

Morfologija i mehanička svojstva PAK/TiO₂ nanokompozita

Višević, Antonija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:753221>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Višević

MORFOLOGIJA I MEHANIČKA SVOJSTVA PAK/TiO₂
NANOKOMPOZITA

DIPLOMSKI 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. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na pruženoj prilici i stručnom vodstvu prilikom izrade ovoga rada. Veliko hvala dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić na vremenu, trudu, stručnoj pomoći i savjetima prilikom provođenja ovoga rada.

Zahvaljujem članovima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju koji su omogućili izvođenje postupaka polimerizacije te hvala dr. sc. Josipu Miklečiću sa Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na suradnji, nesebičnoj pomoći i prilici da dio eksperimentalnog rada bude proveden na Zavodu za namještaj i drvne proizvode.

I na kraju zahvaljujem roditeljima, sestri, bratu i Alenu koji su mi bili podrška, imali razumijevanja, strpljenja i dijelili sa mnom sve probleme, ali i sretne trenutke koje studiranje nosi te hvala prijateljicama na zajedničkim trenucima, međusobnoj pomoći i potpori.

SAŽETAK

Nanotehnologija je područje koje u posljednja dva desetljeća privlači pažnju velikog broja ljudi zbog raznolike primjene nanomaterijala. Korištenje nanopunila za poboljšanje svojstava polimera dovelo je do razvoja polimernih nanokompozita koji imaju jedinstvena mehanička, optička, električna, magnetska i kemijska svojstva. U ovom radu emulzijskom polimerizacijom sintetizirana je čista poliakrilatna emulzija te su poliakrilat/TiO₂ emulzije pripravljene postupcima *in situ* emulzijske polimerizacije i *ex situ* načinom pripreve. Za pripremu PAK/TiO₂ emulzija korištene su dvije vrste disperzije TiO₂ (CCR 200 Mn i CCR 150). Iz dobivenih emulzija pripravljeni su filmovi koji su se izlagali UV zračenju u QUV uređaju. Navedenim filmovima prije i nakon UV zračenja optičkim mikroskopom istražena je morfologija, mjerenje boje provedeno je spektralnim fotometrom, a sjaja uređajem za mjerenje sjaja. Mehanička svojstva filmova ispitana su rasteznom ispitivanjem provedenim na mehaničkoj kidalici.

Rezultati su pokazali da TiO₂ punilo ima utjecaj na morfologiju, promjenu boje i sjaja te mehanička svojstva PAK/TiO₂ filmova. Povećanjem koncentracije TiO₂ punila dipergiranost punila u PAK matrici je bolja, morfologija je sitnija, dolazi do porasta vrijednosti boje PAK/TiO₂ filmova, smanjenja vrijednosti sjaja te poboljšanja mehaničkih svojstava PAK matrice. UV zračenje nije utjecalo na morfologiju nego samo na promjenu boje i sjaja te na mehanička svojstva filmova. Na morfologiju PAK/TiO₂ nanokompozita utječe koncentracija i vrsta TiO₂ punila te način pripreve nanokompozita, a na mehanička svojstva UV zračenje, način pripreve PAK/TiO₂ sustava te vrsta TiO₂ punila. Mehanička svojstva filmova nakon UV zračenja bilo je moguće izmjeriti samo na PAK/TiO₂ filmovima pripravljenima s punilom CCR 200 Mn *in situ* načinom dok su ostali filmovi kao i čista PAK matrica nakon UV zračenja postali izuzetno kruti te nije bilo moguće pripremiti uzorke za rastezno ispitivanje.

Ključne riječi: *in situ* emulzijska polimerizacija, poliakrilat, TiO₂ punilo, morfologija, boja, sjaj, mehanička svojstva, UV zračenje

ABSTRACT

Nanotechnology is an area that has attracted the attention of a large number of people over the last two decades due to different use of nanomaterials. Using nanofillers to improve polymer properties has led to the development of polymeric nanocomposites with unique mechanical, optical, electrical, magnetic and chemical properties. In this work pure polyacrylate emulsion is synthesized by emulsion polymerization and polyacrylate/TiO₂ emulsions were prepared by *in situ* emulsion polymerization and *ex situ* preparation. To prepare PAK/TiO₂ emulsions two types of TiO₂ dispersions were used (CCR 200 Mn and CCR 150). From the emulsions films were prepared and exposed to UV radiation. Before and after UV radiation morphology of the films was investigated with optical microscope, measurement of the colour was carried out with spectral photometer and the gloss with gloss measuring device. Mechanical properties of the films were determined by tensile test on a mechanical testing machine.

Results have shown that the TiO₂ filler has an influence on morphology, change in colour and gloss and on mechanical properties. By increasing the concentration of TiO₂ filler dispersion of the filler in the PAK matrix is better, colour of PAK/TiO₂ films increase, gloss is reduced and mechanical properties of PAK matrix are improved. UV radiation has no effect on the morphology but only on colour and gloss and on mechanical properties of films.

On the PAK/TiO₂ nanocomposite morphology the concentration and type of TiO₂ filler and preparation of nanocomposites had influence. UV radiation, preparation of PAK/TiO₂ systems and TiO₂ filler type had influence on the mechanical properties. After UV radiation mechanical properties of films were measured on PAK/TiO₂ films made *in situ* with CCR 200 Mn filler, while other films and PAK matrix became extremely brittle after UV radiation and it was not possible to prepare samples for tensile test.

Keywords: *in situ* emulsion polymerization, polyacrylate, TiO₂ filler, morphology, colour, gloss, mechanical properties, UV radiation

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Emulzijska polimerizacija	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije.....	3
2.1.1.1. Monomeri	3
2.1.1.2. Disperzijski medij	3
2.1.1.3. Emulgatori.....	3
2.1.1.4. Inicijatori	4
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije	4
2.1.3. Stabilnost emulzija.....	5
2.2. Nanokompozitni materijali	8
2.2.1. Priprava nanokompozita	9
2.3. Emulzijska <i>in situ</i> polimerizacija organsko/anorganskih čestica	9
2.3.1. Titanijev dioksid, TiO ₂	11
2.3.2. Poli(metil-metakrilat), PMMA	11
2.3.3. Poli(butil-akrilat), PBA.....	12
2.4. Morfologija nanokompozitnih materijala.....	13
2.5. Mehanička svojstva polimera	13
2.6. Utjecaj UV zračenja na polimere.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Materijali	17
3.2. Postupci pripreve PAK/TiO ₂ sustava	18
3.2.1. <i>In situ</i> polimerizacija PAK/TiO ₂ emulzije.....	18
3.2.2. <i>Ex situ</i> način pripreme PAK/TiO ₂ emulzije.....	19
3.3. Priprava filmova	19
3.4. Izlaganje filmova UV zračenju.....	19

3.5. Karakterizacija filmova	20
3.5.1. Mehanička svojstva.....	20
3.5.2. Morfologija	23
3.6. Mjerenje boje i sjaja	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. Morfologija PAK/TiO ₂ filmova.....	26
4.1.1. Prije izlaganja UV zračenju	26
4.1.2. Nakon izlaganja UV zračenju	29
4.2. Promjena boje i sjaja.....	32
4.3. Mehanička svojstva PAK/TiO ₂ filmova	37
4.3.1. Prije izlaganja UV zračenju	37
4.3.2. Nakon izlaganja UV zračenju	43
5. ZAKLJUČAK	47
6. LITERATURA.....	49
7. ŽIVOTOPIS	51

1. UVOD

Emulzijska polimerizacija je široko primjenjivani kemijski proces kojim se dobiva mliječna tekućina nazvana lateks, a primjenjuje se kao površinski premaz (boje, adhezivi) te ima brojne tehničke prednosti. Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, disperzijski medij, emulgator i inicijator. Mehanizam emulzijske polimerizacije sastoji se od početne faze, faze rasta čestica i završne faze.

Polimerni nanokompoziti su materijali čija je matrica polimer, a dispergirana faza punilo ili ojačavalo nanometarskih dimenzija. Svojstva kompozita ovise o omjeru komponenata i njihovoj kompatibilnosti, dispergiranosti punila u matrici, geometriji punila te o raspodjeli veličina čestica punila. Za nanokompozite je vrlo važna dispergiranost nanopunila u polimernoj matrici. Da bi se spriječila aglomeracija nanopunila u matrici najčešće im se modificira površina. Nanokompoziti se mogu pripremiti postupcima miješanja, u otopini ili talini, te *in situ* polimerizacijom.

Punila se danas koriste kao dodatak polimerima u svrhu poboljšanja njihovih svojstava. Zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti i visokog indeksa refrakcije titanijev dioksid se često koristi kao punilo u polimernim nanokompozitima. Kako bi se poboljšala dispergiranost nanočestica u premazu i smanjila fotoaktivnost površina TiO_2 se modificira spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima.

Poliakrilati koji se pripremaju procesima emulzijske polimerizacije imaju široku upotrebu u proizvodnji adheziva, boja i premaza. Najznačajniji poliakrilati su polimeri estera akrilne kiseline s alkilnim skupinama (R): metil, etil, n-butyl i 2-etil-heksil. Poli(metil-metakrilat) je amorfni polimer velike prozirnosti. Ima visoku površinsku tvrdoću i čvrstoću, dobre je preradljivosti i postojanosti oblika, postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Poli(butil-akrilat) je elastičan i mekan polimer, velike rastezljivosti, male čvrstoće, proziran i otporan na lom.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj koncentracije i vrste TiO_2 punila, načina pripreme PAK/ TiO_2 sustava te utjecaj UV zračenja na morfologiju, boju, sjaj i mehanička svojstva PAK/ TiO_2 sustava. Istraživanje je usmjereno na primjenu PAK/ TiO_2 sustava kao premaza za drvo koji štiti drvo u eksterijeru od UV zračenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija je široko korišteni jedinstveni kemijski proces za proizvodnju velikih količina lateksa¹. Lateks je opći naziv za polimer suspendiran u vodenom mediju. Za njegovo stvaranje u postupku emulzijske polimerizacije koristi se monomer, površinski aktivne tvari, voda i druge sirovine.

Proces polimerizacije može biti šaržni; u reaktoru se nalaze sve komponente potrebne za polimerizaciju, a polimerizacija počinje raspadom inicijatora. U šaržnom procesu samo može varirati dizajn reaktora, miješalice te brzina miješanja. Šaržni proces rijetko koristi u industriji. Drugi proces je polušaržni i on je najčešće korišten način emulzijske polimerizacije, a uključuje dodatak monomera ili bilo koje reakcijske komponente u koracima što omogućava bolju kontrolu procesa poput: brzine polimerizacije, koloidne stabilnosti, odvođenja topline, morfologije čestica, broja čestica, sastava kopolimera. Najvažnija značajka polušaržnog procesa emulzijske polimerizacije je kontrolirani dodatak monomera čime se kontrolira smjer reakcije, brzina reakcije, stvaranje topline te svojstva i morfologija nastalih polimernih čestica. Treći proces je kontinuirani u kojem se sve komponente neprekidno dodaju u reaktor, a lateks se simultano ispušta istom brzinom. Ovaj proces najbolje kontrolira temperaturu u reaktoru zbog polaganog dodavanja monomera i jednolike kinetike reakcije polimerizacije².

Tipični monomeri koji se koriste kod emulzijske polimerizacije su butadien, stiren, akrilonitril, monomeri akrilatnog i metakrilatnog estera, vinil acetat i vinil klorid. Ekološki prihvatljivi proizvodi od lateksa sadrže veliku količinu polimernih čestica dispergiranih u kontinuiranoj vodenoj fazi. Ovi emulzijski polimeri imaju široku primjenu kao sintetičke gume, premazi, adhezivi, veziva, reološki modifikatori, pigmenti, nosači lijekova, standardi za umjeravanje instrumenata te za imunološka ispitivanja³.

2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, disperzijski medij, emulgator i inicijator. Mogu se koristiti i neke pomoćne tvari kao što su pufери, kiseline, baze, sredstva protiv starenja, biocidi itd⁴.

2.1.1.1. Monomeri

Monomeri koji se koriste kod emulzijske polimerizacije podijeljeni su u tri skupine. Prva skupina uključuje monomere koji imaju dobru topljivost u vodi kao što je akrilonitril (topljivost u vodi 8%). Druga skupina su monomeri koji imaju 1-3% topljivost u vodi, to je npr. metilakrilat, a treća skupina obuhvaća monomere praktički netopljive u vodi (butadien, izopren, stiren, vinil klorid)⁴. Većina monomera je dispergirana u obliku kapljica monomera koje su stabilizirane molekulama emulgatora, a veličina im ovisi o geometriji miješanja te obično iznosi oko 1 μm ⁵.

2.1.1.2. Disperzijski medij

Za kapljice monomera i polimerne čestice disperzijski medij kod emulzijske polimerizacije je voda. Voda je jeftina, inertna, ekološki prihvatljiva, omogućuje odličan prijenos topline te ima nisku viskoznost. Također, djeluje kao medij prijenosa monomera iz monomernih čestica u micelle u kojima se odvija reakcija polimerizacije, mjesto je raspada inicijatora i stvaranja oligomera te otapalo za emulgatore, inicijatore i druge komponente⁶.

2.1.1.3. Emulgatori

Emulgatori su površinski aktivne tvari. Sastoje se od dugolančane hidrofobne grupe i hidrofilne glavne skupine. Obično se klasificiraju prema prirodi glavne skupine pa tako mogu biti anionski (natrijev dodecil sulfat(SDS), natrijev dodecil benzen sulfonat (SDBS), soli akrilne i metakrilne kiseline), kationski (hidrokloridi ili acetati alikilamina) i neionski (kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, poli(vinil-alkohol), celuloza, škrob)⁵. Osim ovih vrsta emulgatora u emulzijskim polimerizacijama mogu se upotrijebiti polimerni i reaktivni emulgatori. Polimerni emulgatori su često neionski vodotopivi polimeri kao što je poli-vinil alkohol, poli-vinil pirolidon, a ponekad se nazivaju i „zaštitni koloid“. Upotrebljavaju se za povećanje stabilnosti čestica u lateksima protiv koagulacije. Reaktivni emulgatori mogu kopolimerizirati s glavnim monomerom i biti kovalentno vezani na površinu lateksa⁷.

U emulzijskoj polimerizaciji emulgatori imaju sljedeće važne funkcije: stabilizacija monomernih čestica, stvaranje micela koje postaju mjesta polimerizacije, stabilizacija rastućih polimernih čestica što vodi do nastanka stabilnog produkta, djeluju kao otapalo za polimer, služe kao mjesta nukleacije čestica te djeluju kao prenosioci rasta lanca ili retardanti².

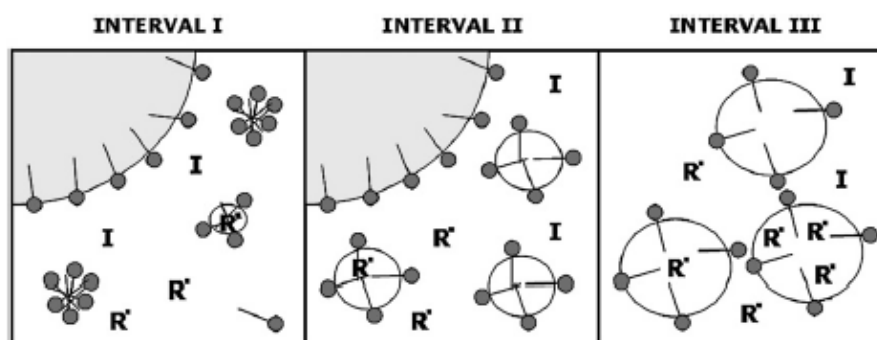
2.1.1.4. Inicijatori

Uloga inicijatora je stvaranje slobodnih radikala koji iniciraju reakciju polimerizacije. Slobodni radikali nastaju na dva glavna načina: termičkom razgradnjom ili redoks reakcijama. Često korišteni inicijatori su: persulfati, hidrogen peroksid, organski peroksidi, azo spojevi i persulfat-bisulfat. Inicijatori mogu biti topljivi u vodi ili u ulju. Najčešće korišteni inicijatori topljivi u vodi su persulfati, kao npr. kalij-persulfat, natrij-persulfat, amonijev-persulfat⁷.

Također, postoje i površinski aktivni inicijatori koji imaju dvostruku ulogu u procesu polimerizacije, kao inicijator i emulgator što znači da iniciraju proces polimerizacije i stabiliziraju emulziju⁸.

