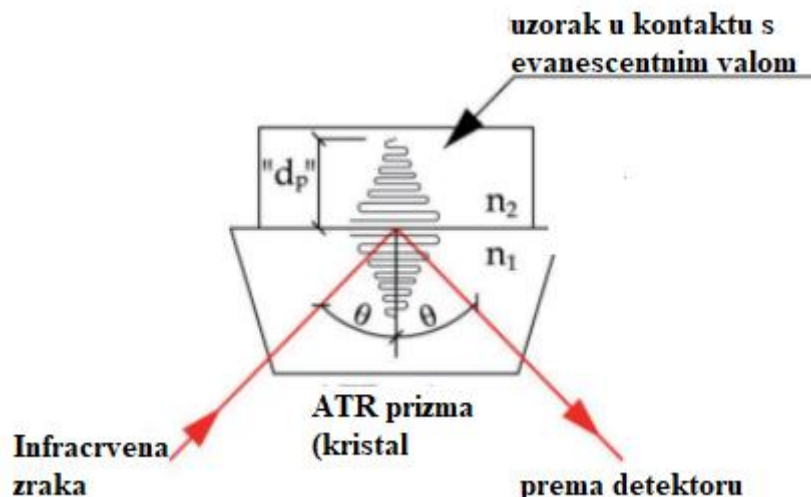
Slika 14. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC823e [19]

- Metoda rada:
1. Hlađenje od 25 °C do -30 °C brzinom od 10 °C/min
 2. Izotermna stabilizacija sustava 2 minute na -30 °C
 3. Zagrijavanje od -30 °C do 70 °C brzinom od 10 °C/min
 4. Izotermna stabilizacija sustava 2 minute na 70 °C tijekom
 5. Hlađenje od 70 °C do -30 °C brzinom od 10 °C/min
 6. Izotermna stabilizacija sustava 3 minute na -30 °C
 7. Zagrijavanje od -30 °C do 70 °C brzinom od 10 °C/min
 8. Hlađenje od 70 °C do 25 °C brzinom od 10 °C/min

Koracima od 1. do 4. briše se toplinska povijest uzorka. Analizom određeno je staklište pripremljenih filmova prije i nakon izlaganja UV zračenju.

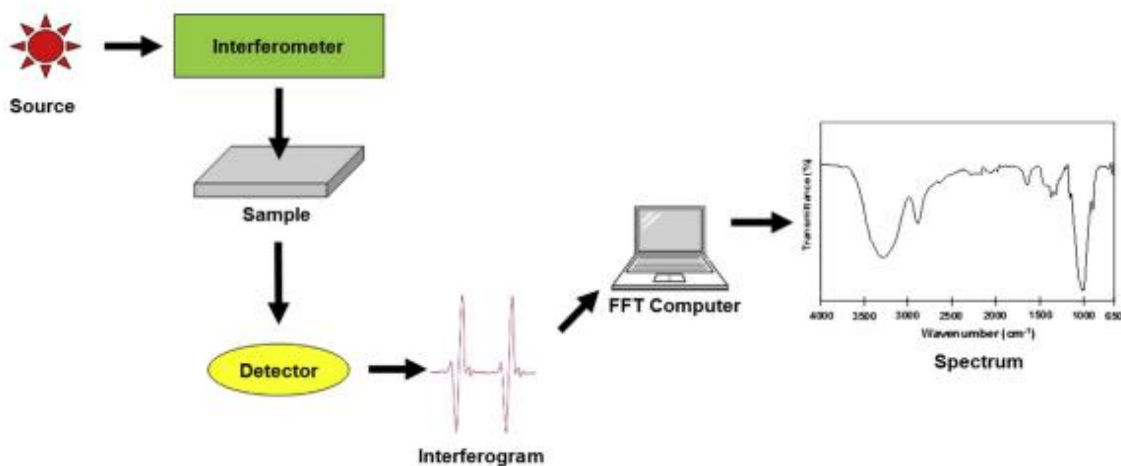
3.2.3. Infracrvena spektroskopija Fourierovom transformacijom – Prigušena totalna refleksija (FTIR – ATR)

Prilikom izlaganja materijala infracrvenom (IR) zračenju dolazi do absorpcije tog zračenja u molekulama materijala te dolazi povećanja energije molekula, odnosno dolazi do povećanja vibracija u molekulama. Vibracije u molekuli ovisi o karakteru molekule, kemijskoj strukturi, vrsti veza, relativnoj atomskoj masi, prostornoj poziciji atoma u molekuli te o intra- i intermolekulskim interakcijama. Ovom tehnikom moguće je odrediti funkcionalne skupine u materijalu. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja koristi Fourierovu transformaciju za dobivanje spektra. Tehnika prigušene totalne refleksije (ATR) zasniva se na fenomenu totalne refleksije tijekom tranzicije IR od optički gušćeg medija (prizma) do rjeđeg medija (uzorak). Na slici 15. je prikazana shema principa rada ATR tehnike. FTIR – ATR spektar sličan je FTIR spektru samo se razlikuju po intenzitetu i absorpcijskim pikovima. [20]



Slika 15. Shematski prikaz totalne refleksije

Spektrofotometar radi na principu da proizvodi snop IR zraka koje se emitiraju iz izvora užarenog crnog tijela. Taj snop IR zraka prolazi kroz interferometar u kojem se odvija spektralno kodiranje. Rekombinacija zraka s različitom duljinom u interferometeru stvara konstruktivne i destruktivne interferencije koje se zovu interferogram. Nakon toga snop ulazi u odjeljak za uzorke i uzorak apsorbira energiju određenih frekvencija. Potom detektor mjeri signal iz interferometra. Infracrvena spektroskopija se može primjenjivati na veliki broj materijala te se može koristiti za kvantitativne i kvalitativne analize [17]. Shematski prikaz rada FTIR spektrofotometra prikazan je na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz rada FTIR spektrofotometra [21]

U radu je korišten ATR-FTIR uređaj (Perkin Elmer, Spectrum One) prikazan na slici 17. Filmovi se režu na dimenzije 2 cm x 0,5 cm te se onda dva puta presavijaju i postavljaju u uređaj na mjerenje. Mjerenja su provedena sa ZnSe kristalom u području valnih duljina od 650 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , a prikupljalo se 4 skena. Analiziraju se filmovi prije i poslije zračenja u UV komori.



Slika 17. Uređaj za ATR-FTIR analizu, Perkin Elmer, Spectrum One

3.2.4. Otapanje PAK i PAK/TiO₂ filmova u tetrahidrofuranu (THF)

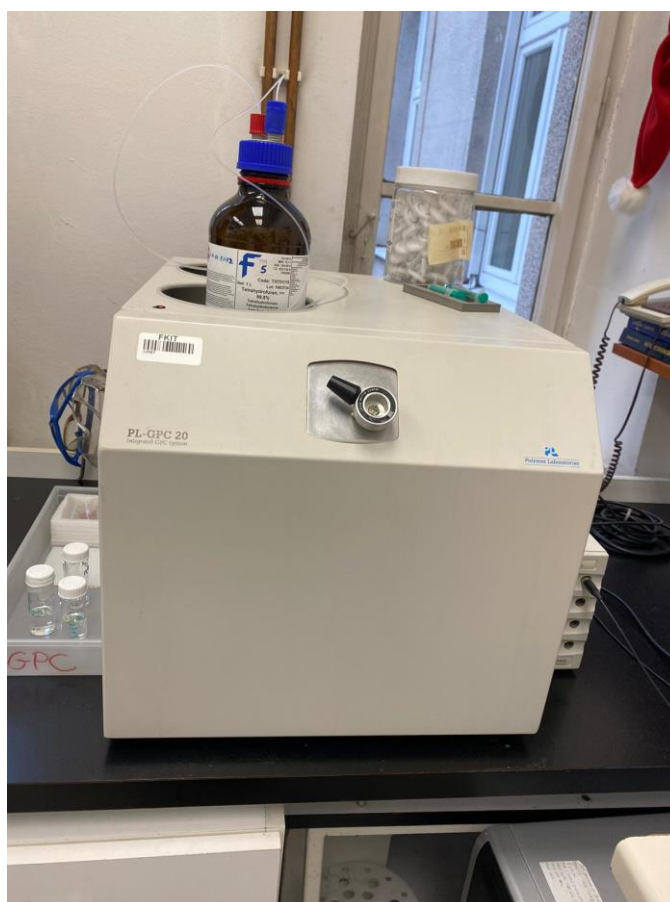
Topljivost PAK i PAK/TiO₂ filmova prije i poslije izlaganja UV zračenju provjerava se otapanjem u organskom otapalu tetrahidrofuranu (THF). Filmovi se režu na dimenzije 1 cm x 1 cm te se otapaju u 75 mg otapala THF-a na svaki mg filma.