2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

U početnom stadiju sustav se sastoji od monomera, vode, emulgatora i inicijatora. Koncentracija emulgatora je iznad kritične micelarne koncentracije te se emulgator pretežito nalazi u obliku micela. Mehanizam emulzijske polimerizacije sastoji se od tri intervala: početna faza (stvaranje čestica ili nukleacija), faza rasta čestica i završna faza (*slika 1*)⁵.



Slika 1. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Početna faza, odnosno interval I se još zove i nukleacija. Dodatkom inicijatora u reakcijsku smjesu slobodni radikali, koji iniciraju polimerizaciju, nastaju u vodenoj fazi i difundiraju u micelle. S monomerom iniciraju reakciju polimerizacije te na taj način nastaje polimer. Propagacija traje tako dugo dok sljedeći radikal ne difundira u micelu i s drugim

slobodnim radikalom terminira reakciju. Proces se ponavlja i ostvaruje se do 15% konverzije monomera u polimer⁵. Interval I završava nestankom micela i iako je to razdoblje relativno kratko ono kontrolira veličinu čestica. Tijekom njega brzina polimerizacije se povećava s povećanjem vremena reakcije i samo jedna od svakih 100-1000 micela postane polimerna čestica⁶.

U intervalu II polimerizacija se odvija homogeno u polimernim česticama jer se koncentracija monomera konstantno održava difuzijom monomera iz kapljica monomera. Veličina kapljica monomera se smanjuje kako se povećava veličina polimernih čestica i kada one potpuno nestanu završava faza rasta čestica. U ovom trenutku polimerne čestice sadrže sve neizreagirane monomere⁶.

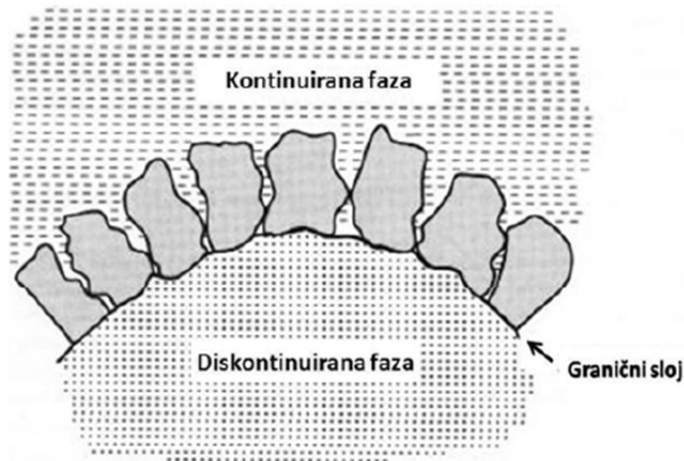
Interval III je posljedna faza reakcije te se u njoj polimerizacija nastavlja unutar polimernih čestica koje su nastale tijekom prve faze i raste tijekom druge faze. Brzina reakcije se postupno smanjuje sa smanjenjem koncentracije monomera u česticama lateksa pretvorbom u polimerne molekule do njegove potpune konverzije u polimer. Na kraju reakcije dobivaju se stabilne čestice lateksa promjera 0,1-3 μm ⁵.

2.1.3. Stabilnost emulzija

Emulzija je termodinamički nestabilna disperzija dviju međusobno nemješljivih tekućina kao što su voda i ulje pri čemu je jedna komponenta fino dispergirana u obliku kapljica, a druga je kontinuirana faza. S obzirom da su emulzije termodinamički nestabilne, pojam stabilnost odnosi se na vremensku stabilnost emulzije te se prema tome mogu navesti sljedeća tri efekta:

1. Vrhljenje i sedimentacija se javlja kao posljedica razlika gustoća dispergirane i kontinuirane faze što nije nužno povezano sa agregacijom te se takve emulzije ne smatraju nestabilnima jer se kapljice mogu redispergirati.
2. Flokulacija ili koagulacija je proces agregacije kapljica bez pojave koalescencije. Emulzija nije uništena sve dok postoje pojedine kapljice jer se one mogu redispergirati.
3. Koalescencija uključuje procese tijekom kojih dolazi do razdvajanja faza i emulzija je uništena. Uzrok koalescencije je tendencija kapljica da se smanji površina i poveća volumen. Brzina koalescencije kapljica je jedina kvantitativna mjera stabilnosti emulzije⁹.

Emulziju mogu stabilizirati emulgatori kao i vrlo fino usitnjene čestice koje su manje od kapljica u emulziji i koje su dobro navlažene vodenom ili uljnom fazom. Akumuliraju se na međupovršini ulje/voda u obliku čvrstog sloja koji sprječava koalescenciju i agregaciju unutarnje faze (slika 2).



Slika 2. Akumulacija krutih čestica na međupovršini ulje/voda⁹

Kinetička stabilnost ili nestabilnost emulzije ovisi o različitim čimbenicima. Čimbenici koji određuju brzinu koalescencije⁹:

Priroda međufaznog filma

Stabilnost emulzije ovisi o mehaničkoj čvrstoći međufaznog filma. Emulgator se mora smjestiti na međupovršinu između dvije faze i tvoriti žilav, elastičan film koji ne puca prilikom sudara kapljice. Emulzije su stabilnije sa smjesom emulgatora koje imaju istu dužinu lanca i s istim molarnim udjelom emulgatora jer se tada elektrostatsko odbijanje između ionskih skupina smanjuje i hidrofobni ugljikovodični lanci se mogu gušće pakirati.

Električne i steričke barijere

U ulje/voda emulzijama hidrofilni dio emulgatora okrenut je prema vodi i električni naboj na kapljici djeluje kao barijera da se spriječi koalescencija. U emulzijama koje su stabilizirane neionskim emulgatorima dispergirana faza se nabija ili adsorpcijom iona iz vodene faze ili gibanjem i trenjem kapljica u kontinuiranoj fazi odvojene električnim dvoslojem. Faza s dielektričnom konstantom je pozitivno nabijena. Emulgatori s visokim molekulnim masama stabiliziraju emulziju steričkim odbijanjem.

Viskoznost kontinuirane faze

Stabilnost emulzije ovisi o viskoznosti kontinuirane faze zbog utjecaja viskoznosti na difuziju kapljica. Niska konstanta difuzije smanjuje broj sudara kapljica te se time smanjuje brzina koalescencije. Zbog toga koncentrirane emulzije imaju veću stabilnost jer viskoznost kontinuirane faze raste s brojem kapljica, a difuzija opada.

Temperatura

Brzina koalescencije emulzije znatno ovisi o temperaturi. Promjenom temperature mijenja se međufazna napetost između faza.

Raspodjela veličine kapljica

Veće kapljice su termodinamički stabilnije od manjih jer je omjer površine i volumena manji. Kao rezultat veće kapljice rastu na trošak manjih sve dok se emulzija ne uništi. Što je uža raspodjela veličina kapljica to je emulzija stabilnija.

Omjer volumena dispergirane faze i kontinuirane faze

Povećanje volumena dispergirane faze u odnosu na volumen kontinuirane faze dovodi do povećanja površine međufaznog filma te se time smanjuje stabilnost. Ako volumen disperzne faze postane veći od volumena kontinuirane faze emulzija postaje nestabilna te dolazi do inverzije faza u emulziji. Sloj emulgatora oko dispergirane faze je sada veći od onog koji je potreban da okruži kontinuiranu fazu te je zato nestabilan.

2.2. Nanokompozitni materijali

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadrže polimer i punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Nanopunila koja se koriste su kvantne točke, čestice metala i metalnih oksida, ugljikove nanocjevčice, slojevita punila. Ovisno o vrsti dodanog nanopunila moguće je znatno poboljšati svojstva polimernog materijala, primjerice mehanička ili toplinska, poboljšati toplinsku i dimenzijsku stabilnost, smanjiti gorivost te održati optičku prozirnost polimera. Da bi se ostvarilo poboljšanje svojstava važni čimbenici su dobra dispergiranoost i raspodijeljenost nanopunila u polimernoj matrici te svojstva međupovršine između matrice i nanopunila¹⁰.

Nanokompoziti pokazuju bolja svojstva u usporedbi s klasičnim kompozitnim materijalima, tzv. mikrokompozitima¹¹. Znatne razlike u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, morfologiji kompozita, udjelu matrice u međufaznom sloju i veličini međupovršine.

Razlike u veličini čestica punila

Bolja mehanička svojstva nanokompozita proizlaze iz činjenice da se smanjenjem veličine čestica punila smanjuje koncentracija naprezanja koja se pri djelovanju vanjskog opterećenja stvara u okolini čestica punila pa se može ostvariti znatnije povećanje čvrstoće kompozita. Optički aktivne čestice izgrađene od jednog kristala nisu prikladne za rukovanje na makrorazini, ali se kombinacijom s polimerom može dobiti optički kvalitetan materijal, a istovremeno zadržati jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

Morfologija kompozita

Morfologija polimernih kompozitnih sustava uključuje veličinu, oblik i raspodjelu punila unutar polimerne matrice. Primarni cilj kod pripreme nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici. Pojam dispergiranoost punila opisuje razinu aglomeriranosti punila, a raspodjela punila homogenost 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.

Udio matrice u međufaznom sloju

Međufazni sloj je kontakt između faza u kojem se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera koji nije pod utjecajem punila. Zbog međudjelovanja na međupovršini između polimera i površine punila makromolekule polimera mijenjaju svojstva, prvenstveno gibljivost i gustoću pakiranja. Ove promjene se prenose i na sljedeće slojeve sve dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube.

Veličina međupovršine

Na međupovršini, 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 matricom¹⁰.

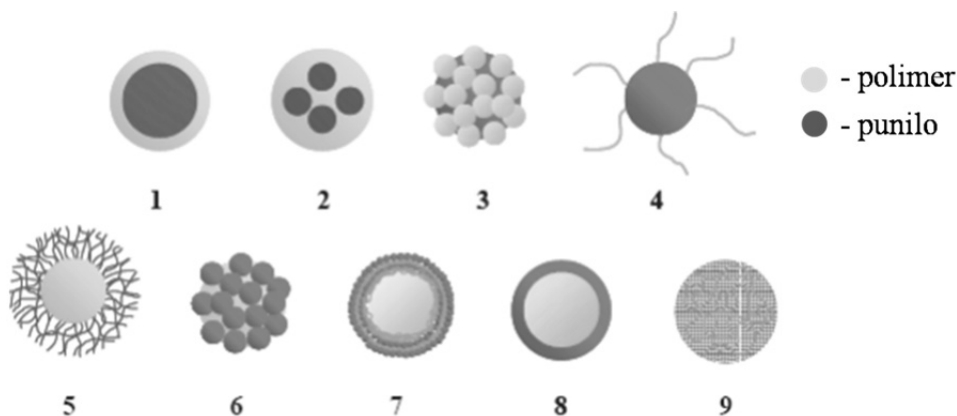
2.2.1. Priprava nanokompozita

Polimerni nanokompoziti mogu se proizvesti različitim metodama, odnosno mogu se pripremiti miješanjem ili *in situ* polimerizacijom. Miješanje se može provesti na dva načina: dodavanjem nanopunila u talinu polimera ili otapanjem polimera u odgovarajućem otapalu te dodavanjem nanopunila u otopinu polimera. Potrebna je dobra kompatibilnost između komponenata kako bi se dobio homogeni polimerni nanokompozit bez obzira na metodu pripreme. Raspodjeljenost punila u polimernoj matrici može se poboljšati odabirom odgovarajućih uvjeta miješanja, primjerice podešavanjem temperaturnog profila i brzine miješanja ili kemijskom obradom punila ili polimera¹².

2.3. Emulzijska *in situ* polimerizacija organsko/anorganskih čestica

Organsko/anorganske hibridne čestice definirane su kao koloidne čestice s organskim i anorganskim domenama koje su međusobno povezane slabim ili jakim interakcijama na molekularnoj razini. *In situ* polimerizacija je postupak pripreme organsko/anorganskih čestica u kojem se provodi polimerizacija monomera u prisutnosti anorganskih čestica ili sol-gel postupak kojim se iz pogodnih prekursora anorganska faza može sintetizirati u polimernoj

matrici. *In situ* postupkom dobiva se bolja dispergiranoost nanopunila u polimernoj matrici, a time i bolja konačna svojstva nanokompozita kao što su prozirnost, mehanička i toplinska svojstva. Postupak emulzijske polimerizacije se često koristi za sintezu nanokompozitnih materijala i organsko/anorganskih čestica (O/A). Ovisno o načinu i uvjetima priprave te o količini anorganske faze nastaju različite morfologije O/A čestica¹³.



Slika 3. 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)

Morfologija jezgra-ljuska, pri čemu je polimer ljuska, a mineralna čestica jezgra, omogućuje optimalnu dispergiranoost 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 bolju trajnost, stabilnost i bolja uporabna svojstva.

Kako bi se postiglo formiranje polimerne ljuske oko mineralne čestice i poboljšala kompatibilnost polimera i anorganske čestice strategija sinteze 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 čestice¹³.

2.3.1. Titanijev dioksid, TiO₂

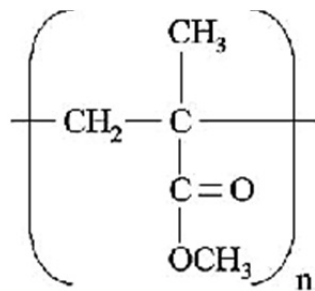
Titanijev dioksid je postao dio našeg svakodnevnog života. Nalazi se u raznim proizvodima za široku potrošnju i proizvodima za svakodnevnu upotrebu kao što su kozmetika, boje i lakovi, tekstil, papir i plastika, hrana i lijekovi te kamenje za popločavanje. Zbog svog visokog difrakcijskog indeksa i sposobnosti reflektiranja svjetlosti, TiO₂ se uglavnom koristi kao bijeli pigment. Visoka otpornost na UV zračenje čini ga osnovnim pigmentom u bijelim bojama za raspršivanje. S obzirom da bijeli TiO₂ pigmenti imaju E broj E171, koriste se kao aditivi za hranu, kao sastojci zubnih pasta, nekih kozmetika i lijekova¹⁴.

Postoje tri amorfna kristalinična oblika TiO₂: anatas, rutil i brukit od kojih je brukit najnestabilniji te nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment. Anatas i rutil imaju tetragonsku, a brukit romboedarsku kristalnu modifikaciju. Anatasni i rutilni TiO₂ pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a s obzirom da je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi se rutilni oblik¹⁵.

Kako bi se poboljšala dispergiranost nanočestica u premazu i smanjila njihova fotoaktivnost, njihova se površina modificira spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima. Optička svojstva TiO₂ su određena njegovim visokim indeksom loma svjetlosti (2.5 – 2.7) i veličinom čestica¹⁵. Dispergiranost pigmenta utječe na izdržljivost premaza tijekom vanjske izloženosti. Nepotpuna dispergiranost čestica pigmenta uzrokuje neujednačen premaz i optimalan učinak pigmenta nije u potpunosti iskorišten. Polimerni disperzanti se obično koriste kako bi se raspršile čestice titanijevog pigmenta. Kod primjene TiO₂ 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. Da bi se smanjila hrapavost površine, veličina nanočestica ne smije biti veća od 20 nm, a da se osigura prozirnost veličina aglomerata nanočestica ne smije prelaziti 100 nm¹⁶.

2.3.2. Poli(metil-metakrilat), PMMA

Poli(metil-metakrilat) je sintetska smola dobivena polimerizacijom metilnog metakrilata. Prozirna je i čvrsta plastika i često se koristi kao zamjena za staklo kod prozora, osvijetljenih znakova i zaslona, zrakoplovnim kabinama, za instrumente i uređaje¹⁷.

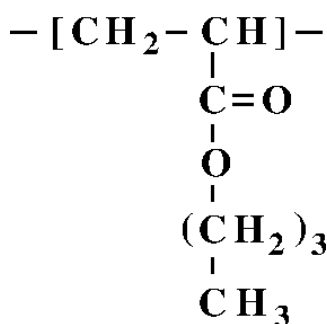


Slika 4. Ponavljajuća jedinica poli(metil-metakrilata)

Linearne makromolekule PMMA su u ataktnoj konfiguraciji, a metilne i esterske skupine u ponavljajućim jedinicama sprječavaju njihovo pravilno slaganje pa je on amorfan polimer, velike prozirnosti. Propušta 93% bijelog i 75% ultraljubičastog svjetla što mu dalje bolja optička svojstva od stakla. Supstituenti smanjuju elastičnost molekula PMMA, a polarnost esterskih skupina ujedno povećava međumolekulne sile, uzrokujući visoku čvrstoću i površinsku tvrdoću. PMMA je dobre preradljivosti i postojanosti oblika, izuzetno je postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Mehanička svojstva znatno ovise o molekularnoj masi i udjelu omekšavala. Lošija svojstva su mu krtost, niska temperatura uporabe i zapaljivost, a u preradi je potrebno polagano hlađenje izrađevina da se izbjegnu unutarnja naprezanja. Uslijed povećane polarnosti molekula visoke je permitivnosti, topljiv u monomeru, esterima, ketonima, halogeniranim i aromatskim ugljikovodicima, mravljoj i octenoj kiselini⁵.