3.2.5. Kromatografija isključenjem po veličini

Kromatografija isključenjem po veličini, naziva se i kromatografija na propusnom gelu (eng. *Gel Permeation Chromatography*, GPC). GPC je vrsta tekućinske kromatografije u kojoj se molekule polimera u otopini razvrstavaju prema njihovoj veličini u koloni sa poroznim materijalom. Karakteristika svih kromatografija je raspodjela otopljene tvari između mobilne i stacionarne faze. U GPC analizi, mobilna faza je tekućina koja teče oko zrna u koloni, a stacionarna faza su čestice koje zaostaju u porama. Što su molekule manje one se duže zadržavaju unutar pora poroznog materijala, a samim time treba im više vremena za ispiranje iz kolone. GPC tehnika je brza tehnika koja omogućuje brzo odvajanje većih molekula,

uključujući polimere i biomolekule. Analiza je izvediva i korištenjem konvencionalnih uređaja za tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti korištenjem odgovarajućih kolona za isključenje po veličini. [22, 23]

U ovom radu je provedena kromatografija isključenjem po veličini za određivanje raspodjele molekularnih masa PAK i PAK/TiO₂ uzoraka koji nisu bili izloženi UV zračenju i oni koji su bili izloženi 24 sata UV zračenju. Pokretna faza je bio tetrahidrofuran (THF). Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories (slika 18.). Osnovne komponente sustava su razdjelna jedinica sačinjena od dvije serijski povezane PLgel Mixed-Bkolone ispunjene kopolimernim [poli(stiren/divinilbenzen)] gelom veličine čestica 3-100 μm, pumpa, mjerno osjetilo izlaznog signala (RI) te računalni program za mjerenje i analizu. Tetrahidrofuran je služio kao eluens, a brzina njegovog protjecanja kroz sustav bila je 1 cm³ min⁻¹. Injektirano je približno 100μl otopine polimera u THF-u.



Slika 18. Uređaj za kromatografiju isključenjem PL-GPC 20 Polymer Laboratories

4. REZULTATI I RASPRAVA

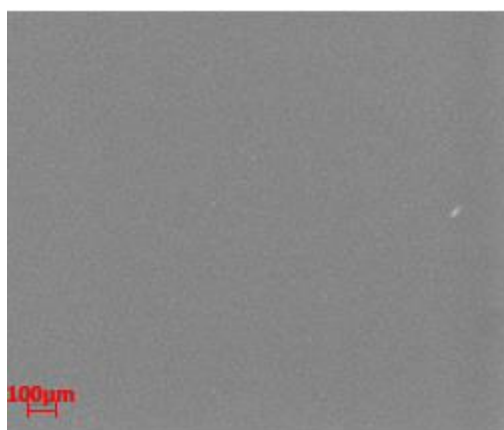
U ovom radu je provedeno istraživanje utjecaja koncentracije TiO_2 nanočestica na poliakrilatne (PAK) sustave proučavanjem morfologije, promjene staklišta, stvaranja novih funkcionalnih skupina, topljivost u THF-u te raspodjele molekulskih masa PAK/ TiO_2 filmova prije i nakon izlaganja UV zračenju.

4.1. Morfologija

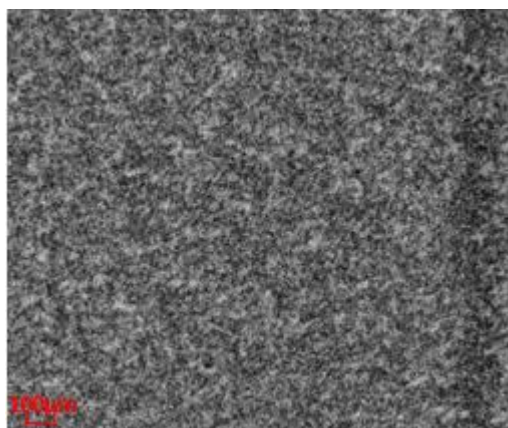
Kako bi se utvrdio utjecaj koncentracije TiO_2 nanočestica i način pripreme emulzije na morfologiju poliakrilatnih filmova, morfologija je ispitana optičkim mikroskopom kako je opisano u poglavlju 3.2.1. Na slici 19. prikazana je mikrografija PAK filma, a na slikama 20. – 23. prikazane su mikrografije PAK/ TiO_2 filmova pripremljenih iz emulzija s različitim udjelom TiO_2 nanočestica koje su dobivene *ex situ* postupkom i *in situ* emulzijskom polimerizacijom.

Usporedbom mikrografije PAK filma (slika 19.) s mikrografijama sustava PAK/ TiO_2 različitog udjela TiO_2 pripremljenih *ex situ* postupkom (slika 20. – 23. (a)) vidljivo je da se znatno razlikuju. Na slici 19. vidljivo je da je čisti PAK film homogen unutar cijelog sustava, dok na slikama 20.- 23.(a) vidljivo da sustav PAK/ TiO_2 nije homogen već su vidljive TiO_2 nanočestice dispergirane u polimernoj matici. Povećavanjem udjela TiO_2 nanočestica u PAK vidljivo je da dolazi do stvaranja sve većih nakupina TiO_2 nanočestica, odnosno aglomerata u PAK-u te da su ti aglomerati veći s povećanjem udjela TiO_2 nanočestica. Takva neujednačena morfologija je uočena u istraživanju Man i sur. [20] što ukazuje da pripremom *ex situ* postupkom nanokompozita PAK/ TiO_2 , odnosno dodavanjem TiO_2 nanočestica u emulziju dolazi do lošeg dispergiranja čestica u emulziji i nastajanja aglomerata.

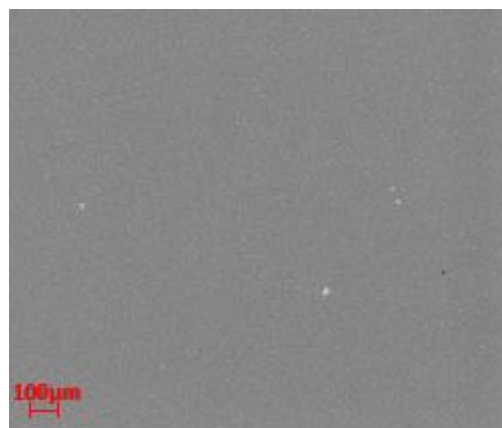
Usporedbom mikrografija PAK filma (slika 19.) sa mikrografijama sustava PAK/ TiO_2 različitog udjela TiO_2 nanočestica dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom (slika 20. – 23. (b)) vidljivo je da se znatno ne razlikuju. Povećavanjem udjela TiO_2 nanočestica optičkim mikroskopom nisu vidljivi aglomerati TiO_2 nanočestica u PAK-u. Takva morfologija sustava je dobivena i u istraživanju Man i sur. [24] što ukazuje da se *in situ* polimerizacijom nanokompozita PAK/ TiO_2 , to jest emulzijskom polimerizacijom u prisutnosti TiO_2 nanočestica, nanočestice vrlo dobro dispergiraju u emulziji te se dobiva ujednačena morfologija nanokompozita.



Slika 19. Mikrografija PAK filma

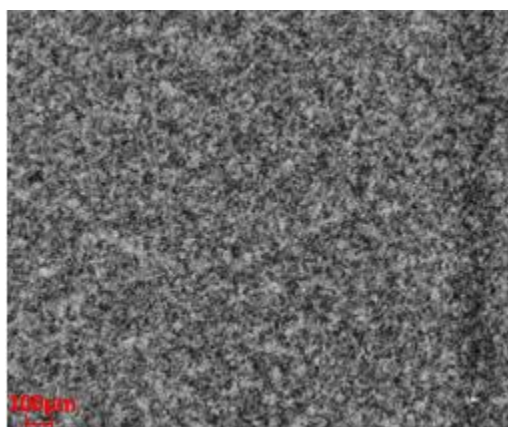


a)

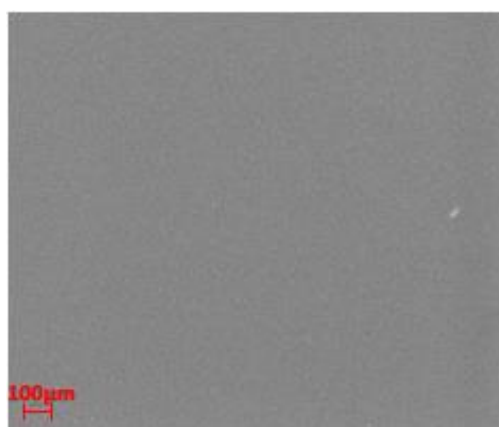


b)

Slika 20. Mikrografija filma: a) PAK +0,5% TiO₂ *ex situ* , (b) PAK +0,5% TiO₂ *in situ*

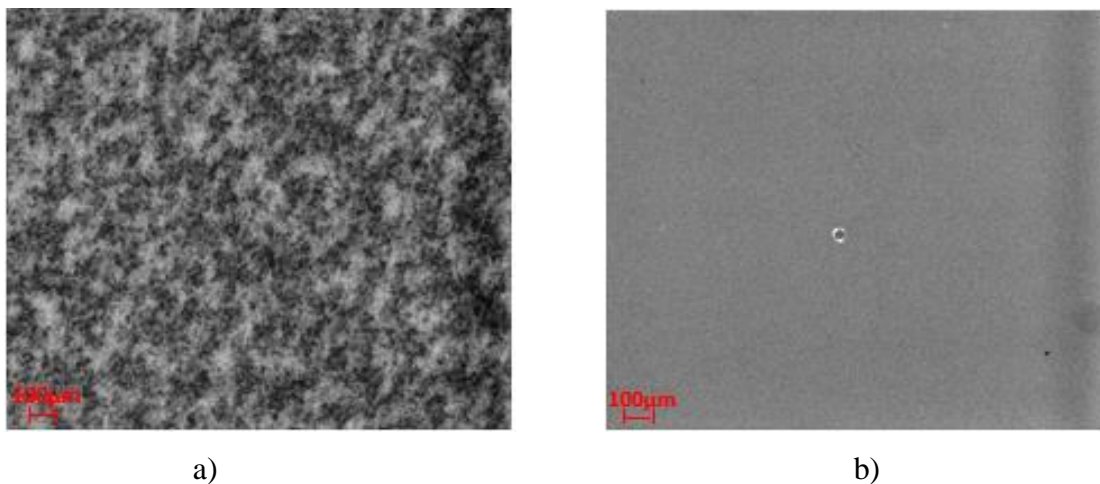


a)