2.3.3. Poli(butil-akrilat), PBA

Poli(butil-akrilat) se dobiva polimerizacijom butil-akrilata, estera akrilne kiseline. Elastičan je i mekan, velike rastezljivosti, male čvrstoće, proziran i otporan na lom te se koristi često u industriji adheziva¹³.



Slika 5. Ponavljajuća jedinica poli(butil-akrilata)

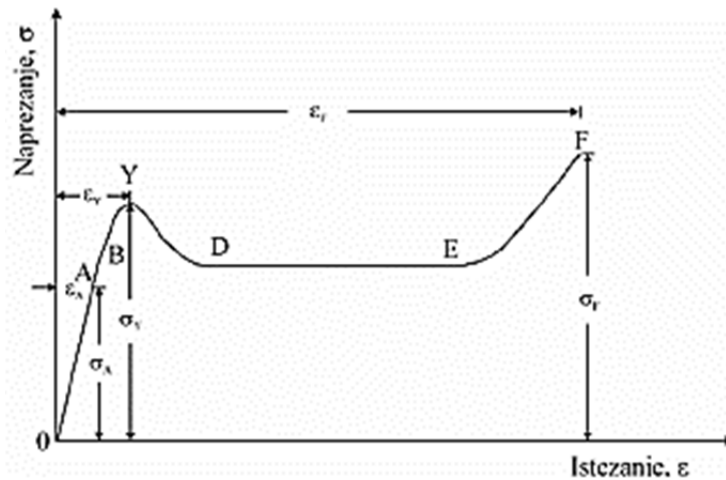
2.4. Morfologija nanokompozitnih materijala

Morfologija opisuje proučavanje mikroskopskog izgleda polimernog materijala. Dok se mnoga fizičko-kemijska svojstva poput kristaliničnosti ne mogu vidjeti, izgled materijala može pokazivati određena svojstva¹⁸. Morfologija je važna za razumijevanje makromolekularnog ponašanja te tehnoloških i praktičnih primjena. Za razliku od prirodnih polimera, morfološke značajke sintetskih polimera su načelno unutar naše kontrole, možemo ih stvoriti, utjecati na njih i oblikovati ih¹⁹.

Osnovna značajka polimernih nanokompozita je ta da male veličine punila dovode do dramatičnog povećanja međupovršine u usporedbi s tradicionalnim kompozitima. Na svojstva nanokompozita snažno utječe veličina čestica i dispergiranoost punila. Ovisno o korištenim početnim komponentama i načinu pripreme, mogu se primijetiti značajne razlike u kompozitnim svojstvima. Promatranje stupnja dispergiranoosti nanopunila u polimernoj matrici provodi se pomoću raznih metoda kao što su: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i mikroskopija atomske sile (AFM). Ramanovo raspršenje se također koristi za karakterizaciju materijala s različitim nanopunilima u polimernoj matrici, kao što su nanocjevčice ugljika, nanovlakna i grafen oksid²⁰.

2.5. Mehanička svojstva polimera

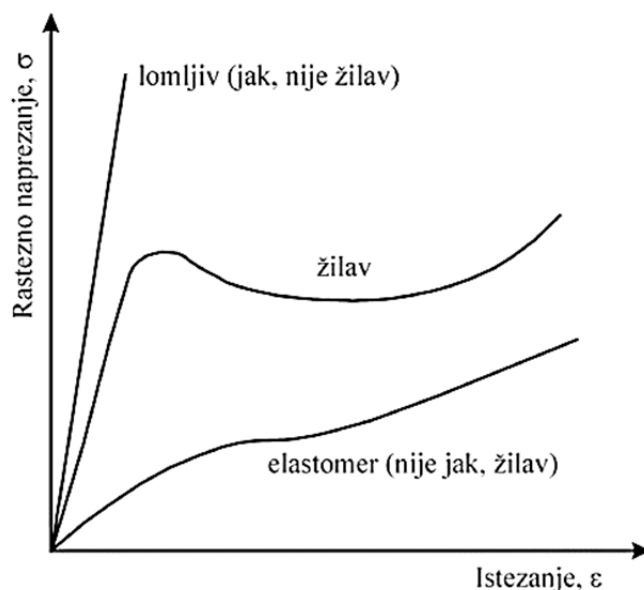
Mehanička svojstva označavaju ponašanje materijala pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Najvažnija metoda utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu je njezino djelovanje na produljenje priređenog ispitnog tijela koja se zove rastezno ispitivanje, kojom se dobije dijagram naprezanje-istezanje (*slika 6*). Ta metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala, od početnog elastičnog istezanja do konačnog pucanja⁵.



Slika 6. Dijagram rastezno naprežanje-istežanje²¹

Područje proporcionalnosti (OA) je područje u kojem je naprežanje proporcionalno istežanju i u potpunosti se pokorava Hookovu zakonu²¹. Granica proporcionalnosti postiže se kad uzorak nakon prestanka djelovanja sile pokazuje samo do 0.1 % zaostale duljine⁵. Područje elastičnosti (OB) je područje unutar kojeg materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile materijal će se vratiti u prvobitno stanje. Granica popuštanja (Y) je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprežanje, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture. Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istežanja pri gotovo konstantnom naprežanju. Proces je sličan tečenju polimernih taljevina, a kako se javlja pri temperaturi nižoj od staklišta naziva se hladnim razvlačenjem²¹. U području EF zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije, naprežanje se povećava do točke pucanja⁵.

Iz dijagrama (slika 6) određuju se sljedeće značajke: modul elastičnosti, E, granica popuštanja, σ_y , prekidna čvrstoća, σ_F , rastezna čvrstoća, σ_{max} , prekidno istežanje, ϵ_F , istežanje pri granici popuštanja, ϵ_y , istežanje pri rasteznoj čvrstoći, ϵ_{max} , konvekcijska granica razvlačenja, sekantni modul, σ/ϵ , Poissonov omjer i žilavost²¹.



Slika 7. Krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera²¹

Tri tipične krivulje naprezanje-istezanje za polimere prikazane su na *slici 7*. Krivulja lomljivog polimera je linearna do loma koji nastaje pri produljenju oko 1-2 %. Prekidna čvrstoća je oko 6×10^7 Pa. Ovakva svojstva imaju poli(metil-metakrilat), polistiren, polikarbonat i duromeri. Odlikuju se velikim iznosom naprezanja, ali vrlo malim istežanjem prije loma pa se nazivaju i krtim polimerima. Odolijevaju deformiranju, ali su lomljivi jer nisu dovoljno žilavi. Žilavi polimeri, kao što su plastomeri, imaju modul elastičnosti nešto manji od lomljivih polimera, manje su jaki od njih, ali puno savitljiviji. Imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istežanje pri gotovo konstantnom naprezanju. Kako im je modul elastičnosti velik odolijevaju deformaciji neko vrijeme, ali kada se izlože dovoljno velikom naprezanju oni se deformiraju. Sposobnost deformiranja sprječava lom tog materijala. Elastomeri imaju potpuno različita mehanička svojstva od prethodna dva tipa. Imaju vrlo mali modul elastičnosti pa se lako rastežu ili savijaju. Nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se na svoju početnu veličinu i oblik. Prekidno istežanje može biti reda veličine nekolina stotina %.

Oblik krivulje naprezanje-istezanje određenog polimera ovisi o više čimbenika: molekularna (konfiguracija, konstitucija, molekularna masa i raspodjela molekularnih masa) i nadmolekularna struktura (stupanj kristalnosti, orijentacija), temperatura pri kojoj se odvija rastezno ispitivanje, brzina deformacije, uvjeti procesa prerade polimera (izvlačenje, prešanje), toplinska obrada, aditivi (otapala, omekšavala, ojačala, punila), oblik uzorka (geometrijski oblik, film, debljina uzorka), okolina (voda, otapala, organske otopine)²¹.

2.6. Utjecaj UV zračenja na polimere

Kemijska struktura polimera ima snažan utjecaj na fizikalna i mehanička svojstva polimera. Mehanička svojstva polimera mijenjaju se zbog utjecaja različitih čimbenika iz okoliša. Ultraljubičasto (UV) zračenje jedan je od najštetnijih čimbenika i uključuje stvaranje radikala u makro-lancima nakon čega slijedi lom kemijskih veza. Najznačajnije reakcije koje se javljaju kod polimera nakon izlaganja UV zračenju su: cijepanje glavnih lanaca, oksidacija te umrežavanje bočnih skupina. Budući da fotodegradacija krutih polimera počinje u vrlo tankom površinskom sloju vrlo je važno koristiti takvu tehniku koja nam omogućuje praćenje promjena mehaničkih svojstava u površinskom sloju tanjem od 1mm.

Skenirajuća mikroskopija sila (engl. Scanning Force Microscope, SFM) omogućuje površinsko snimanje širokog opsega materijala s nanometarskom rezolucijom te je prikladna za površinsku karakterizaciju organskih materijala. Moguće je ispitati lokalna mehanička svojstva uzoraka na bilo kojoj odabranoj točki. Ova tehnika je uspješno korištena za proučavanje raznih nanomehaničkih svojstava polimernih kristala i tankih slojeva amorfni polimera, uključujući mjerenja elastičnosti, tvrdoće i viskoelastičnosti²².

Jedan od glavnih problema kod razmatranja učinka UV zraka na polimere je intezitet koji se odnosi na: statorsferski ozon, oblake, nadmorsku visinu, položaj visine sunca (doba dana i godine) i refleksiju. Sve vrste UV zraka mogu uzrokovati fotokemijski učinak unutar strukture polimera što može biti ili korisno ili dovesti do degradacije neke vrste materijala. Glavni vidljivi efekt je promjena boje na površini materijala, a površina komponente postaje krhka. Dok mnogi čisti polimeri ne mogu apsorbirati UV zračenje, prisutnost ostataka katalizatora i drugih nečistoća često će djelovati kao receptori što uzrokuje degradaciju. Postoji nekoliko načina sprječavanja UV degradacije u polimerima: pomoću stabilizatora, apsorbera ili blokera. Za mnoge primjene na otvorenom jednostavno dodavanje čađe na razini od oko 2% osigurava zaštitu strukture blokiranjem procesa. Drugi pigmenti, kao što je TiO₂, također mogu biti učinkoviti. Organski spojevi kao što su benzofenoni i benzotriazoli su tipični apsorberi koji selektivno apsorbiraju UV i ponovno emitiraju na manje štetnoj valnoj duljini, uglavnom kao toplinu. Drugi glavni mehanizam zaštite je dodavanje stabilizatora. Oni apsorbiraju reaktivne skupine i sprječavaju kemijsku reakciju radikala. Moguće je i dodati antioksidanse nekim polimerima kako bi se izbjegla fotooksidacija, ali se mora paziti da odabrani antioksidant ne djeluje kao UV apsorber, što će zapravo poboljšati proces degradacije²³.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za sintezu poliakrilat/TiO₂ emulzija iz kojih su pripremljeni filmovi za ispitivanja morfologije i mehaničkih svojstava korišteni su monomeri metil-metakrilat (MMA) i butil-akrilat (BA), TiO₂ nanopunila CCR 150 i CCR 200 Mn, emulgator DISPONIL FES 77 i inicijator amonijev persulfat (APS).

Metil-metakrilat (MMA) proizvođača Acros Organics, molekulske mase 100,12 g/mol, vrelišta 100°C, gustoće 0,930 g/mL. Bezbojna je tekućina slabe topljivosti u vodi te je stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom.

Butil-akrilat (BA) proizvođača Sigma Aldrich, molekulske mase 128,7 g/mol, vrelišta 145°C, gustoće 0,894 g/mL pri 25°C. Bezbojna je tekućina netopljiva u vodi, stabilizirana istim inhibitorom kao i MMA.

Kao nanopunila korišteni su CCR 150 i CCR 200 Mn proizvođača Cinkarna Celje s karakteristikama prikazanim u tablici 1.

Tablica 1. TiO₂ nanopunila

	Količina TiO₂	Gustoća	pH	Veličina kristala (Scherrer metoda)	Površinska modifikacija
CCR 150	min 15 %	~ 1,2 g/cm ³	6-8	~ 10 nm	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
CCR 200 Mn	min 20 %	~ 1,2 g/cm ³	6-8	~ 30 nm	/

CCR 200 Mn je TiO₂ punilo modificirano manganom koji je ugrađen u kristalnu rešetku TiO₂ s ciljem smanjenja katalitičke aktivnosti TiO₂ i poboljšanja UV apsorpcije.

Kao emulgator korišten je DISPONIL FES 77 proizvođača BASF, pravog naziva natrijev lauril sulfat. Bezbojna je tekućina, molekulske mase 420 g/mol, gustoće 1,05 g/mL pri 25°C.

Inicijator koji je korišten je amonijev persulfat, APS, 98%, proizvođača Acros Organics, u obliku bijelih do blago žutih kristala, molekulske mase 228,19 g/mol, gustoće 1,98 g/mL.

3.2. Postupci pripreme PAK/TiO₂ sustava

Poliakrilatni sustav metil-metakrilata i butil-akrilata u omjeru 50:50 sintetiziran je postupkom emulzijske polimerizacije. PAK/TiO₂ emulzije pripravljene su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme. Iz dobivenih emulzija pripremljeni su filmovi.

3.2.1. *In situ* polimerizacija PAK/TiO₂ emulzije

Za sintezu PAK/TiO₂ sustava korištena je 20 %-tna disperzija CCR 200 Mn TiO₂ u različitim koncentracijama: 0.5 %, 0.7 %, 1.0 %, 1.5 % i 2.0 %, dok smo 15 %-tnu disperziju CCR 150 TiO₂ iskoristili za sintezu PAK/TiO₂ sustava s koncentracijom od 0,7%. Na samom početku rada bilo je potrebno pripremiti monomere, MMA i BA, u jednakim omjerima. Zatim se pripremila predemulzija koju čine emulgator (Disponil FES 77) i voda, prethodno pripremljeni monomeri i inicijator (APS). U reaktor od 250 mL s hladilom, mehaničkom miješalicom i lijevkom za dokapavanje dodana je TiO₂ disperzija i voda te je sustav uz miješanje zagrijavan na temperaturu 80-85°C. Kad je postignuta željena temperatura u reaktor je zatim dodana predemulzija kap po kap kroz tri sata u struji dušika uz održavanje temperature. Nakon toga dodana je otopina APS-a te je sustav stabiliziran 45min na temperaturi 80-85°C kako bi polimerizacija u potpunosti završila. Aparatura je prikazana na slici 8.

Postupkom emulzijske polimerizacije pripravljena je i čista poliakrilatna emulzija kao što je prethodno opisano, uz razliku da se na početku postupka pripreme u reaktor doda samo voda.



Slika 8. Aparatura za *in situ* polimerizaciju

3.2.2. *Ex situ* način pripreme PAK/TiO₂ emulzije

Ex situ način pripreme PAK/TiO₂ emulzije je jednostavniji način pripreme koji se zasniva na miješanju PAK emulzija sa TiO₂ disperzijom. Miješanje je provedeno na magnetskoj miješalici 1h na 250 min⁻¹.

3.3. Priprava filmova

Filmovi PAK/TiO₂ sustava pripravljeni su nanošenjem emulzija pomoću izvlakivača na staklenu podlogu te su sušeni 24h pri 60°C u komori za sušenje. Debljina filmova nakon sušenja iznosila je 80 μm.

3.4. Izlaganje filmova UV zračenju

Nakon sušenja filmovi su skinuti s podloge i zalijepljeni na odgovarajuće metalne držače ispod kojih su stavljani uzorci drva (udaljenost drva i PAK/TiO₂ filmova bila je oko 1 mm). Uzorci su izlagani UV fluorescentnim lampama u QUV uređaju tvrtke Q-Panel na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (*slika 9*). Uređaj je opremljen s osam UVA-340

fluorescentnih lampi koje simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim intenzitetom zračenja na 340 nm. Izlaganje je trajalo 504 sata.

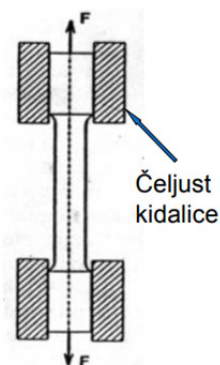


Slika 9. QUV uređaj

3.5. Karakterizacija filmova

3.5.1. Mehanička svojstva

Opća metoda ispitivanja mehaničkih svojstava, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera do loma uključujući i sam lom je metoda ispitivanja rastezanjem, a uređaj na kojem se provodi ispitivanje je mehanička kidalica²¹. Shematski prikaz kidalice prikazan je na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz kidalice

Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne. Za vrijeme ispitivanja mjeri se sila koja nastaje pri rastezanju ispitnog tijela, kao i njegovo produljenje, što se prikazuje dijagramom rastezno naprezanje (σ)-istezanje (ε) (slika 6)²³.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

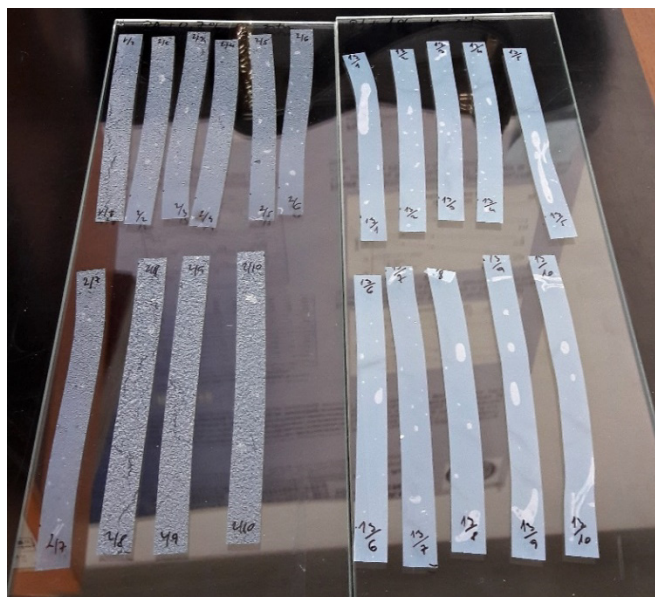
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

Rastezno ispitivanje je provedeno na univerzalnoj kidalici Zwick 1445 (slika 11) pri 23°C i relativnoj vlažnosti od 70%.

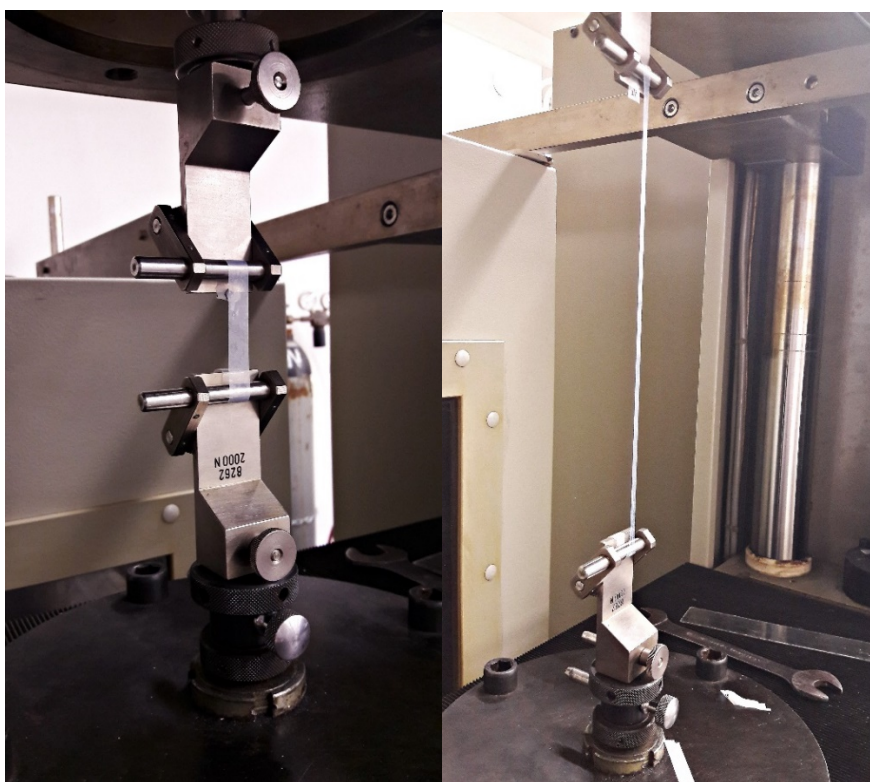


Slika 11. Kidalica Zwick 1445

Iz PAK/TiO₂ filmova rezana su ispitna tijela širine 10 mm i duljine 120 mm (slika 12). Početni razmak između čeljusti bio je 50 mm (slika 13), a brzina kidanja 100 mm/min.



Slika 12. Pripremljeni uzorci filmova za mjerenje mehaničkih svojstava
(lijevo: *ex situ* pripremljeni uzorci, desno: *in situ*)



Slika 13. Rastezanje uzorka na mehaničkoj kitalici

3.5.2. Morfologija

Morfologija filmova prije i nakon izlaganja UV fluorescentnim lampama ispitana je optičkim mikroskopom Axio Zoom.V16 tvrtke Zeiss na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu (slika 14). Svaki film je mikroskopiran na povećanju od 100x.



Slika 14. Optički mikroskop Axio Zoom.V16

Optički mikroskop je vrsta mikroskopa koji koristi vidljivu svjetlost i sustav leća za ispitivanje sitnih uzoraka koji nisu vidljivi golim okom. Svi optički mikroskopi imaju iste osnovne komponente: okular, rotirajući držač objektivna, leće objektivna, tipke za fokusiranje, postolje za držanje uzoraka, izvor svjetlosti i kondenzator. Rotirajući držač omogućuje korisniku prebacivanje objektivna i obično postoje tri leće objektivna na držaču. Kao izvor svjetlosti se može koristiti dnevno svjetlo usmjereno preko zrcala ili mikroskop ima vlastiti prilagodljivi i kontrolirani izvor svjetlosti. Kondenzator je leća koja fokusira svjetlo od izvora svjetlosti na uzorak te se slika gleda kroz okular²⁴.

3.6. Mjerenje boje i sjaja

Boja i sjaj uzoraka drva i filmova mjerena je na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Boja se mjerila spektralnim fotometrom Microflash 100d Datacolor (*slika 14*) na 6 mjernih mjesta i to uvijek na istim mjestima na uzorku te je izračunata srednja vrijednost. Prilikom mjerenja boje iza filmova je stavljan bijeli papir kako bi se prilikom svakog mjerenja postigli jednaki uvjeti. Boja je mjerena prije i nakon 504 sata izlaganja UV fluorescentnim lampama.

Ukupna promjena boje (ΔE^*) izračunata je prema CIE $L^*a^*b^*$ sustavu boja, gdje L^* označava svjetlinu, a a^* i b^* su koordinate kromatičnosti na crveno-zelenoj i žuto-plavoj osi. ΔE^* označava ukupnu razliku u boji uzorka u odnosu na boju referentnog uzorka i izračunata je prema sljedećoj formuli:

$$\Delta E^* = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

gdje ΔL^* označava razliku u svjetlini (+ svjetlije, - tamnije), a Δa^* i Δb^* razlike u koordinatama kromatičnosti (Δa^* : + povećanje udjela crvenog tona, - povećanje udjela zelenog tona; Δb^* : + povećanje udjela žutog tona, - povećanje udjela plavog tona).



Slika 14. Spektralni fotometar Microflash 100d Datacolor

Sjaj uzoraka drva i filmova mjereno je pomoću uređaja za mjerenje sjaja tvrtke KSJ (slika 15) pod kutom od 60° na tri mjerna mjesta i izračunata je srednja vrijednost. Prilikom mjerenja sjaja iza filmova se stavljao bijeli papir kako bi se postigli jednaki uvjeti prilikom svakog mjerenja. Period mjerenja tijekom izlaganja UV zračenju bio jednak kao i kod mjerenja boje.



Slika 15. Uređaj za mjerenje sjaja tvrtke KSJ

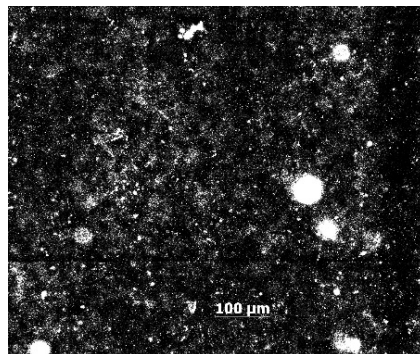
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Morfologija PAK/TiO₂ filmova

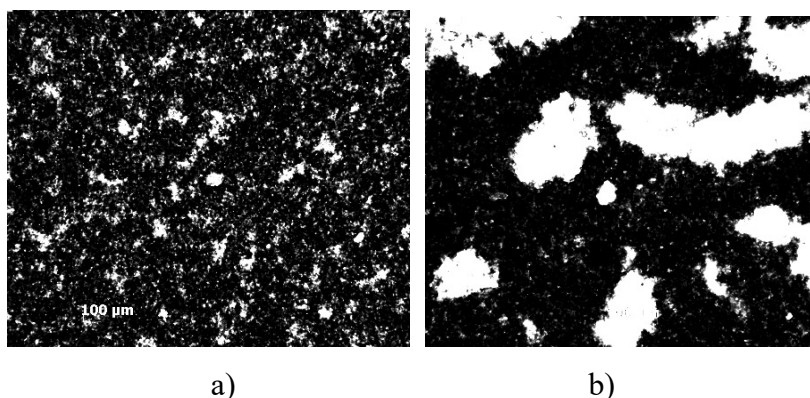
Morfologija polimernih kompozitnih sustava uključuje veličinu, dispergiranost i raspodjelu punila unutar polimerne matrice. Istraživanje morfologije polimernih kompozitnih sustava važna je za objašnjenje svojstava materijala. Morfologija PAK/TiO₂ filmova ispitivana je optičkim mikroskopom, a na dobivenim mikrografijama moguće je vidjeti veličinu čestica i raspodjelu čestica ili agregata punila u polimernoj matrici.

4.1.1. Prije izlaganja UV zračenju

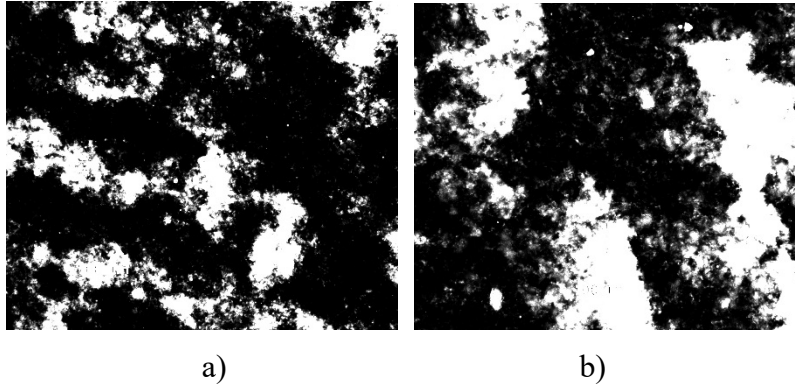
Na slikama 16-21 prikazane su mikrografije čiste PAK matrice te PAK/TiO₂ filmova s različitim koncentracijama punila, načinima pripreme i vrstom TiO₂ punila prije izlaganja UV zračenju koje su snimljene optičkim mikroskopom pri povećanju 100 puta.



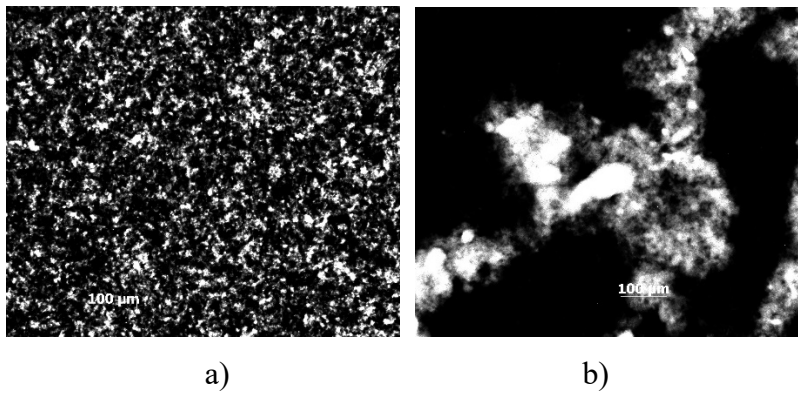
Slika 16. PAK matrica



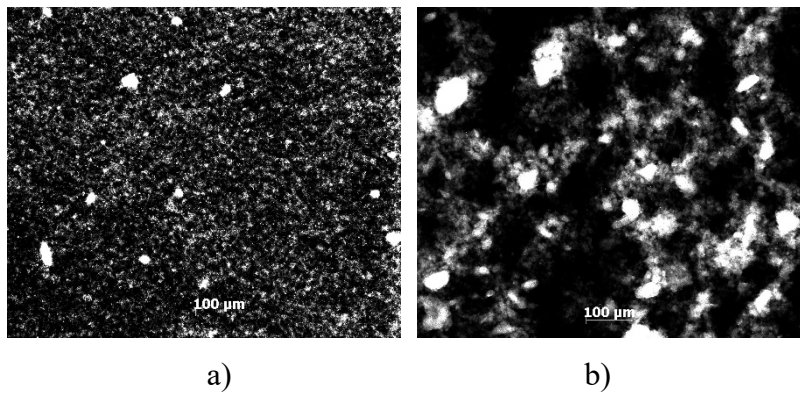
Slika 17. a) PAK+0,5% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+0,5% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



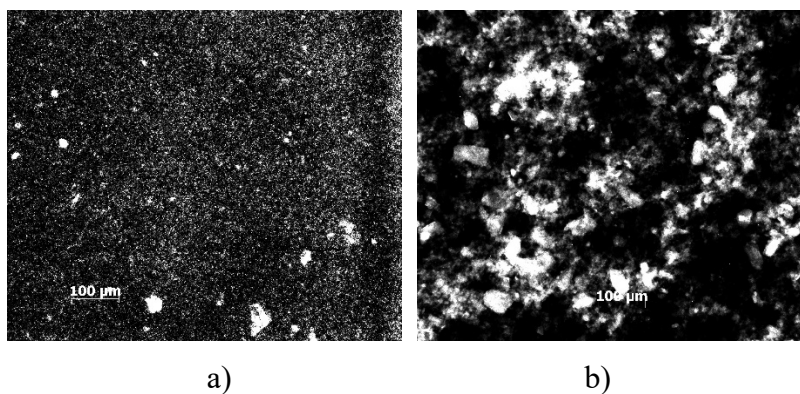
Slika 18. a) PAK+0,7% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+0,7% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



Slika 19. a) PAK+1% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+1% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*

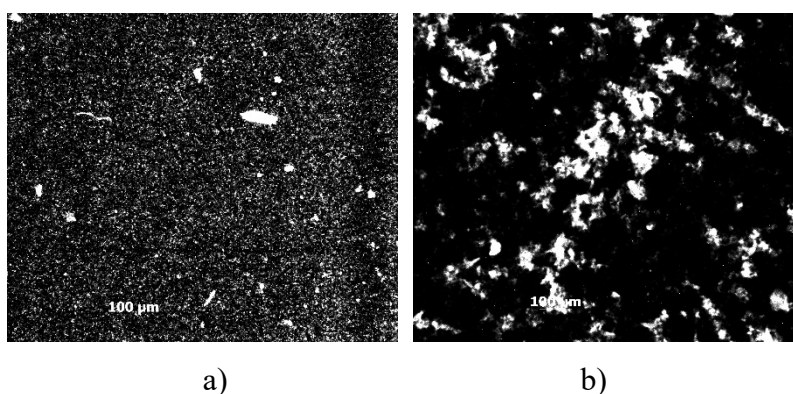


Slika 20. a) PAK+1,5% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+1,5% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



Slika 21. a) PAK+2% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+2% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*

Iz mikrografija prikazanih na slikama 17-21 u usporedbi s PAK filmom (slika 16) vidljiva je razlika veličine, oblika i raspodjele agregata punila ovisno o načinu pripreme emulzije. Kod filmova dobivenih iz emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom vidljivo je da je raspodjela punila ravnomjernija i da je veličina čestica manja za razliku od filmova dobivenih iz emulzija pripremljenih *ex situ* načinom pripreme kod kojih je vidljivo nastajanje aglomerata i neravnomjerna raspodjela punila. Kod sustava pripremljenim *in situ* emulzijskom polimerizacijom vidljivo je da se povećanjem koncentracije TiO₂ nanopunila veličina agregata smanjuje. Istraživanja veličine čestica PAK/TiO₂ emulzija²⁵ pokazala su da dodatkom punila kod sustava pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom dolazi do smanjenja veličina čestica emulzije. Iz mikrografija navedenih sustava povećanjem udjela punila vidljiva je sitnija morfologija u odnosu na PAK matricu i PAK/TiO₂ filmove pripravljene *ex situ* metodom.