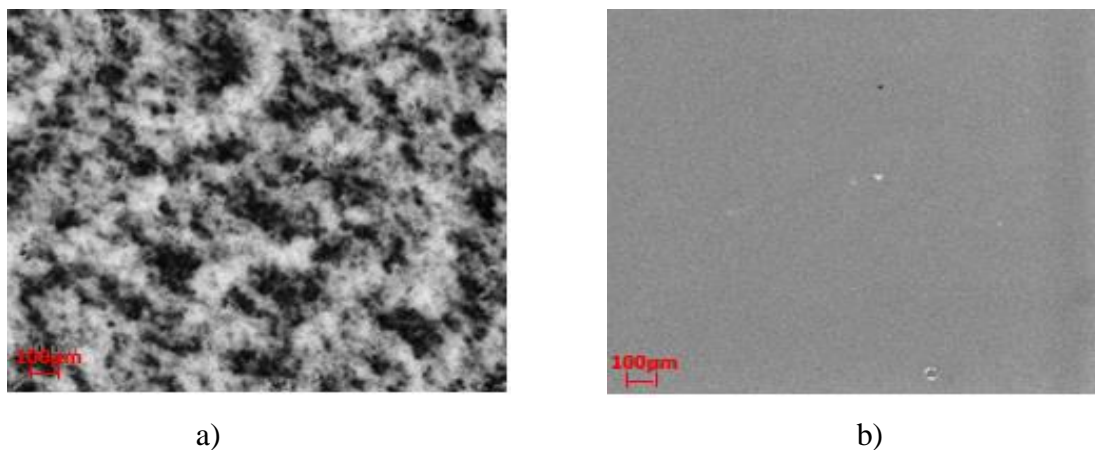


b)

Slika 21. Mikrografija filma: a) PAK +0,75% TiO₂ *ex situ* , (b) PAK +0,75% TiO₂ *in situ*



Slika 22. Mikrografija filma : a) PAK +1% TiO₂ *ex situ* , (b) PAK +1% TiO₂ *in situ*

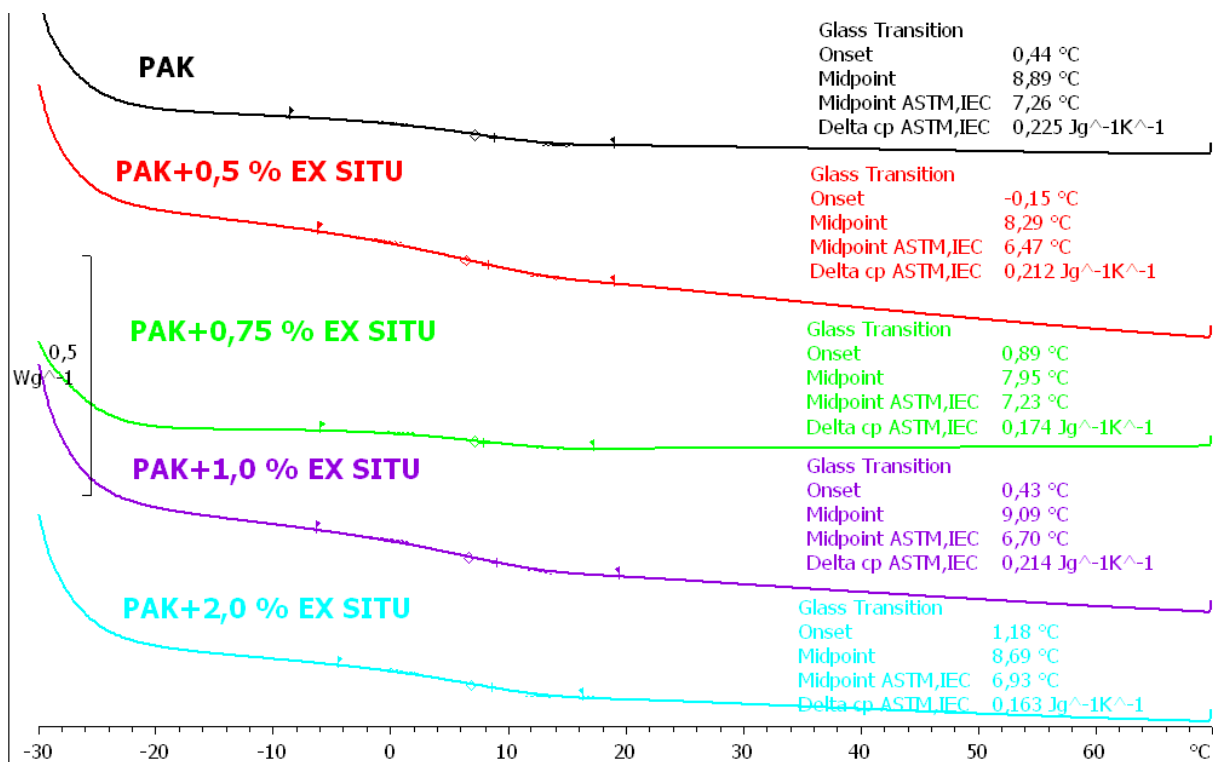


Slika 23. Mikrografija: a) PAK +2% TiO₂ *ex situ* , (b) PAK +2% TiO₂ *in situ*

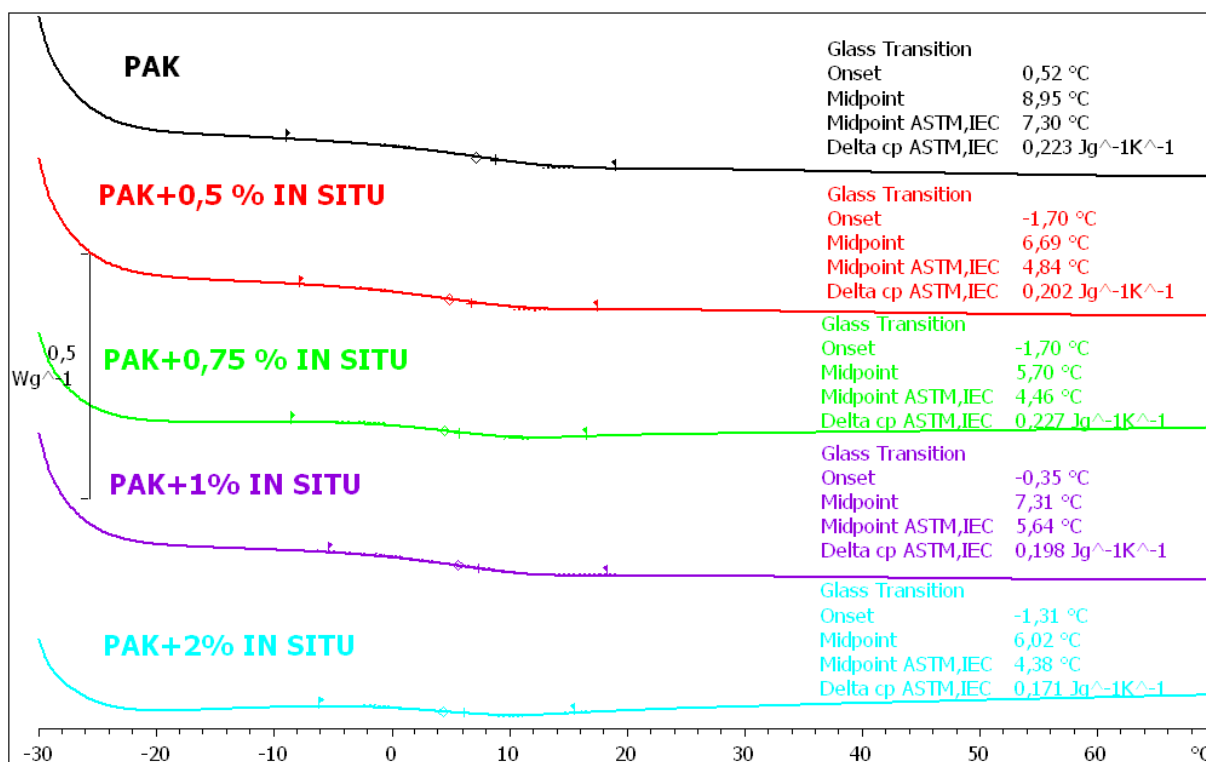
Iz snimljenih mikrografija PAK i nanokompozitnih PAK/TiO₂ filmova može se zaključiti da koncentracija TiO₂ nanočestica u PAK-u i način pripreve utječu na morfologiju filma. Tijekom *ex situ* pripreve emulzija nije došlo do dobre dispergiranosti TiO₂ nanočestica u PAK-u što je uzrokovalo stvaranje aglomerata. Povećavanjem udjela nanočestica u PAK-u došlo je do stvaranja sve većih aglomerata i neujednačene morfologije filmova. U emulzijama pripremljenim *in situ* polimerizacijom TiO₂ nanočestice su se dobro dispergirale u PAK-u i na optičkim mikrografijama agregati nisu vidljivi. To ukazuje da *in situ* emulzijskom polimerizacijom mogu pripremiti nanokompozitni PAK/TiO₂ filmovi homogenije morfologije nego *ex situ* postupkom pripreve.

4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) određeno je staklište (T_g) PAK i PAK/TiO₂ filmova kako bi se odredio utjecaj koncentracije TiO₂ nanočestica, način pripreme emulzije te vrijeme izlaganja filma UV zračenju. Postupak provođenja DSC mjerenja opisan je ranije u eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.2.2). Na slikama 24. i 25. prikazani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja PAK i PAK/TiO₂ *in situ* i *ex situ* filmova prije izlaganja UV zračenju iz kojeg su određena staklišta.