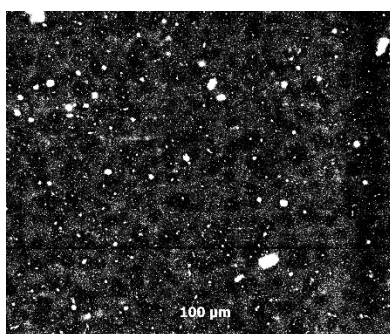
Slika 22. a) PAK+0,7% CCR 150 TiO₂ *in situ*, b) PAK+0,7% CCR 150 TiO₂ *ex situ*

Na slici 22 prikazane su mikrografije filmova pripremljenih s 0,7 % CCR 150 TiO₂. U usporedbi s filmovima s 0,7 % CCR 200 Mn TiO₂ vidljivo je da je kod CCR 150 bolja

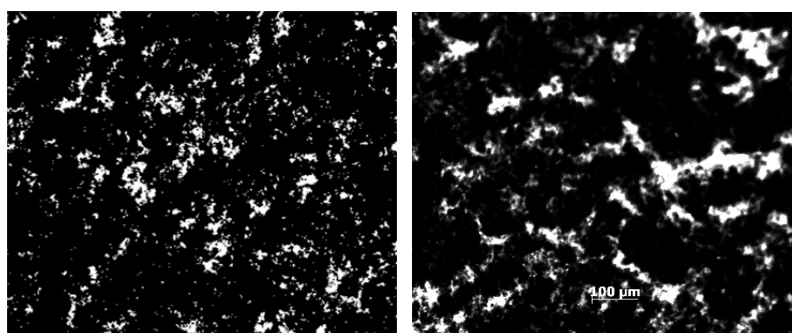
raspodjela punila i sitnija morfologija i kod *in situ* i *ex situ* pripreve. S obzirom da zbog velike specifične površine i visoke površinske energije TiO_2 ima veliku sklonost aglomeraciji te je nekompatibilan s organskim polimerima, da bi se poboljšala kompatibilnost i sposobnost disperzije potrebno ga je površinski modificirati. CCR 150 TiO_2 je površinski modificiran s Al_2O_3 i Fe_2O_3 te to može biti razlog sitnije morfologije sustava s navedenim punilom u odnosu na sustave s punilom CCR 200 Mn TiO_2 čija površina nije modificirana. Ipak, prednost CCR 200 Mn TiO_2 punila je to što je modificirano manganom koji je ugrađen u kristalnu rešetku TiO_2 radi smanjenja katalitičke aktivnosti TiO_2 i poboljšanja UV apsorpcije.

4.1.2. Nakon izlaganja UV zračenju

Na slikama 23-27 prikazane su mikrografije filmova nakon izlaganja UV zračenju snimljene optičkim mikroskopom pri povećanju 100 puta.



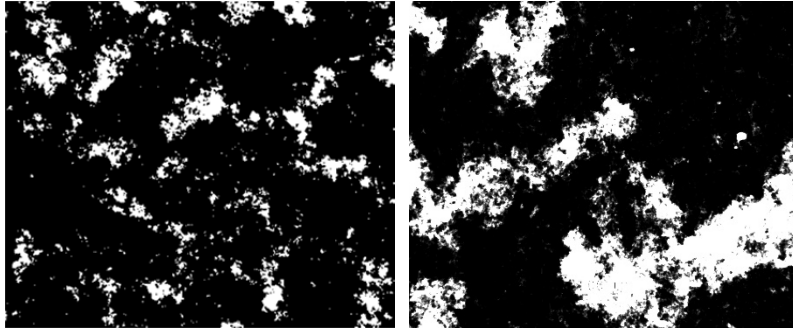
Slika 23. PAK matrica



a)

b)

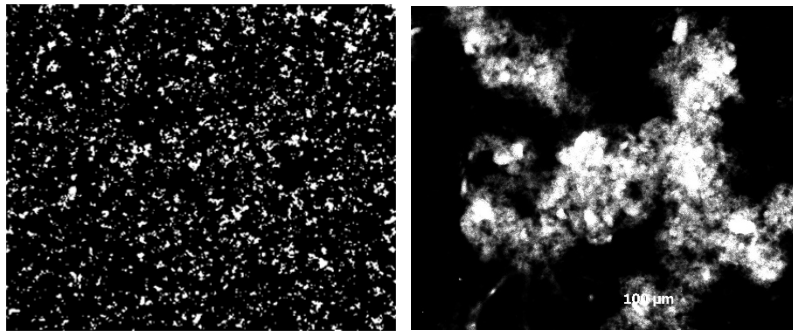
Slika 24. a) PAK+0,5% CCR 200 Mn TiO_2 *in situ*, b) PAK+0,5% CCR 200 Mn TiO_2 *ex situ*



a)

b)

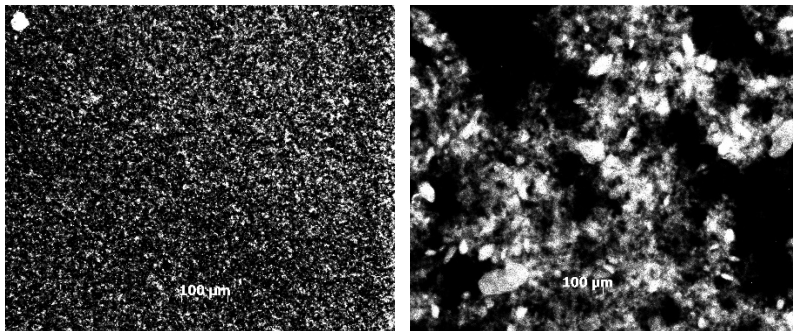
Slika 25. a) PAK+0,7% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+0,7% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



a)

b)

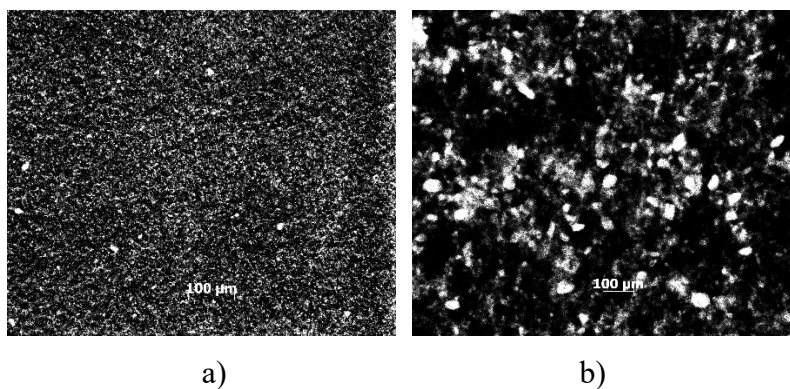
Slika 26. a) PAK+1% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+1% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



a)

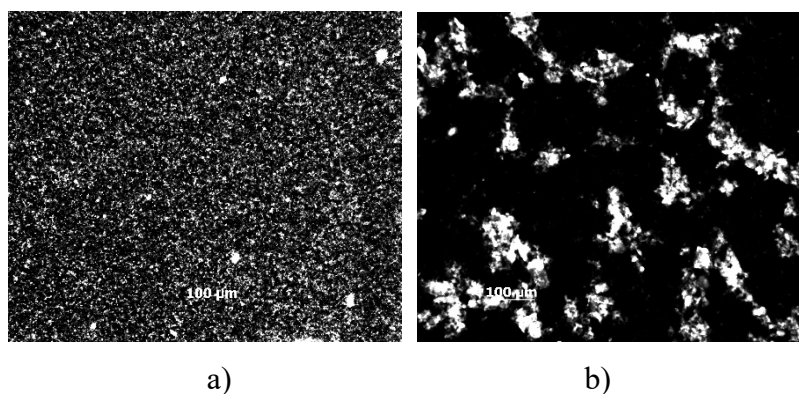
b)

Slika 27. a) PAK+1,5% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+1,5% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*



Slika 28. a) PAK+2% CCR 200 Mn TiO₂ *in situ*, b) PAK+2% CCR 200 Mn TiO₂ *ex situ*

Kao i kod filmova prije UV zračenja vidljivo je da je nakon UV zračenja kod filmova dobivenih iz emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom raspodjela punila ravnomjernija te je sitnija morfologija za razliku od filmova dobivenih iz emulzija pripremljenih *ex situ* načinom pripreme. Kod filmova dobivenih *ex situ* vidljivo je stvaranje aglomerata i loša dispergiranoost punila u PAK matrici. Također, povećanjem koncentracije TiO₂ nanopunila vidljivo je da se veličina čestica punila smanjuje, a raspodjela postaje sve ravnomjernija.



Slika 29. a) PAK+0,7% CCR 150 TiO₂ *in situ*, b) PAK+0,7% CCR 150 TiO₂ *ex situ*

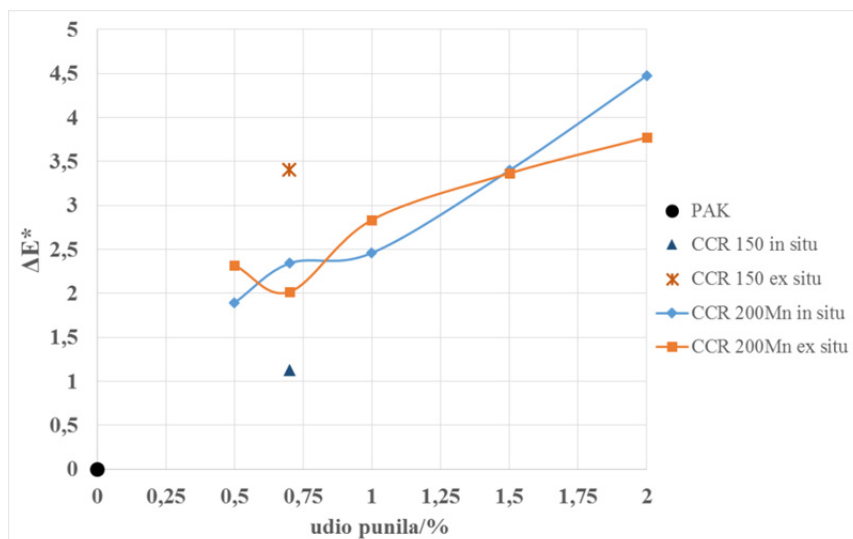
Na *slici 29* prikazane su mikrografije filmova pripremljenih s 0,7 % CCR 150 TiO₂. Kod ovih filmova vidljiva je bolja raspodjela punila, manje veličine čestica i bolja disperzija punila unutar PAK matrice u usporedbi s filmovima s 0,7 % CCR 200 Mn TiO₂. Kod filma s CCR 150 TiO₂ je kao i kod onih s CCR 200 Mn TiO₂ vidljivo da se *in situ* emulzijskom polimerizacijom dobivaju filmovi s manjom veličinom čestica, ravnomjernijom raspodjelom i boljom dispergiranošću punila u PAK matrici nego kod filmova dobivenih iz emulzija pripremljenih *ex situ* načinom pripreme.

U usporedbi filmova prije i nakon UV zračenja nije vidljiva znatnija razlika u morfologiji. UV zračenje ne utječe na mikroskopski izgled filmova nego samo na njegov vanjski izgled, tj. na boju i sjaj.

4.2. Promjena boje i sjaja

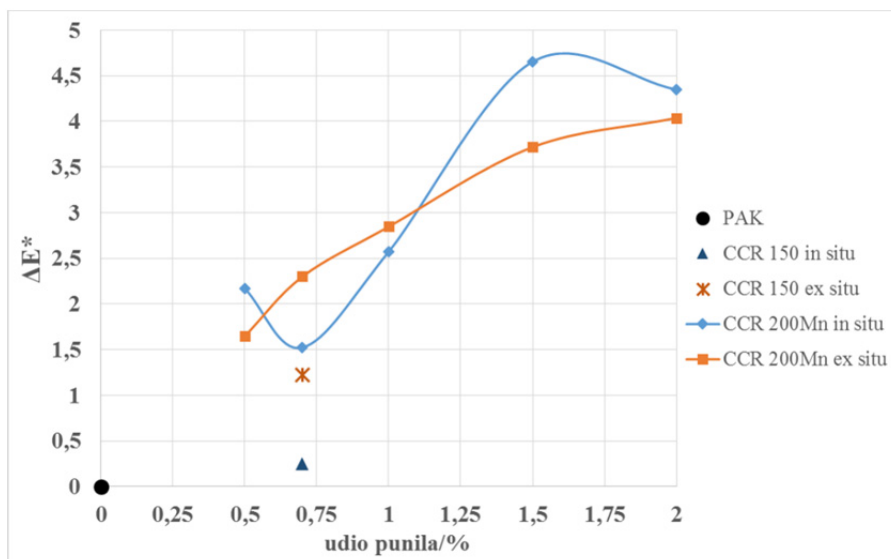
Na slikama 30-32 prikazane su ovisnosti boje o udjelu TiO_2 punila prije i nakon UV zračenja kod PAK/ TiO_2 filmova s različitim koncentracijama punila i različitim načinima pripreme. Promjena boje, ΔE^* , izračunata je prema formuli (3). Kako bi se pratio utjecaj punila na promjenu boje PAK matrice (slika 30) promjena boje ΔE^* PAK/ TiO_2 filmova izračunata je tako da su vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^* dobivene iz razlike L, a i b vrijednosti PAK matrice i PAK/ TiO_2 filmova prije UV zračenja. Da bi se pratio utjecaj punila na promjenu boje PAK matrice nakon UV zračenja (slika 31) promjena boje PAK/ TiO_2 filmova izračunata je tako da su vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^* dobivene iz razlike L, a i b vrijednosti PAK matrice i PAK/ TiO_2 filmova nakon 504 sata UV zračenja. S ciljem istraživanja utjecaja UV zračenja na promjenu boje PAK/ TiO_2 filmova (slika 32) vrijednosti ΔL^* , Δa^* i Δb^* dobivene su iz razlike L, a i b vrijednosti PAK/ TiO_2 filmova prije i nakon 504 sata UV zračenja.

Na slici 30 prikazana je promjena boje PAK/ TiO_2 filmova u odnosu na čistu PAK matricu kako bi se istražio utjecaj dodatka različitih udjela punila na promjenu boje PAK matrice. U usporedbi s vrijednošću čiste PAK matrice iz slike 30 vidljivo je da se porastom koncentracije TiO_2 punila u PAK matrici mijenja boja PAK/ TiO_2 filmova i kod onih pripremljenih *in situ* i *ex situ*. S obzirom da je čisti PAK proziran dodatkom TiO_2 u PAK matricu dolazi do izraženijeg obojenja te je ono jače izraženo povećanjem koncentracije punila. PAK/ TiO_2 film pripremljen s punilom CCR 150 *in situ* ima znatno manju vrijednost promjene boje u odnosu na film pripremljen *ex situ* načinom i u odnosu na PAK/ TiO_2 sustave s punilom CCR 200 Mn.



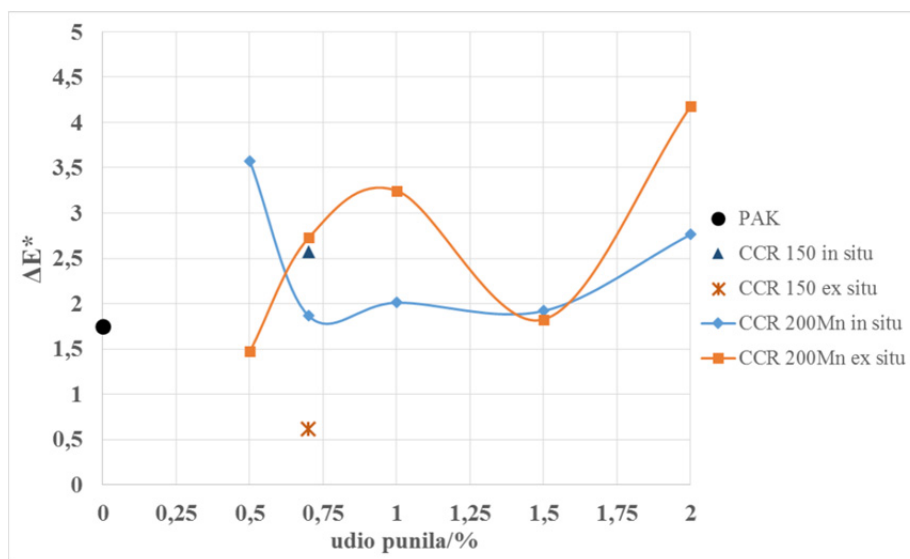
Slika 30. Ovisnost promjene boje o udjelu punila TiO₂ prije UV zračenja u odnosu na čistu PAK matricu

Na slici 31 prikazana je promjena boje **nakon UV zračenja** PAK/TiO₂ filmova u odnosu na čistu PAK matricu kako bi se istražio utjecaj dodatka različitih udjela punila na promjenu boje PAK matrice. Vidljivo je da i nakon UV zračenja dodatak punila CCR 200 Mn utječe na promjenu boje na sličan način kao i prije zračenja, odnosno vrijednosti promjene boje su u rasponu od 2,0 do 4,5 bez obzira na način priprave. Međutim rezultati promjene boje filmova s punilom CCR 150 pokazuju da je nakon zračenja promjena boje filmova znatno manja, što je izraženije za sustav pripravljen *in situ*. Promjena boje filma pripravljenog *in situ* smanjena je za 78 %, a filma pripravljenog *ex situ* za 64 % nakon provedenog UV zračenja. S obzirom da je ΔE^* *in situ* filma nakon UV zračenja jako niska može se zaključiti da je dodatak ovog punila najmanje utjecalo na promjenu boje u odnosu na čistu PAK matricu. Prema ranijim istraživanjima¹⁵ promjena boje povećava se s povećanjem udjela punila zbog jače izraženog bijelog obojenja što je uočeno i na slikama 30 i 31.



Slika 31. Ovisnost promjene boje o udjelu punila TiO_2 nakon UV zračenja u odnosu na čistu PAK matricu

Na slici 32 prikazana je promjena boje PAK/ TiO_2 filmova nakon 504 sata UV zračenja u odnosu na vrijednost boje PAK/ TiO_2 filmova prije zračenja. Film pripremljen *ex situ* s punilom CCR 150 ima najmanju promjenu boje.

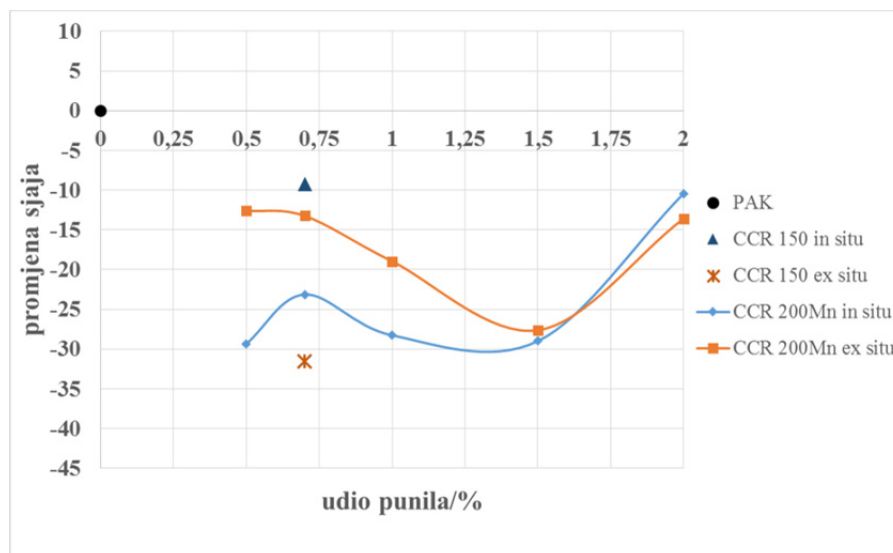


Slika 32. Ovisnost boje o udjelu punila TiO_2 nakon UV zračenja za svaki sustav

Na slikama 33-35 prikazane su ovisnosti sjaja o udjelu TiO_2 punila prije i nakon UV zračenja kod PAK/ TiO_2 filmova s različitim koncentracijama punila i različitim načinima pripreme. Kako bi se pratio utjecaj punila na promjenu sjaja PAK matrice (slika 33) promjena sjaja PAK/ TiO_2 filmova izračunata je iz razlike vrijednosti sjaja PAK/ TiO_2 filmova i PAK matrice

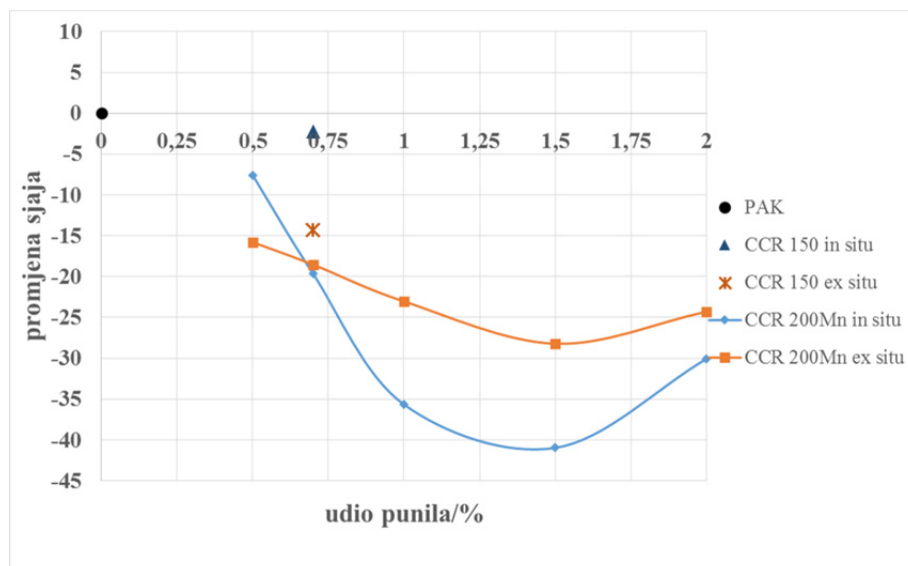
prije zračenja. Kako bi se pratio utjecaj punila na promjenu sjaja PAK matrice nakon UV zračenja (*slika 34*) promjena sjaja PAK/TiO₂ filmova izračunata je iz razlike vrijednosti sjaja PAK/TiO₂ filmova i PAK matrice nakon 504 sata zračenja. S ciljem ispitivanja utjecaja UV zračenja na sjaj PAK/TiO₂ filmova (*slika 35*) promjena sjaja izračunata je iz razlike vrijednosti sjaja PAK/TiO₂ filmova prije i nakon 504 sata zračenja.

Iz ovisnosti promjene sjaja o udjelu punila prije UV zračenja (*slika 33*) vidljivo je da se u usporedbi s čistom PAK matricom dodatkom TiO₂ punila smanjuju vrijednosti sjaja PAK/TiO₂ filmova. Filmovi pripremljeni *ex situ* s punilom CCR 200 Mn imaju veće vrijednosti sjaja od filmova pripremljenih *in situ* s istim punilom. Film pripremljen *in situ* s punilom CCR 150 ima najmanju promjenu sjaja u odnosu na čistu PAK matricu.



Slika 33. Ovisnost sjaja o udjelu punila TiO₂ prije UV zračenja u odnosu na čistu PAK matricu

Nakon UV zračenja vidljivo je da (*slika 34*) dodatak punila smanjuje sjaj PAK matrice. Filmovi pripremljeni *ex situ* s punilom CCR 200 Mn imaju veće vrijednosti sjaja od filmova pripremljenih *in situ* s istim punilom kao i prije provedenog UV zračenja (*slika 33*). U odnosu na čistu PAK matricu filmovi s punilom CCR 150 imaju manju promjenu sjaja od filmova s punilom CCR 200 Mn. Najmanju promjenu sjaja nakon UV zračenja pokazuje film PAK+0,7 % CCR 150 *in situ* čija vrijednost sjaja je gotovo identična vrijednosti sjaja PAK matrice nakon UV zračenja.

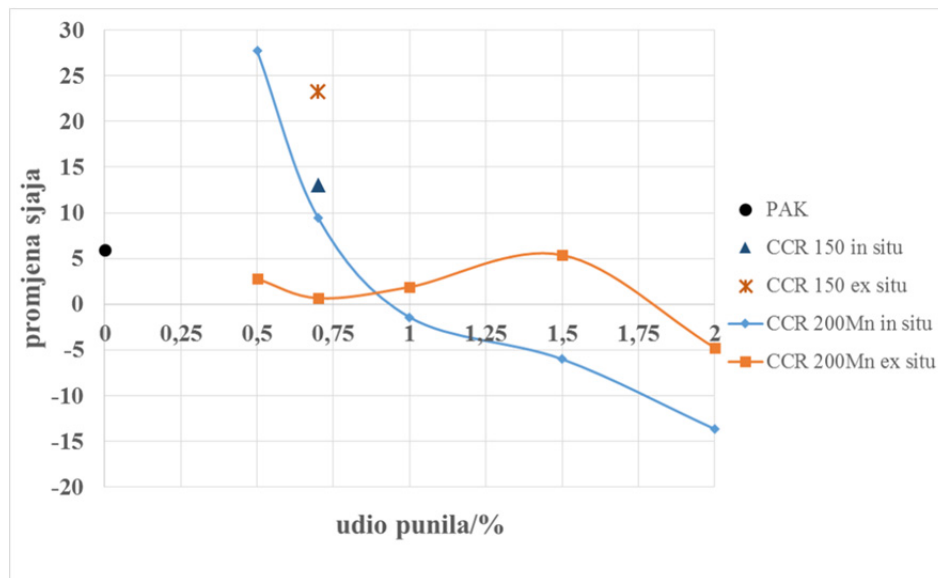


Slika 34. Ovisnost sjaja o udjelu punila TiO₂ nakon UV zračenja u odnosu na čistu PAK matricu

Na slici 35 prikazana je promjena sjaja PAK matrice i PAK/TiO₂ filmova nakon 504 sata UV zračenja u odnosu na vrijednost sjaja prije zračenja PAK/TiO₂ filmova. Iz rezultata je vidljivo da UV zračenje utječe na povećanje sjaja PAK matrice. Kod PAK/TiO₂ filmova s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* načinom pri niskim koncentracijama punila dolazi do povećanja sjaja UV zračenjem te sjaj kontinuirano opada povećanjem koncentracije punila. Dodatkom punila ≥ 1 % UV zračenje djeluje na smanjenje sjaja PAK/TiO₂ filmova pripremljenih *in situ* načinom u odnosu na njihov sjaj prije zračenja. Kod PAK/TiO₂ filmova pripremljenih *ex situ* načinom vidljivo je da UV zračenje povećava sjaj PAK/TiO₂ filmova te da količina punila nema tako značajan utjecaj na sjaj kao kod sustava pripremljenih *in situ* načinom. Filmovi s 0,7 % punila CCR 150 imaju veći sjaj u odnosu na filmove s punilom CCR 200 Mn. Analiza dobivenih rezultata pokazuje da dodatak manjih količina punila (do 1 %) u sustave pripremljene *in situ* polimerizacijom znatnije povećava promjenu sjaja uzrokovanu UV zračenjem.

Prijašnje istraživanje komercijalnog poliakrilatnog premaza s koloidnim TiO₂ pripremljenog *ex situ* metodom pokazalo je da se prvih mjesec dana izlaganja sjaj povećao što se pripisuje relaksaciji premaza izazvanom povećanom temperaturom tijekom UV zračenja¹⁵. Iz rezultata dobivenih u ovom radu također je vidljivo da se sjaj PAK matrice kao i sjaj PAK/TiO₂ filmova povećao nakon provedenog UV zračenja. Za PAK/TiO₂ filmove s većom količinom punila pripremljenim *in situ* načinom dolazi do smanjenja sjaja nakon zračenja, a moguća posljedica je smanjenje relaksacije premaza. Kod sustava pripremljenih *in situ* punilo

je bolje raspodijeljeno u matrici te to može biti uzrok jačeg djelovanja na relaksaciju premaza u odnosu na sustave pripravljene *ex situ* načinom.

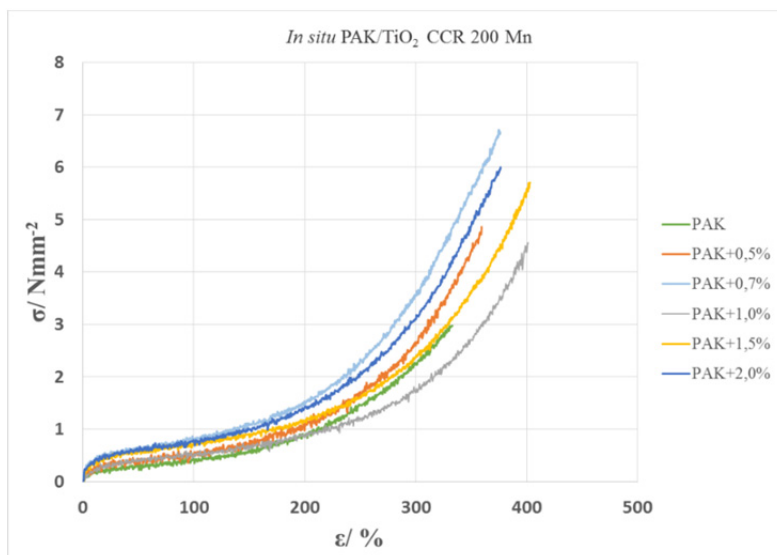


Slika 35. Ovisnost sjaja o udjelu punila TiO_2 nakon UV zračenja za svaki sustav

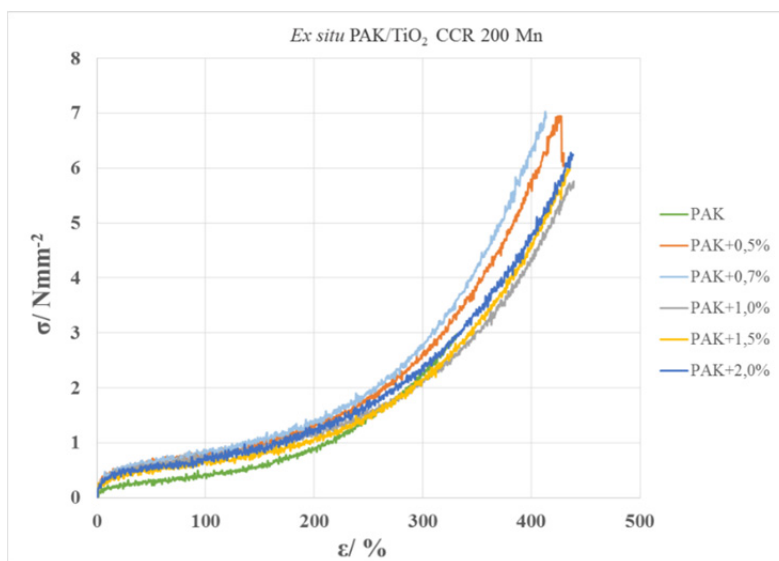
4.3. Mehanička svojstva PAK/ TiO_2 filmova

4.3.1. Prije izlaganja UV zračenju

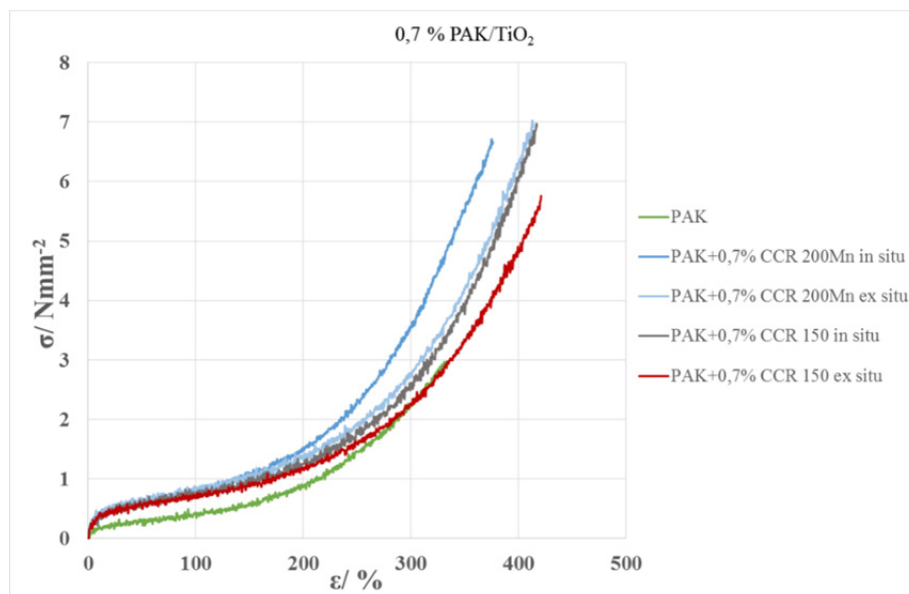
Na slikama 36-38 prikazana je ovisnost naprezanja (σ) o istezanju (ϵ) za PAK/ TiO_2 filmove ovisno o udjelu punila, vrsti punila i načinu pripreme sustava. Iz slika 36-37 vidljivo je da s obzirom na izgled krivulja filmovi imaju svojstva elastomera. Odlikuje ih mali modul elastičnosti, veliko prekidno istezanje i velika prekidna čvrstoća.