Slika 24. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *ex situ* polimerizacijom, prije izlaganja UV zračenju



Slika 25. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *in situ* polimerizacijom, prije izlaganja UV zračenju

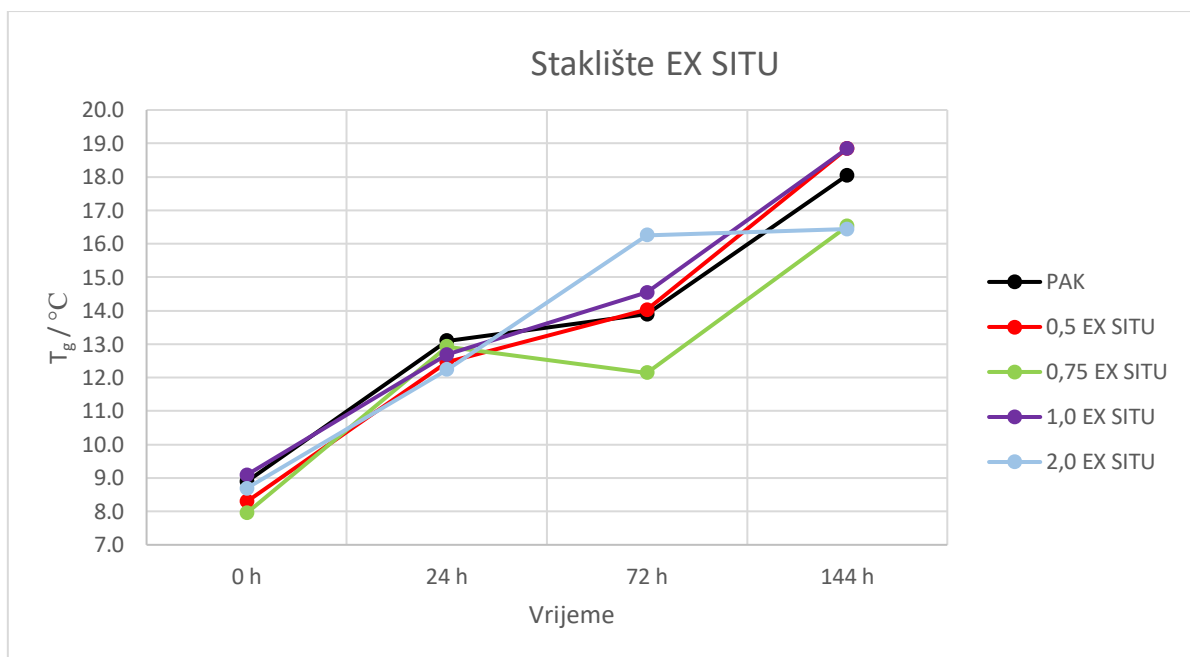
U tablici 1. su prikazane vrijednosti staklišta u 2. ciklusu zagrijavanja kako bi se istražio utjecaj koncentracije TiO₂ nanočestica, način pripreme emulzije (*ex situ* ili *in situ*) te vrijeme izlaganja filma UV zračenju na staklište filmova.

Tablica 1. Vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivene DSC analizom

Uzorci	0 h	24 h	72 h	144 h
PAK	8,9	13,1	13,9	18,1
0,5% EX SITU	8,3	12,5	14,0	18,9
0,75% EX SITU	7,90	12,9	12,1	16,5
1,0% EX SITU	9,1	12,7	14,5	18,9
2,0% EX SITU	8,7	12,2	16,3	16,4
0,5% IN SITU	6,7	10,3	14,0	15,1
0,75% IN SITU	5,7	9,5	14,6	15,5
1,0% IN SITU	7,3	11,5	15,1	14,9
2,0% IN SITU	6,0	9,6	12,2	15,2

Iz grafičkog prikaza na slici 26. vidljive su vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *ex situ* postupkom u ovisnosti o vremenu izloženosti UV zračenju. Može se

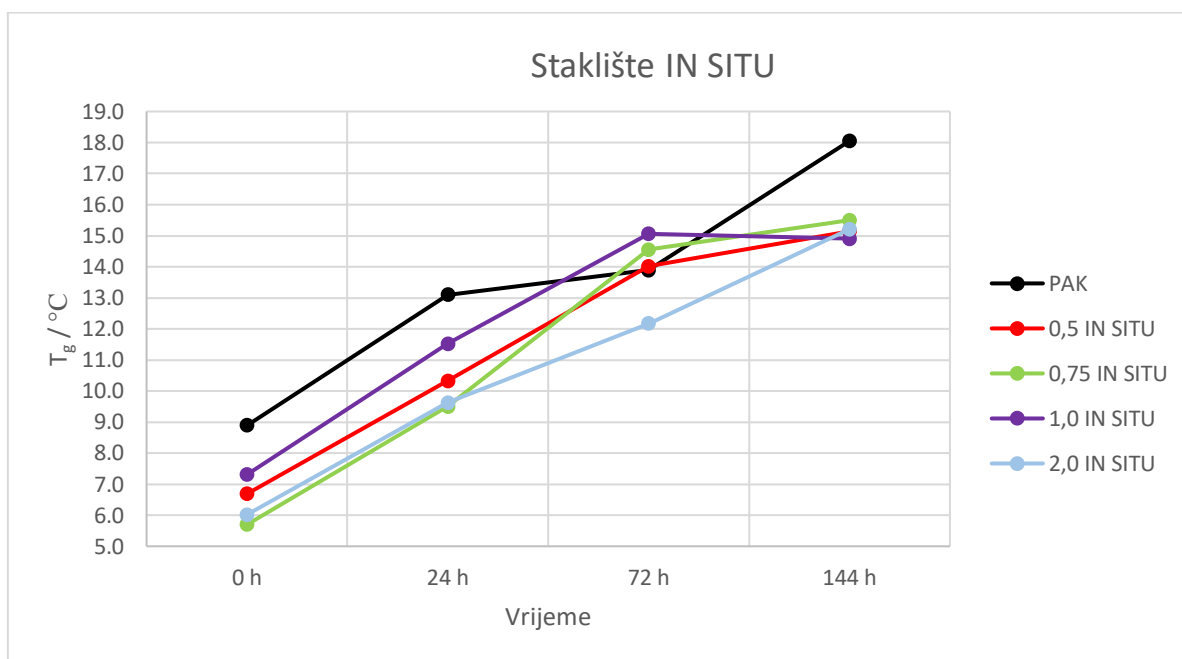
uočiti da nema znatne razlike u vrijednostima staklišta između neozračenog filma čistog PAK-a i neozračenih filmova PAK/TiO₂ s različitim udjelima TiO₂ nanočestica dobivenih *ex situ* pripremom. Isto tako je vidljivo da povećanjem izlaganja filmova UV zračenju dolazi do povećanja vrijednosti staklišta te je ta promjena slična za sve filmove bez obzira na koncentraciju TiO₂ nanopunila. U istraživanju Miklečić i sur. [25] povećanje vrijednosti staklišta s povećanjem vremena izloženosti UV zračenju objašnjava se umrežavanjem u filmu što uzrokuje povećanje staklišta. Prema istraživanju Nguyen i sur. [26] s povećanjem udjela TiO₂ nanočestica u PAK-u dolazi do veće zaštita filma od starenja zbog toga što nanočestice apsorbiraju dio UV zračenja te time pružaju UV zaštitu materijalu. U provedenom radu je vidljivo da je razlika u vrijednostima staklišta za uzorke različitog udjela TiO₂ nanočestica u PAK-u neznatna, a moguće objašnjenje tome je da *ex situ* pripremom nije došlo do dobre dispergiranoosti nanočestica u PAK-u te stoga nanočestice nisu znatno utjecale na promjenu staklišta.



Slika 26. Grafički prikaz vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *ex situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

Vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *in situ* polimerizacijom u ovisnosti o vremenu izloženosti UV zračenju prikazane su na slici 27. Može se uočiti da za PAK/TiO₂ filmove pripremljenih *in situ* polimerizacijom, kao i za pripremljenih *ex situ* postupkom, dolazi do povećanja staklišta s povećanjem broja sati izloženosti UV zračenju, a razlog tome je da dolazi do umreženja filmova dužim izlaganjem UV zračenju [25]. Za

PAK/TiO₂ filmove pripremljenih *in situ* polimerizacijom vrijednosti staklišta su nešto manje od vrijednosti staklišta filma čistog PAK-a. U *in situ* sustavima TiO₂ nanočestica absorbiraju dio UV zračenja te time smanjuju štetan učinak UV zračenja odnosno usporavaju starenje materijala [26]. Za razliku od filmove pripremljenih *ex situ* postupkom, u filmovima pripremljenim *in situ* polimerizacijom ostvarena je znatno bolja dispergiranosti nanočestica što je osiguralo bolju zaštitu materijala od UV zračenja.



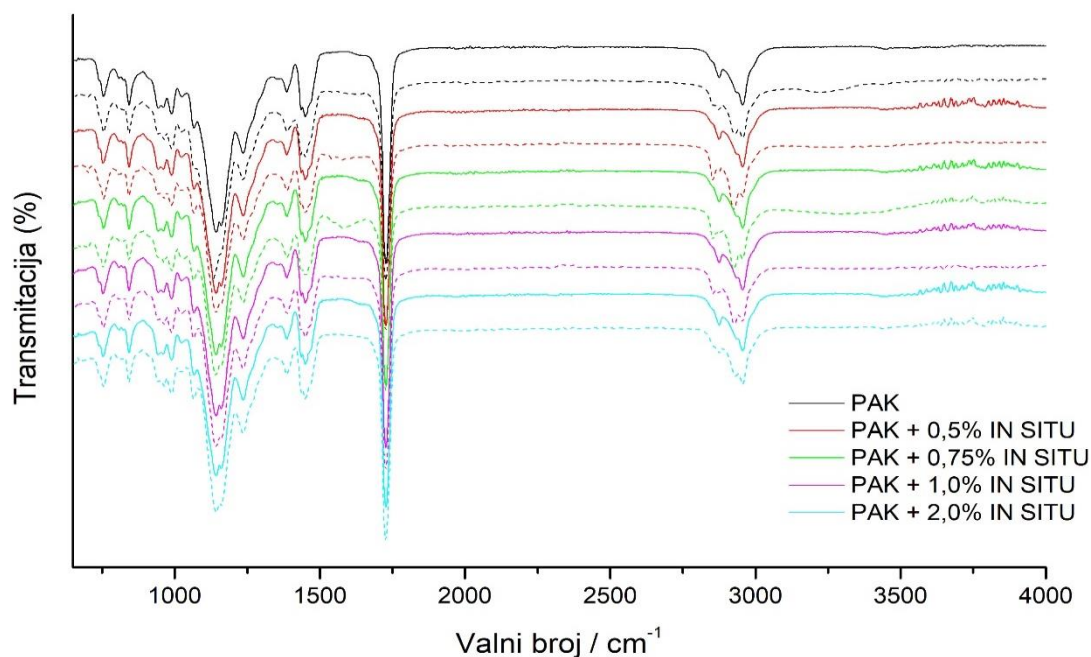
Slika 27. Grafički prikaz vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmove dobivenih *ex situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom se u ovom radu određeno je staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmove kako bi se odredio utjecaj koncentracije TiO₂ nanočestica, UV zračenje te način pripreme filmove na njihovo staklišta. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da povećanjem izloženosti filmove dolazi do povećanja vrijednosti staklišta što ukazuje da je došlo do umrežavanja filmove s dužim izlaganjem UV zračenju. Vrijednosti staklišta su nešto manje za uzorke pripremljene *in situ* polimerizacijom nego *ex situ* postupkom, a to se može objasniti činjenicom da je došlo do loše dispergiranosti nanočestica u PAK-u prilikom *ex situ* pripreme emulzije te nije došlo do zadovoljavajuće zaštite filma od UV zračenja. Tijekom *in situ* polimerizacije je došlo do vrlo dobre dispergiranosti nanočestica i stoga bolje UV zaštite filma. Povećanjem koncentracije nije došlo do znatnije promjene u vrijednostima staklišta PAK/TiO₂ filmove.

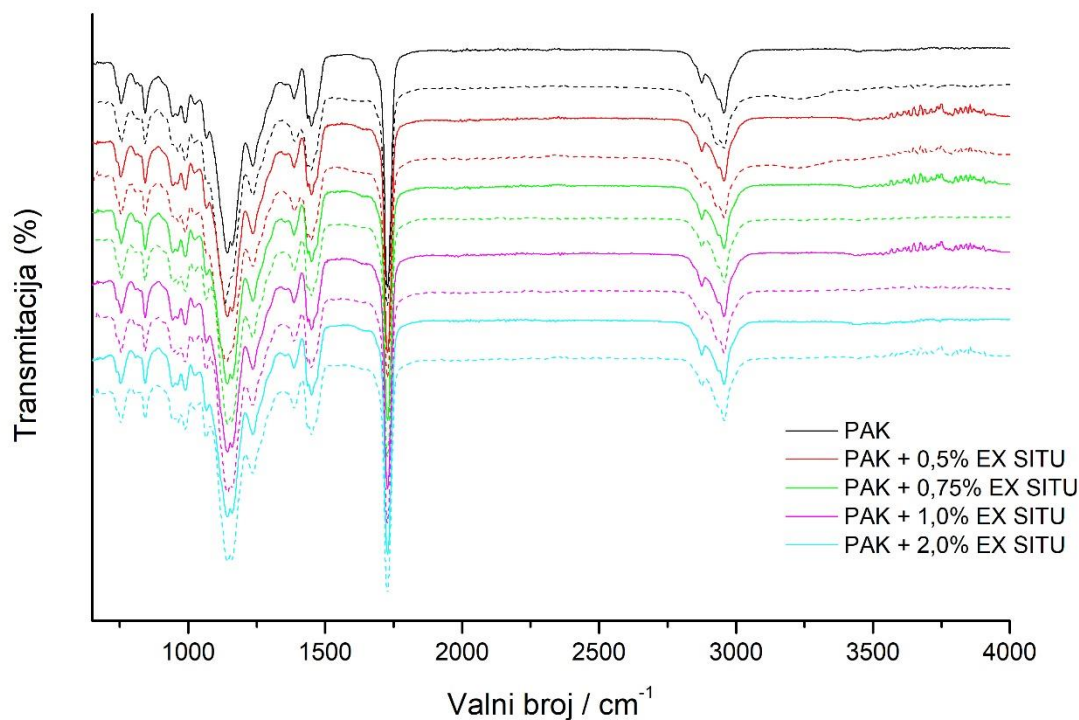
4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – Prigušena totalna refleksija (FTIR – ATR)

Tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) provedena je analiza PAK i PAK/TiO₂ filmova kako bi se odredile kemijske promjene uzrokovane procesom UV-razgradnje. Na slici 28 i 29 prikazani su FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ filmova pripremljeni *ex situ* postupkom i *in situ* emulzijskom polimerizacijom prije i nakon 144 sata UV izlaganja.

Vidljivo je da dobiveni spektri filmova prije UV-izlaganja pokazuju vrpce koje odgovaraju vrpcoma poliakrilata te se slažu s literaturnim podacim [27]. Iz FTIR spektra vrpce vidljive u rasponu 2873-2956 cm⁻¹ odgovaraju istezanju metilnih (-CH₃) i metilenskih (-CH₂) skupina. Vrpca pri 1727 cm⁻¹ je jako izražena te odgovara istezanju karbonilne skupine. Vrpce pri 1236 cm⁻¹ odgovaraju savijanju C-C-O, 1140 cm⁻¹ savijanju C-O-C te pri 755 cm⁻¹ savijanju C-C skupine. Prisutnost TiO₂ nanočestica očekuju se u rasponu 400-800 cm⁻¹ što odgovara istezanju vrpci Ti-O, dok se pri valnom broju 1400 cm⁻¹ očekuje savijanje vrpci Ti-OH. Navedene vrpce nisu vidljive na FTIR spektrima što se može objasniti da su one prekrivene PAK vrpcoma ili da je koncetracija TiO₂ nanočestica u PAK filmu ispod granica detekcije FTIR instrumenta [28].



Slika 28. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *in situ*, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-zračenja (isprekidana linija)



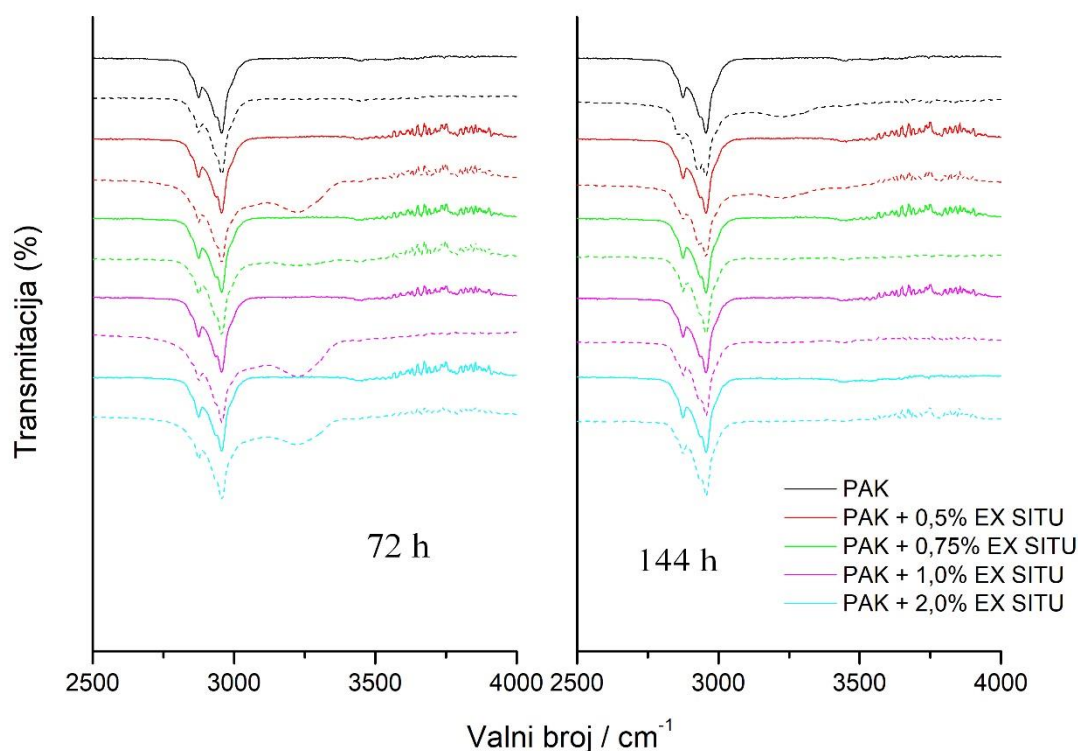
Slika 29. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ filmova dobivenih *ex situ*, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-zračenja (isprekidana linija)

Iz dobivenih FTIR krivulja nakon UV izlaganja uočavaju se promjene u intenzitetu metilenske (-CH₂) pri 2873 cm⁻¹ i metilne vrpce (-CH₃) pri 2956 cm⁻¹ nakon 144 h izlaganja UV zračenja kod čistog PAK-a i filmova pripremljenih *ex situ* postupkom, dok za *in situ* dobivene filmove nisu vidljive promjene u navedenim vrpcama. Izlaganjem filmova UV zračenju u trajanju 144 sata, kod nekih filmova vidljiv je nastanak -OH vrpce koja je produkt procesa oksidacije tijekom UV zračenja. Vidljivo je i povećanje istezanja C=O skupine, ali zbog jako izražene vrpce teško je vidjeti razlike između pojedinih filmova. Te promjene u C=O vrpcama moguće je objasniti nastankom umreženih struktura, kao što su na primjer laktoni.

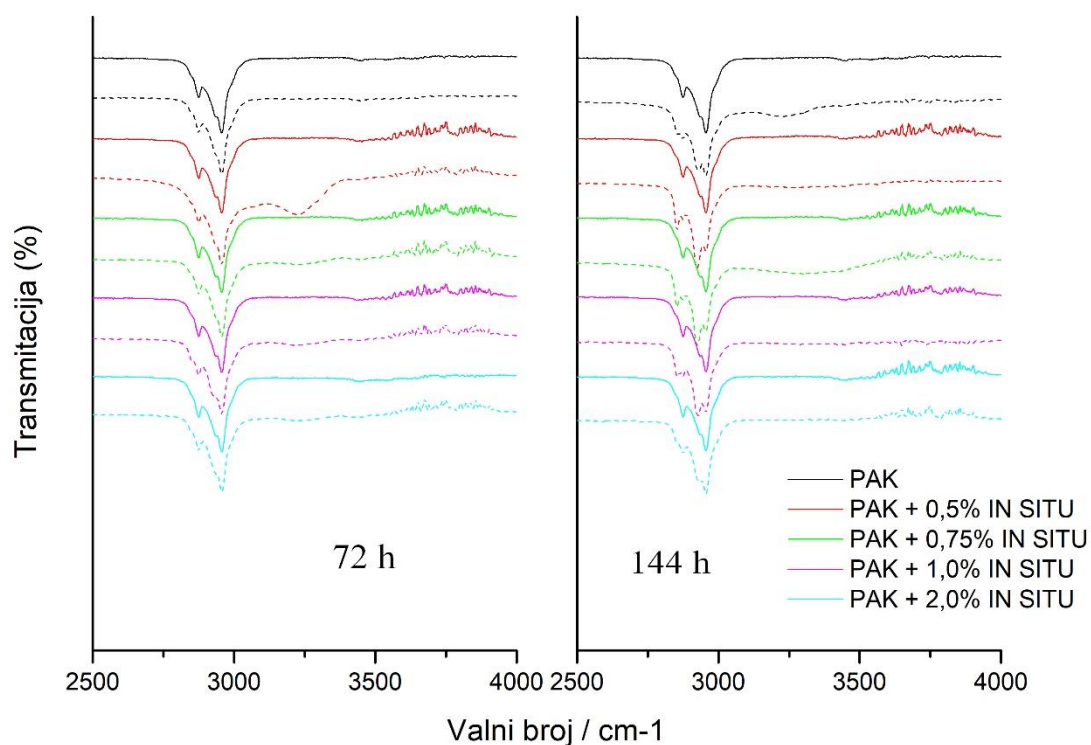
Kako bi se odredile promjene u vrpcama -OH, -CH₂ i -CH₃ između pojedinih filmova tijekom UV zračenja, u nastavku su prikazani FTIR spektri (slika 30 i slika 31) od valnog broja 2500 do 4000 cm⁻¹ za filmove dobivene *ex situ* i *in situ* postupkom nakon 72 i 144 sata. Iz FTIR spektra je vidljiv nastanak -OH vrpce nakon 72 h UV zračenja, a posebno je izraženo za filmove s 0,5, 1,0 i 2,0 % udjela TiO₂ nanočestica. Promjene u istezanju vrpce -CH₂ i -CH₃ nisu vidljive. Nakon 144 sata UV zračenja nastale -OH skupine nestaju što ukazuje da se one tijekom procesa UV razgradnje reagiraju kako bi nastali neki novi fotoprodukti. Prema istraživanjima [29] -OH vrpca se pojavljuje zbog nastanka hidrogenperoksida, a daljnom UV razgradnjom prelaze u

alkoksi radikale te iz tog razloga -OH vrpca nestaje nakon 144 sata UV zračenja. Nadalje je vidljivo da nakon 144 sata UV zračenja dolazi do promjena u istezanju -CH₂ i -CH₃ vrpca što upućuje da dolazi do nastajanja monomernih jedinica uslijed UV zračenja i te promjene su najviše izražene kod čistog PAK-a.

Iz FTIR spektra za filmove dobivene *in situ* je vidljivo da nakon 72 sata -OH vrpca pokazuje jedino film s udjelom 0,5 % TiO₂ nanočestica, dok ostali premazi nemaju izraženu vrpca -OH. Potom, nakon 144 sata UV zračenja -OH vrpca je prisutna kod filma s 0,5 % TiO₂ nanočestica, ali manjeg intenziteta u odnosu na vrpca pri 72 sata UV zračenja. Vrpca -OH i promjene kod -CH₂ i -CH₃ su vidljive nakon 144 sata UV zračenja i kod čistog PAK-a. Ostali filmovi ne pokazuju znatne promjene u vrpca.



Slika 30. FTIR spektar (područje 2500 - 4000 cm⁻¹) PAK i PA/TiO₂ *ex situ* premaza nakon 72 sata i 144 sata izloženosti UV-zračenju, prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).



Slika 31. FTIR spektar (područje 2500 - 4000 cm^{-1}) PAK i PA/TiO₂ *in situ* premaza nakon 72 sata i 144 sata izloženosti UV-zračenju, prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

Iz provedene FTIR analize može se zaključiti da uslijed UV zračenja dolazi do strukturnih promjena u filmovima dobivenih *ex situ* postupkom i čistom PAK-u, za razliku od *in situ* filmova kod kojih nema znatnih strukturnih promjena. To upućuje da se *in situ* postupkom dobivaju filmovi koji imaju dobra UV-zaštitna svojstva, dok kod *ex situ* filmova dolazi do fotokatalitičkog učinka odnosno ubrzava se proces UV razgradnje. Nadalje, rezultati FTIR analize mogu se povezati s rezultatima dobivenim DSC analizom, odnosno filmovi dobiveni *in situ* imaju manju temperaturu staklastog prijelaza nakon 144 sata UV izlaganja nego filmovi čistog PAK-a.

4.4. Otapanje PAK i PAK/TiO₂ filmova u tetrahidrofuranu (THF)

Kako bi se provjerila topljivost i pripremili uzorci za određivanje molekularnih masa metodom kromatografije isključivanjem po veličini, filmovi su otapani u organskom otapalu tetrahidrofuranu (THF) kako je opisano u eksperimentalnom dijelu poglavlja 3.2.4.

Iz slika 32. i 33. je vidljivo da je došlo do otapanja filmova koji nisu bili izloženi UV zračenju i filmova koji su bili izloženi samo 24 sata. PAK i PAK/TiO₂ filmovi (slika 34. i 35.) koji su izlagani UV zračenju 72 sata, odnosno 144 sata nisu se otopili u THF-u. Prema znanstvenom radu Aguirre i sur. [30] do otapanja nije došlo zbog toga što je došlo do umrežavanja strukture poliakrilata dužim izlaganjem UV zračenju. Filmovi koji su bili izloženi samo 24 sata UV zračenju su se otopili u THF-u zato što nisu bili dovoljno dugo izloženi UV zračenju da dođe do umrežavanja strukture.



Slika 32. Otopljeni PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* filmovi u THF-u prije UV zračenja



Slika 33. Otopljeni PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* filmovi u THF-u nakon 24 sata UV zračenja



Slika 34. Neotopljeni PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* filmovi u THF-u nakon 72 sata UV zračenja

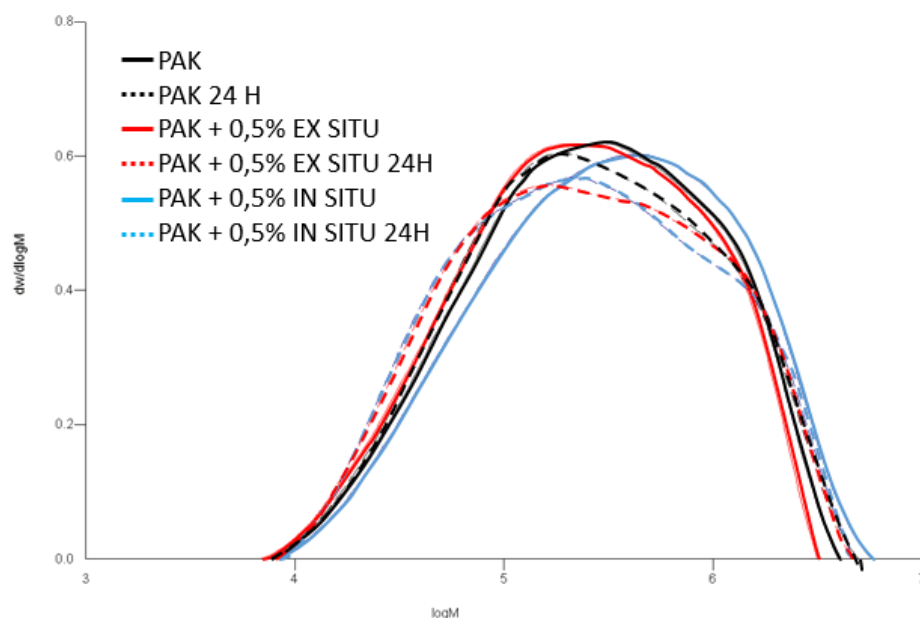


Slika 35. Neotopljeni PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* filmovi u THF-u nakon 144 sata UV zračenja

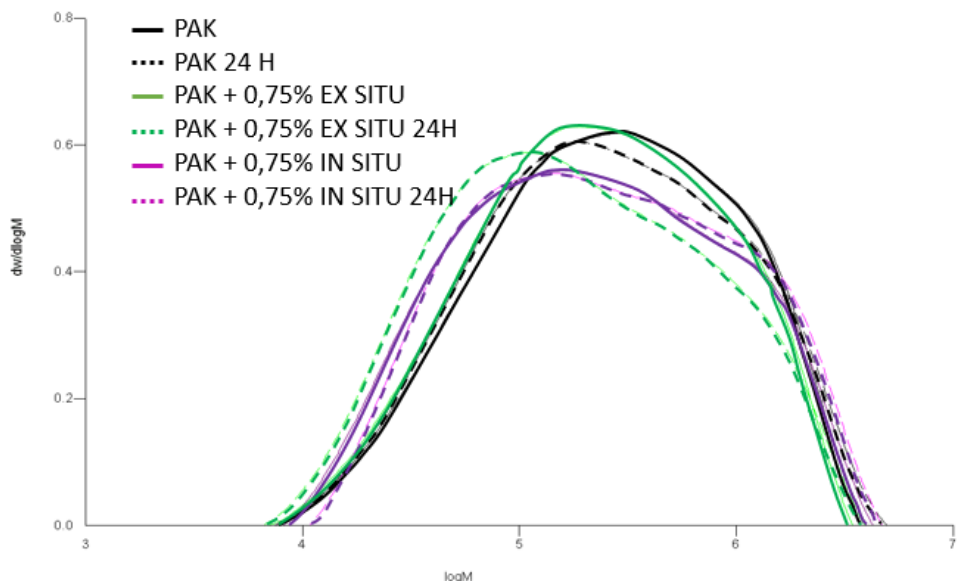
4.5. Kromatografija isključenjem po veličini

Tehnikom kromatografije isključenjem po veličini određena je molekulska masa i raspodjela molekulskih masa za uzorke filmova PAK i PAK/TiO₂ prije i poslije 24 sata UV zračenja. Postupak provođenja metode opisan je ranije u eksperimentalnom dijelu poglavlje 3.2.5.

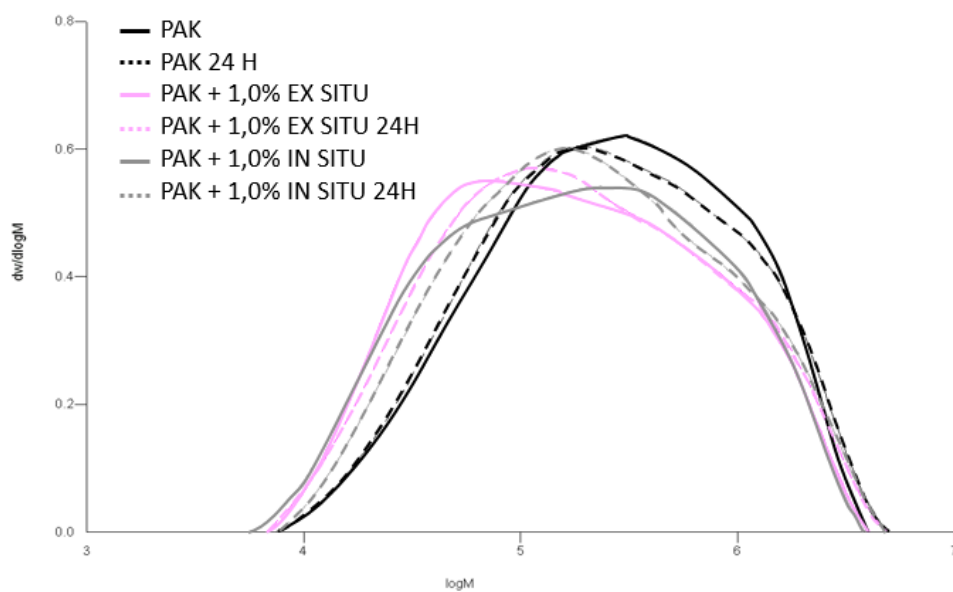
Na slikama 36. – 39. prikazane su grafičke ovisnosti raspodjele molekulskih masa za filmove PAK i PAK/TiO₂ prije i poslije 24 sata UV zračenja u ovisnosti o udjelu TiO₂ nanočestica te načinu pripreme filmova.



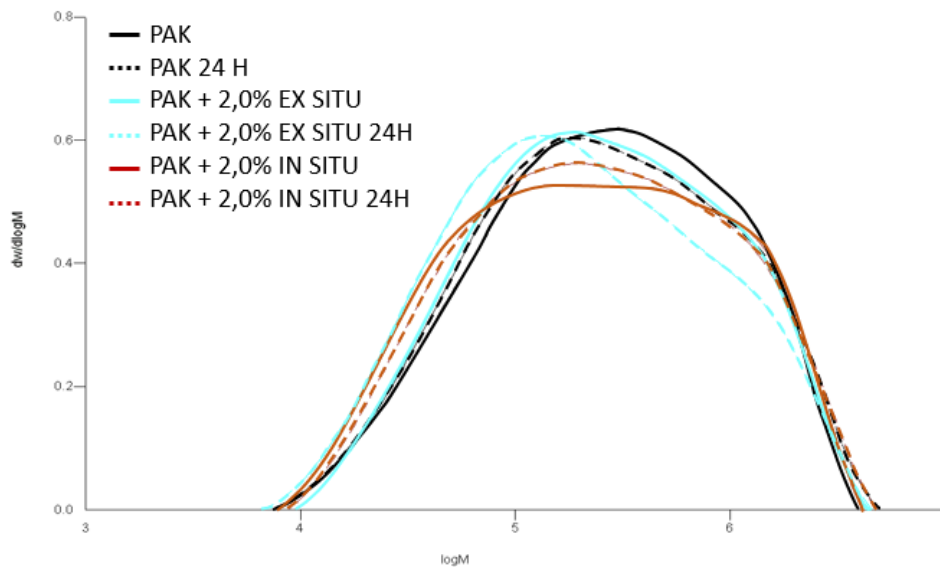
Slika 36. Grafički prikaz raspodjele molekulskih masa za filmove PAK i PAK/TiO₂ sa 0,5% TiO₂ prije i nakon 24 sata UV zračenja



Slika 37. Grafički prikaz raspodjele molekulskih masa za filmove PAK i PAK/TiO₂ sa 0,75% TiO₂ prije i nakon 24 sata UV zračenja



Slika 38. Grafički prikaz raspodjele molekulskih masa za filmove PAK i PAK/TiO₂ sa 1,0 % TiO₂ prije i nakon 24 sata UV zračenja



Slika 39. Grafički prikaz raspodjele molekularnih masa za filmove PAK i PAK/TiO₂ sa 2,0% TiO₂ prije i nakon 24 sata UV zračenja

Iz rezultata GPC analize vidljivo je da nakon 24 sata UV zračenja filmova PAK i PAK/TiO₂ s 0,5% te PAK/TiO₂ *ex situ* s 0,75% TiO₂ nanočestica dolazi do širenja raspodjele molekularnih masa a maksimum raspodjele pomiče se prema manjim vrijednostima molekularnih masa. U istraživanju Aguirre i sur. [30] takva promjena raspodjele molekularnih masa je objašnjena činjenicom da je došlo degradacije polimernog materijala. Za uzorak PAK/TiO₂ s 0,75 % TiO₂ pripremljen *in situ* polimerizacijom nisu vidljive znatne promjene u raspodjeli molekularnih masa. Iz raspodjela molekularnih masa sustava s 1,0% i 2,0% TiO₂ nanočestica prije i nakon UV zračenja vidljive su stanovite razlike u raspodjeli molekularnih masa koje su jače izražene u *ex situ* sustavima posebice za sustav s 2 % TiO₂.

Iz provedene analize može se zaključiti da TiO₂ nanočestice u određenoj mjeri uspoređuju procese degradacije poliakrilatnih lanaca odnosno imaju zaštitni učinak poliakrilatnih filmova od UV zračenja. Zaštitni učinak ovisi o koncentraciji TiO₂ nanočestica te o načinu pripreme emulzija iz kojih su pripremljeni filmovi. Rezultati pokazuju da se bolji zaštitni učinak odnosno s manjom koncentracijom TiO₂ postiže *in situ* polimerizacijom nego *ex situ* postupkom.

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata u ovom radu vezano za cilj istraživanja, a to je istražiti utjecaj koncentracije TiO₂ nanočestica na svojstva poliakrilatnih sustava, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Mikrografije PAK/TiO₂ filmova su pokazale da postoji znatna razlika u morfologiji filma ovisno o načinu pripreme same emulzije filma. Tako je moguće vidjeti na mikrografijama filmova koji su pripremani *ex situ* postupkom da dolazi do nastajanja aglomerata TiO₂ nanočestica što ukazuje na lošu dispergiranoost nanočestica tijekom *ex situ* postupka. Na mikrografijama koje pokazuju morfologiju PAK/TiO₂ filmova dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom nisu vidljivi aglomerati TiO₂ nanočestica, a to znači da su nanočestice bolje dispergirane u PAK-u.
- Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) pokazali su povećanje vrijednosti staklišta povećanjem izloženosti filmova UV zračenju što upućuje da je došlo do umrežavanja strukture filmova. Filmovi pripremljeni *in situ* polimerizacijom imaju manje vrijednosti staklišta nego filmovi dobiveni *ex situ* postupkom što se objašnjava lošom dispergiranoost nanočestica u PAK-u prilikom *ex situ* pripreme. Dobra dispergiranoost TiO₂ nanočestica je rezultirala da filmovi dobivenih *in situ* polimerizacijom imaju bolju zaštitu od UV zračenja. Nadalje, DSC analiza je pokazala da povećanjem udjela TiO₂ nanočestica nije došlo do znatnije promjene u vrijednostima staklišta PAK/TiO₂ filmova.
- Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) pokazali su da UV zračenjem nastaju strukturne promjene u filmovima dobivenim *ex situ* postupkom i čistom PAK-u, ali da nema znatnih strukturnih promjena u filmovima pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom. To znači da *in situ* postupkom nastaju filmovi s dobrim UV zaštitnim svojstvima, dok kod filmova pripremljenih *ex situ* dolazi do ubrzanja procesa UV razgradnje zbog fotokatalitičkog učinka.
- PAK i PAK/TiO₂ filmovi koji nisu bili izloženi UV zračenju i filmovi koji su bili izloženi samo 24 sata otopili su se u THF-u, dok se filmovi izlagani UV zračenju 72 sata, odnosno 144 sata nisu otopili u THF-u. Do otapanja filmova koji su bili izloženi 72 sata, odnosno 144 sata nije došlo zbog umrežavanja strukture poliakrilata koja nastaje dužim izlaganjem UV zračenju. Filmovi izlagani samo 24 sata UV zračenju su se otopili u THF-u zbog toga što nije došlo do znatnog umrežavanja strukture radi

kratkog vremena izloženosti UV zračenju.

- Rezultati kromatografije isključenjem po veličini (GPC) pokazali su da nakon 24 sata UV zračenja filmova PAK i PAK/TiO₂ s 0,5% te PAK/TiO₂ *ex situ* s 0,75% TiO₂ nanočestica je došlo do širenja raspodjele molekulskih masa, a maksimum raspodjele je pomaknut prema manjim vrijednostima molekulskih masa. Takva promjena se objašnjava činjenicom da je došlo degradacije polimernog materijala. Za uzorak PAK/TiO₂ s 0,75 % TiO₂ pripremljen *in situ* polimerizacijom nema znatne promjene u raspodjeli molekulskih masa. Za sustave s 1,0% i 2,0% TiO₂ nanočestica prije i nakon UV zračenja vidljive su stanovite razlike u raspodjeli molekulskih masa, koje su izraženije u *ex situ* sustavima, posebice za sustav s 2 % TiO₂.
- Iz provedene karakterizacije filmova PAK i PAK/TiO₂ može se zaključiti da TiO₂ nanočestice u određenoj mjeri imaju zaštitni učinak poliakrilatnih filmova od UV zračenja, to jest usporavaju procese degradacije poliakrilatnih lanaca. Koncentracija TiO₂ čestica te način pripreme emulzija direktno utječu na zaštitni učinak. Isto tako, iz dobivenih rezultata je moguće zaključiti da filmovi dobiveni *in situ* emulzijskom polimerizacijom za istu koncentraciju TiO₂ čestica imaju bolji zaštitni učinak nego filmovi dobiveni *ex situ* postupkom.

6. SIMBOLI

PAK – Poliakrilat

TiO₂ – Titanijev dioksid

UV – Ultraljubičasto zračenje

T_g – Temperatura staklastog prijela (staklište)

THF – tetrahidrofur

DSC – Diferencijalna pretražna kalorimetrija

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

GPC – Kromatografija isključenjem po veličini

R – Alkilni ostatak

PMMA – Poli(metil – metakrilat)

SiO₂ – Silicijev dioksid

ZnO – Cinkov oksid

Al₂O₃ – Aluminijev (III) oksid

Ag – Srebro

Au – Zlato

O/A – organsko/anorganske čestice

BA – butil – akrilat

APS- Amonijev persulfat

7. LITERATURA

1. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf (pristup 27. svibanj 2021.)
2. Penzel, E., Ballard, N., Asua, J. M., Polyacrylates, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, 2018.
3. Wang, Q., Fu, S., Yu, T., Emulsion Polymerization, Prog. Polym. Sci., Vol. 19 (1994) 703- 753
4. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerizacija.pdf> (pristup 28. svibanj 2021.)
5. Kurajica S., Lučić Blagojević S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
6. Višević, A., Morfologija i mehanička svojstva PAK/TiO₂ nanokompozita, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017. godina
7. Vanderhoff, J. W., Mechanism of emulsion polymerization, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 72(1) (2007) 161–198.
8. 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 37-49
9. Chern, C. S., Emulsion polymerization mechanisms and kinetics., Progress in Polymer Science, 31(5) (2006).443–486.
10. Kušić, H., Predavanje 3. i 4., Kolegij Tenzidi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2018. godine.
11. Ivić, K., Utjecaj modifikacije TiO₂ na svojstva poliakrilatnih sustava, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018. godina
12. <https://www.rheologylab.com/articles/emulsion-stability/> (pristup 21. rujan 2021.)
13. Buhin Šturlić Z., Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-(metil- metakrilat)]/silika nanosustava, Doktorski rad, FKIT, Zagreb, 2013.
14. Shanti, R., Hadi, A. N., Salim, Y. S., Chee, S. Y., Ramesh, S., Ramesh, K., Degradation of ultra-high molecular weight poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) under ultra violet irradiation, *RSC advances*, 7(1) (2017). 112-120.
15. Sawyer, L.C., Grubb, D. T., Meyers; G. F., Polymer Microscopy, Third Edition,

- Springer, New York, 2008., str. 3-4., 31
16. Michler, G. H., *Electron Microscopy of Polymers*, Springer, Berlin, 2008. str 418.
 17. Menczel, J.D., Prime, R.B., *Thermal analysis of polymers*, Wiley Online Library, New Jersey, 2009., str. 1-70
 18. <https://dokumen.tips/documents/diferencijalna-pretrazna-kalorimetrija-dscdocx.html> (pristup 17. kolovoz 2021.)
 19. https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/dsc_brochure_0x000249470002551200057135_files/51724159C.pdf (pristup 17. kolovoz 2021.)
 20. Akhyar Farrukh, M., *Advanced Aspects of Spectroscopy*, IntechOpen, Rijeka, 2012., str. 1-88
 21. Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Membrane Characterization*. Elsevier, 2017. 3-29.
 22. Van Kreveland, M. E., Van Den Hoed, N., Mechanism of gel permeation chromatography: distribution coefficient. *Journal of Chromatography A*, 83 (1973.) 111–124.
 23. Harvey, D., *Modern analytical chemistry.*, Vol. 1., McGraw-Hill, New York, 2000., str. 593. - 596.
 24. Man, Y., Mu, L., Wang, Y., Lin, S., Rempel, G. L., Pan, Q.; *Synthesis and Characterization of Rutile Titanium Dioxide/Polyacrylate Nanocomposites for Applications in Ultraviolet Light-Shielding Materials*, *Polymer Composites*, 36.1 (2015) 8-16
 25. Miklečić, J. Lučić Blagojević, S., Petrič, M., Jirous-Rajković, V., Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions, *Progress in Organic Coatings* 89 (2015) 67–74
 26. Nguyen, T. V., Tri, P. N., Nguyen, T. D., El Aidani, R., Decker, C. Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings, *Polymer degradation and stability*, 128 (2016). 65-76..
 27. S. Liufu, H. N. Xiao i Y. Li, »Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites, *Polymer degradation and stability*, pp. 103 - 110, 2005.
 28. M. Zeljko, V. Ocelić Bulatović, V. Špada i S. Lučić Blagojević, »Environmentally Friendly UV-Protective Polyacrylate/TiO₂ Nanocoatings, *Polymers*, br. 13, p. 2609, 2021.
 29. O. Chiantore i M. Lazzari, »Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective

polymers, *Polymer*, br. 42, pp. 17-27, 2001.

30. Aguirre, M., Goikoetxea, M., Otero, L. A., Paulis, M., Leiza, J. R., Accelerated ageing of hybrid acrylic waterborne coatings containing metal oxide nanoparticles: Effect on the microstructure, *Surface and Coatings Technology*, 321 (2017) 484-490.

ŽIVOTOPIS

Matija Brkić [REDACTED] Pohađao je osnovnu školu „Bogumil Toni“ te je završava 2010. Završio Opću gimnaziju „A. G. Matoš“ u Samoboru 2014. godine i te iste godine upisuje preddiploski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Za vrijeme preddiplomskog studija odradio studentsku praksu u laboratoriju za kontrolu kvalitete proizvoda u farmaceutskoj tvrtci Pliva Hrvatska d.o.o. Nakon stjecanja diplome sveučilišnog prvostupnika inženjera kemijskog inženjerstva upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na istom fakultetu. U akademskoj godini 2019./2020. koautor pri izradi znanstveno-istraivačkog rada s temom "Kontinuirano praćenje iona optičkim kemijskim sensorima sa solvatokromnim bojilom na papiru“, na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, koji je kasnije te godine i nagrađen s Dekanovom nagradom.