Slika 36. Ovisnost naprežanje-istežanje za PAK/TiO₂ sustave dobivene *in situ* polimerizacijom



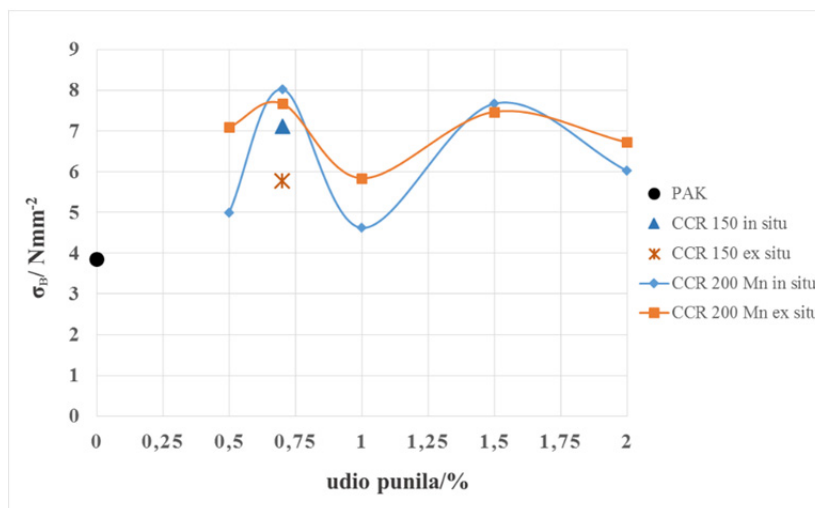
Slika 37. Ovisnost naprežanje-istežanje za PAK/TiO₂ sustave dobivene *ex situ* načinom priprave



Slika 38. Ovisnost naprežanje-istežanje za sve PAK/TiO₂ sustave pri koncentraciji 0.7% TiO₂

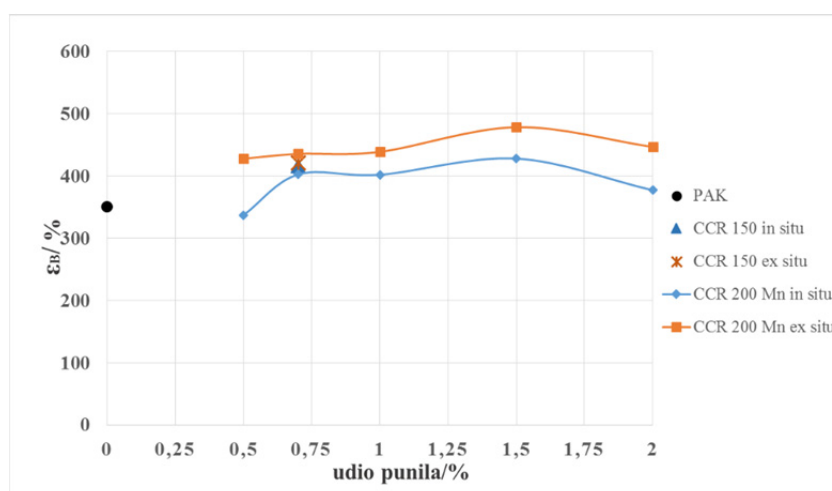
Iz krivulja naprežanje-istežanje dobivene su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istežanja, modula elastičnosti i rada kidanja te su na *slikama 39-42* prikazane u ovisnosti o udjelu punila.

Iz *slike 39* koja prikazuje ovisnost prekidne čvrstoće (σ_B) o udjelu punila vidljivo je da se dodatkom TiO₂ punila povećava vrijedost prekidne čvrstoće u odnosu na čistu poliakrilatnu matricu. Vrijednost prekidne čvrstoće za čisti PAK je 3,84 Nmm⁻² dok za sustave s punilom ta vrijednost varira od 4,86-8,02 Nmm⁻². Isti utjecaj punila punila na prekidnu čvrstoću PAK vidljiv je kod sustava pripremljenih *in situ* i *ex situ* načinom. Kod sustava dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme najviše vrijednosti prekidne čvrstoće pokazuju PAK/TiO₂ sustavi s 0,7 % i 1,5 % punila. Kod filmova pripremljenih s 0,7 % punila CCR 150 vrijednosti prekidne čvrstoće su veće od vrijednosti za čistu PAK matricu. Usporedbom vrijednosti za sustave s različitim vrstom TiO₂ punila vidljivo je da je prekidna čvrstoća veća kod uzoraka s TiO₂ CCR 200 Mn.



Slika 39. Ovisnost prekidne čvrstoće o udjelu punila TiO₂

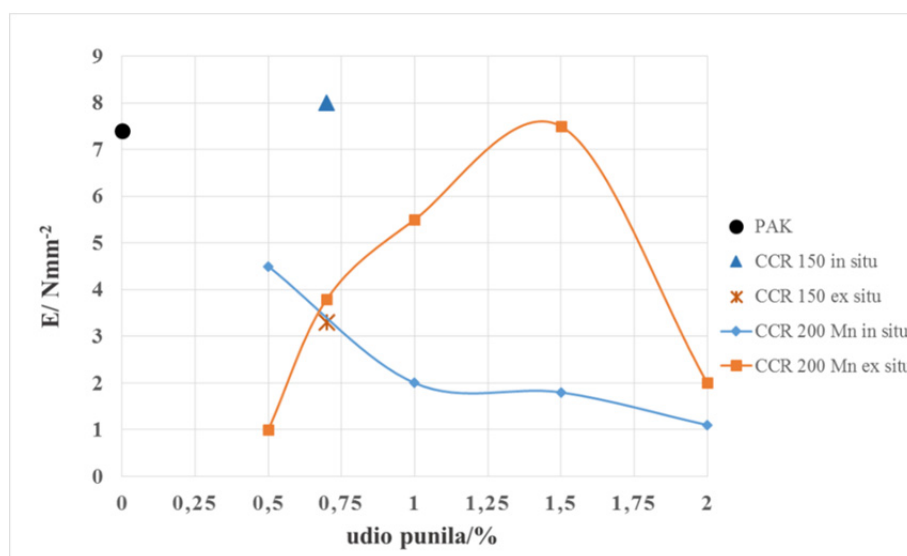
Prekidno istežanje (ϵ_B) čistog PAK iznosi oko 350 % te je vidljivo da ta vrijednost raste dodatkom TiO₂ punila (slika 40). Kod sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom vrijednosti prekidnog istežanja su niže od onih dobivenih *ex situ*. Punilo često povećava prekidnu čvrstoću polimerne matrice, ali i snižava prekidno istežanje što je pokazalo i prijašnje istraživanje²⁶. Međutim, PAK/TiO₂ sustavi uz povećanje prekidne čvrstoće imaju i visoke vrijednosti prekidnog istežanja. To je posljedica visoke fleksibilnosti poliakrilatne matrice tako da dodatak do maksimalno 2 % punila ne utječe na sniženje prekidnog istežanja PAK matrice. Kod koncentracije 0.7 % niti jedna vrsta punila (CCR 200 Mn i CCR 150) nema utjecaja na prekidno istežanje.



Slika 40. Ovisnost prekidnog istežanja o udjelu punila TiO₂

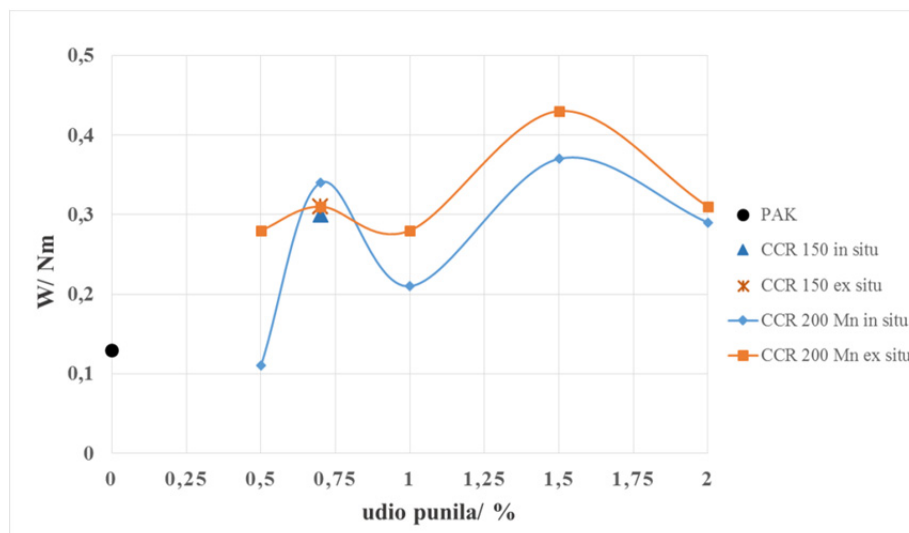
Na slici 41 prikazana je ovisnost modula elastičnosti (E) o udjelu punila te je vidljivo da se on dodatkom TiO₂ punila u PAK matricu manjio. Kod filma s 0,7 % CCR 200 Mn TiO₂

pripremljenog *in situ* emulzijskom polimerizacijom vrijednost modula iznosila je $51,9 \text{ Nmm}^{-2}$, dok su sve ostale vrijednosti ispod 8 Nmm^{-2} pa ovaj rezultat može biti posljedica eksperimentalne pogreške. Film pripravljen s punilom CCR 150 *in situ* načinom pokazuje najveću vrijednost modula elastičnosti koja je i nešto viša u odnosu na modul čiste PAK matrice. Rastezni modul mjeri se kao nagib početnog dijela krivulje naprezanje – istežanje, dakle to je svojstvo koje se mjeri pri malim deformacijama. Što je veći modul veća je sila potrebna za rastežanje polimernih lanaca. Obično dodatak punila djeluje na porast rasteznog modula, a posljedica toga je što punilo ima znatno veći modul od polimerne matrice. Za ispitivane PAK/TiO₂ sustave dodatak 2 % punila ne utječe na modul ili se on smanjuje što može posljedica niske koncentracije nanopunila u PAK matrici.



Slika 41. Ovisnost modula elastičnosti o udjelu punila TiO₂

Rad (W) je određen površinom ispod krivulje naprezanje-istežanje, a definira energiju potrebnu za kidanje uzorka, odnosno predstavlja mjeru žilavosti materijala. Ovisnost rada kidanja o udjelu punila prikazana je na *slici 42*. Vrijednost rada čiste PAK matrice iznosi 0,13 Nm te je vidljivo da dodatkom TiO₂ punila ta vrijednost raste do 0,43 Nm za sve PAK/TiO₂ filmove. I kod sustava dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom priprave najviše vrijednosti rada pokazuje PAK/TiO₂ sustav s 1,5 % punila što znači da je pri toj koncentraciji film najžilaviji. Kod filmova dobivenih *ex situ* načinom priprave vrijednosti rada su veće od onih dobivenih *in situ*. Filmovi s 0,7 % punila CCR 150 pokazuju gotovo iste vrijednosti rada kao i filmovi s 0,7 % punila CCR 200 Mn.



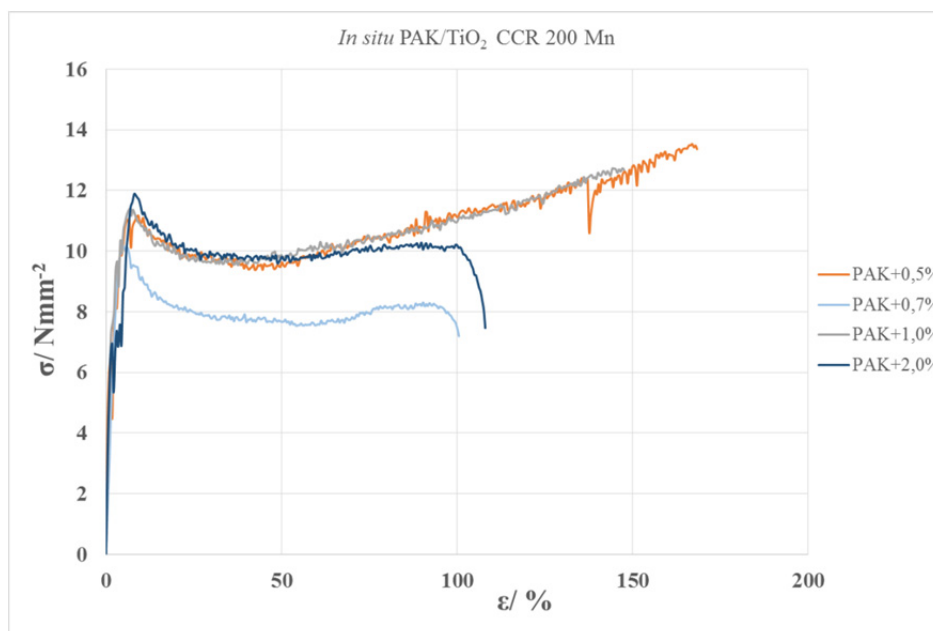
Slika 42. Ovisnost rada o udjelu punila TiO₂

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se dodatkom TiO₂ poboljšavaju mehanička svojstva PAK matrice. Istraživanje utjecaja TiO₂ nanočestica na svojstva poliakrilatnih premaza pokazalo je da se dodavanjem TiO₂ povećava prekidna čvrstoća kao i u sustavima ispitivanima u ovom radu²⁶. Kod svih sustava se dodatkom punila u PAK matricu povećala prekidna čvrstoća uzorka što znači da je potrebna veća sila, odnosno naprezanje da uzorak pukne u usporedbi s čistom PAK matricom. S obzirom da modul elastičnosti predstavlja mjeru krutosti materijala može se zaključiti da su PAK i PAK/TiO₂ filmovi elastomeri jer imaju niži modul elastičnosti pa se lako rastežu ili savijaju. Također, PAK/TiO₂ filmovi su dosta žilavi jer imaju veće vrijednosti rada od čiste PAK matrice što znači da su sposobni plastično se deformirati prije nego dođe do loma.

Poznato je da se *in situ* načinom pripreme nanokompozita postiže najbolja dispergiranoost punila unutar polimerne matrice te se stoga navedenim načinom pripreme mogu očekivati bolja mehanička svojstva u odnosu na sustave pripravljene *ex situ* načinom. Međutim, rezultati ovog istraživanja pokazali su suprotan učinak dodatka punila u ovisnosti o načinu pripreme nanokompozita na mehanička svojstva PAK matrice. Moguće objašnjenje je da u istraživanim sustavima pripravljenim *ex situ* načinom agregati punila ne uzrokuju popuštanje sustava. Stoga bolji kontinuitet matrice ovih sustava omogućava više vrijednosti prekidnog istezanja i rada kidanja.

4.3.2. Nakon izlaganja UV zračenju

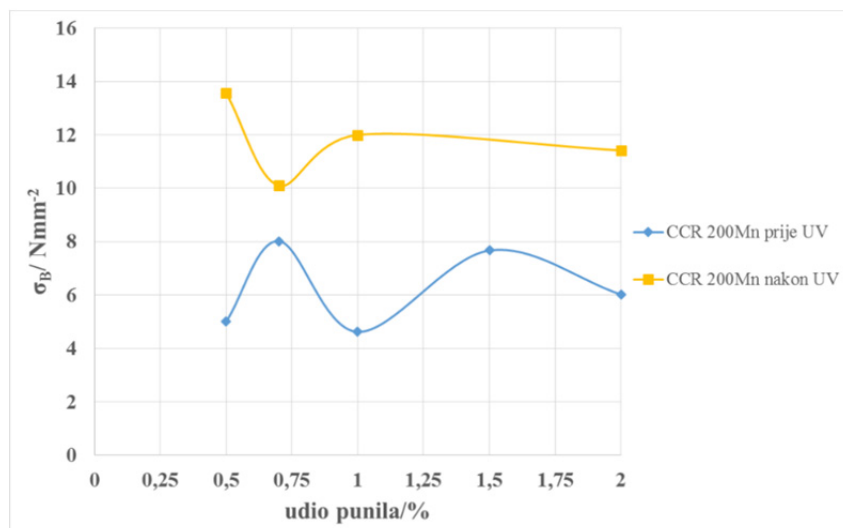
Na slici 43 prikazana je ovisnost napreznja (σ) o istezanju (ϵ) za PAK/TiO₂ sustave s različitim koncentracijama punila CCR 200 Mn TiO₂ pripremljeni *in situ* emulzijskom polimerizacijom. Rastezno ispitivanje nakon što su filmovi bili izloženi UV zračenju uspješno je provedeno samo za uzorke prikazane na slici 43, svi ostali su već na dodir pucali što je posljedica porasta krutosti filmova te stoga nije bilo moguće mjeriti mehanička svojstva. U usporedbi s uzorcima prije UV zračenja (slika 36) vidljivo je da se nakon UV zračenja (slika 43) promijenio izgled krivulje što znači da PAK/TiO₂ filmovi više nemaju svojstva elastomera nego tvrdih i žilavih materijala. Imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istezanje pri gotovo konstantnom napreznju.



Slika 43. Ovisnost napreznja-istezanje za PAK/TiO₂ sustav dobiven *in situ* polimerizacijom

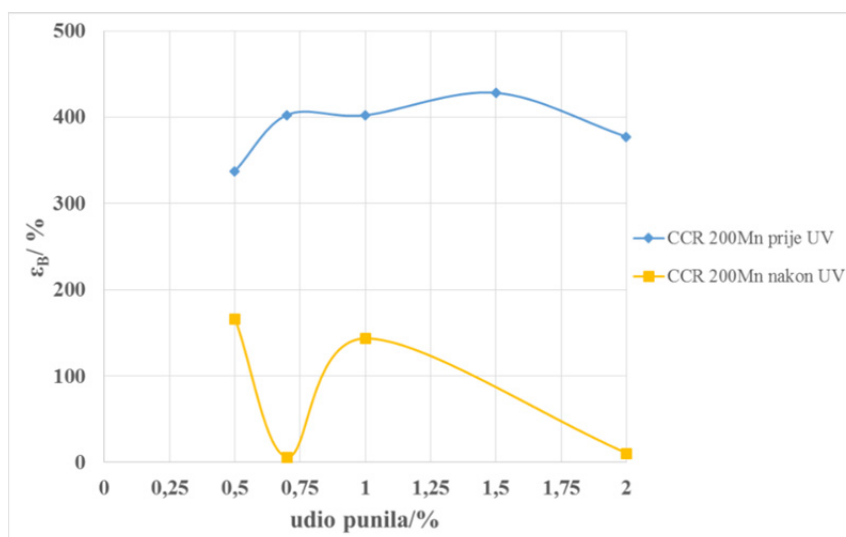
Na slikama 44-47 prikazane su ovisnosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, modula elastičnosti i rada kidanja o udjelu punila za PAK/TiO₂ sustave pripravljene *in situ* metodom prije i nakon UV zračenja.

Vidljivo je da su se svim filmovima nakon UV zračenja povećale vrijednosti prekidne čvrstoće (slika 44). Primjerice kod filma s 1 % punila vidljivo je da je vrijednost prekidne čvrstoće nakon UV zračenja 12 Nmm⁻² dok je prije UV zračenja ta vrijednost kod istog uzorka bila 4,62 Nmm⁻² što je gotovo tri puta više.



Slika 44. Ovisnost prekidne čvrstoće o udjelu punila za PAK/TiO₂ sustav dobiven *in situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

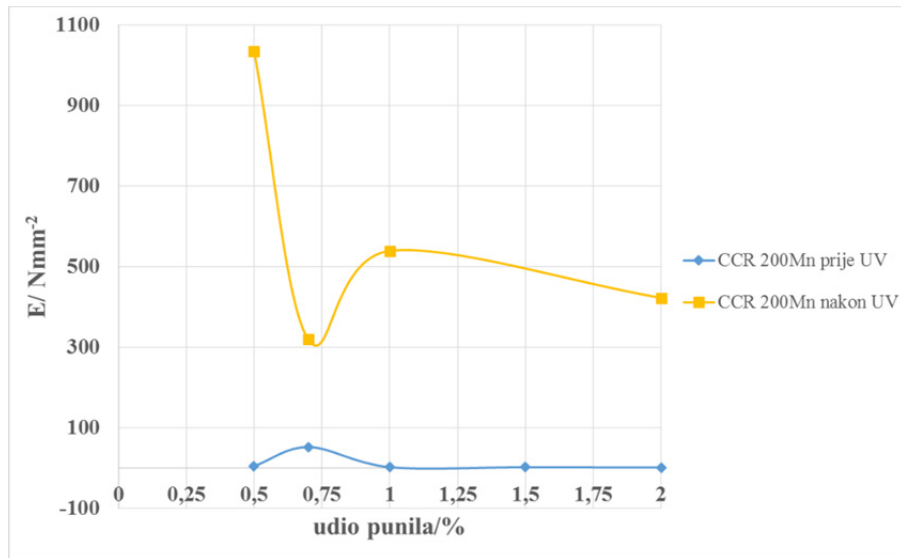
Nakon UV zračenja filmovima su se značajno smanjile vrijednosti prekidnog istezanja (slika 45). Kod filma s 1 % punila vidljivo je da je vrijednost prekidnog istezanja nakon UV zračenja oko 143 % dok je prije UV zračenja ta vrijednost iznosila 402 % što je gotovo trostruko manje.



Slika 45. Ovisnost prekidnog istezanja o udjelu punila za PAK/TiO₂ sustav dobiven *in situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

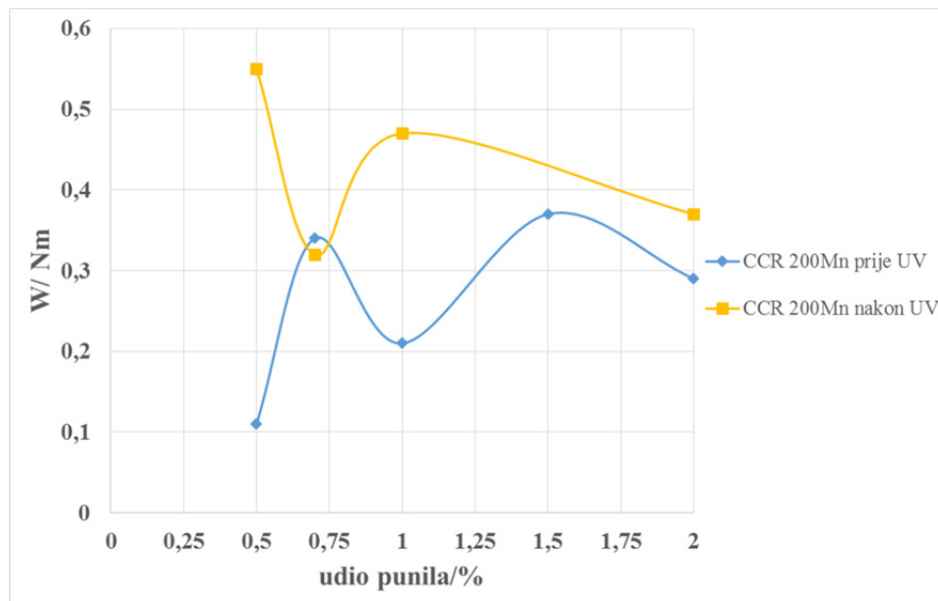
Iz ovisnosti modula elastičnosti (E) o udjelu punila (slika 46) vidljiv je veliki porast vrijednosti modula elastičnosti kod PAK/TiO₂ sustava nakon UV zračenja te je posljedica toga krtost filmova. Prema istraživanju dodatkom TiO₂ u poliakrilatnu matricu nakon UV

zračenja povećao se modul elastičnosti te se njegovo povećanje pripisuje umrežavanju polimera zbog fotodegradacije²⁶.



Slika 46. Ovisnost modula elastičnosti o udjelu punila za PAK/ TiO_2 sustav dobiven *in situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

Ovisnost rada kidanja (W) o udjelu punila prikazana je na *slici 47* te je vidljiv porast njegove vrijednosti kod filmova nakon UV zračenja.



Slika 47. Ovisnost rada o udjelu punila za PAK/ TiO_2 sustav dobiven *in situ* polimerizacijom prije i poslije UV zračenja

Mehanička svojstva filmova nakon UV zračenja bilo je moguće izmjeriti samo na PAK/TiO₂ filmovima pripremljenih s punilom CCR 200 Mn *in situ* načinom. Ostali filmovi kao i čista PAK matrica nakon UV zračenja imali su znatno narušena mehanička svojstva te su postali izrazito kruti i bilo je nemoguće izrezati i pripremiti uzorke za rastezno ispitivanje. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da UV zračenje kao i način pripreme (*in situ* i *ex situ*) PAK/TiO₂ sustava te vrsta TiO₂ punila značajno utječu na mehanička svojstva materijala. Dobiveni rezultati su u skladu s činjenicom da UV zračenje uzrokuje degradaciju materijala, a posljedica je promjena mehaničkih svojstava i boje materijala²³. Prijašnje istraživanje utjecaja TiO₂ nanočestica na svojstva komercijalnog poliakrilatnog premaza pokazalo je da se nakon djelovanja vanjskih uvjeta, odnosno UV zračenja povećala prekidna čvrstoća i modul elastičnosti, a prekidno istezanje se smanjilo²⁶. Isti rezultati dobiveni su i u ovom radu za PAK/TiO₂ sustave pripremljene *in situ* načinom.

5. ZAKLJUČCI

- Iz dobivenih mikrografija vidljiva je ravnomjernija **raspodjela punila** u filmovima dobivenim iz emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom u odnosu na raspodjelu u filmovima dobivenim iz emulzija pripremljenih *ex situ* načinom pripreve. Usporedbom filmova pripremljenih s 0,7 % različito obrađenih TiO₂ punila (CCR 150 i CCR 200 Mn) vidljiva je ravnomjernija raspodjela punila u filmovima s CCR 150 punilom neovisno o načinu pripreve. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da na morfologiju PAK/TiO₂ nanokompozita utječe koncentracija i vrsta punila te način pripreve nanokompozita. UV zračenje nema vidljivog utjecaja na morfologiju PAK/TiO₂ filmova.
- Istraživanjem je dobiveno da se za filmove pripremljene *in situ* i *ex situ* načinom promjena **boje** i prije i nakon zračenja povećava u odnosu na PAK matricu s povećanjem koncentracije TiO₂ punila. PAK/TiO₂ film pripremljen s punilom CCR 150 *in situ* načinom ima manje vrijednosti promjene boje prije zračenja u odnosu na ostale PAK/TiO₂ sustave. Od svih istraživanih sustava najmanju promjenu boje uzrokovanu zračenjem ima sustav s punilom CCR 150 pripremljen *ex situ*.
- Mjerenjem **sjaja** dobiveno je da se dodatkom TiO₂ punila smanjuju vrijednosti sjaja PAK/TiO₂ filmova u usporedbi s čistom PAK matricom prije i nakon zračenja. Filmovi pripremljeni *ex situ* načinom pripreme s punilom CCR 200 Mn imaju veće vrijednosti promjene sjaja od filmova pripremljenih *in situ*. Analiza dobivenih rezultata pokazuje da dodatak manjih količina punila (do 1 %) u sustave pripremljene *in situ* polimerizacijom znatnije povećava promjenu sjaja uzrokovanu UV zračenjem. Kod PAK/TiO₂ filmova pripremljenih *ex situ* načinom vidljivo je da UV zračenje povećava sjaj PAK/TiO₂ filmova te da količina punila nema tako značajan utjecaj na sjaj kao kod sustava pripremljenih *in situ* načinom. Filmovi s 0,7 % punila CCR 150 imaju veći sjaj u odnosu na filmove s punilom CCR 200 Mn.
- Na temelju dobivenih rezultata **mehaničkih svojstava** PAK/TiO₂ filmova prije zračenja može se zaključiti da se dodatkom TiO₂ poboljšavaju mehanička svojstva. Kod svih sustava se dodatkom punila u PAK matricu povećala prekidna čvrstoća uzorka, povećalo prekidno istezanje, smanjio modul elastičnosti i povećao rad loma.

Bolja mehanička svojstva prije UV zračenja pokazuju filmovi pripremljeni *ex situ* načinom.

PAK/TiO₂ filmovi nakon UV zračenja više nemaju svojstva elastomera nego tvrdih i žilavih materijala. Rastezno ispitivanje nakon UV zračenja uspješno je provedeno samo za filmove pripremljene *in situ* emulzijskom polimerizacijom. Nakon UV zračenja kod PAK/TiO₂ filmova pripremljenih *in situ* načinom vidljivo je da su se povećale vrijednosti prekidne čvrstoće, modula elastičnosti i rada loma, ali se značajno smanjila vrijednost prekidnog istezanja. PAK matrica i PAK/TiO₂ filmovi pripremljeni *ex situ* načinom su već na dodir pucali što je posljedica porasta krutosti filmova te se može zaključiti da UV zračenje i način pripreme nanokompozita značajno utječu na mehanička svojstva materijala.

6. LITERATURA

1. Stuart C. Thickett, Robert G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer* **48** (2007) 6965–6991.
2. Lovell P., Emulsion polymerization and Emulsion polymers, John Wiley&Sons, West Sussex, 1997., str.38-40.
3. Chern C.S., Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 443–486.
4. Eliseeva V.I, Ivanchev S.S, Kuchanov S.I, Lebedev A.V, Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, New York: Plenum Publishing Corporation, 1981., str.3-5.
5. Janović Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
6. 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.39-40., 46-47.
7. Javier I, Amalvy M.J, Unzué H.A.S, José M.A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization: Colloidal Properties, Film-Water Absorption and Surfactant Exudation. *J. Polym. Sci.* **40** (2002) 2994–3000.
8. Kaczorowski M., Rokicki G., Reactive surfactants – chemistry and applications. Part II. Surface-active initiators (inisurfs) and surface-active transfer agents (transurfs), *Polimery* **62** (2017) 79-85.
9. Mollet H., Grubenmann A., Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms, WILEY-VCH, Weinheim, 2001., str.59-85.
10. Kurajica S., Lučić Blagojević S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
11. Macan, J., Polimerni nanokompoziti, Kompozitni materijali, interna skripta, FKIT, 2012., str.59.
12. Amin M., Methods for preparation of nano-composites for outdoor insulation applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **34** (2013) 173-184.
13. Buhin Šturlić Z., Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-(metil- metakrilat)]/silika nanosustava, Doktorski rad, FKIT, Zagreb, 2013.
14. <http://nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/titanium-dioxide> (pristup 26. 5. 2017.)

15. Miklečić J., Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb, 2013.
16. Ivanković A., Nanostrukturirani premazi za zaštitu od korozije na osnovi TiO₂, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
17. <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate> (pristup 1. 6. 2017.)
18. Baumgartner B., Bojdys M. J. and M. M. Unterlass, Geomimetics for Green Polymer Synthesis: Highly Ordered Polyimides via Hydrothermal Techniques, *Polym. Chem.* **5** (2014) 3771-3776.
19. Keller A., Morphology of polymers, *Pure&Appl. Chem.* **64** (1992) 193-204.
20. Szybowicz M., Nowicka A. B., Sadej M., Andrzejewska E., Drozdowski M., Morphology of polyacrylate/nanosilica composites as studied by micro-Raman spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* **1070** (2014) 131–136.
21. Kovačić T, Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010. str.117-143.
22. Nowicki M., Richter A., Wolf B., Kaczmarek H., Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV, *Polymer* **44** (2003) 6599–6606.
23. <https://www.coleparmer.com/tech-article/uv-properties-of-plastics> (pristup 27.06.2017.)
24. Bradbury S., Bracegirdle B., Introduction to Light Microscopy. New York: Springer-Verlag, 1998. str.46.
25. Grbac M., Karakterizacija PAK/TiO₂ emulzija pripremljenih in situ polimerizacijom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2017.
26. Miklečić J., Lučić Blagojević S., Petrić M., Jirouš-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.

7. ŽIVOTOPIS

Antonija Višević [REDACTED] Osnovnu školu završila je u Vrbovcu nakon čega je upisala Zdravstveno učilište u Zagrebu, smjer farmaceutski tehničar. Srednju školu završava 2011. te na temelju položene državne mature upisuje preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studentsku praksu odradila je u laboratoriju mesne industrije PIK Vrbovec. Preddiplomski studij završava 2015. s akademskim nazivom Sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva te u jesen iste godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi.