

# Utjecaj koncentracije titanijevog dioksida na svojstva poliakrilatnih sustava

---

Ačkar, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*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:149:312727>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Petra Ačkar**

# **DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2020.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Petra Ačkar**

**Utjecaj koncentracije titanijevog dioksida na svojstva poliakrilatnih  
sustava**

**DIPLOMSKI RAD**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

**Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević**

**Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić**

**Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko**

**Zagreb, rujan 2020.**

*Zahvaljujem svojoj divnoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na dodijeljenoj temi, strpljenju i ukazanom povjerenju prilikom izrade ovog rada.*

*Veliko hvala i doktorandici Martini Zeljko na pomoći oko izrade eksperimentalnog dijela, brojnim savjetima, potpori i ugodnom društvu.*

*Također zahvaljujem i asistentu Roku Blažicu, sa Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju, što je spremno uskočio u pomoć prilikom tehničkih poteškoća.*

*Hvala i djelatnicima Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku koji su omogućili mjerenje zeta potencijala emulzija.*

*Posebno hvala mojoj obitelji koja mi je pružala podršku tijekom studija.*

*I za kraj, hvala mojim kolegama i dragim prijateljima koji su mi uljepšali studentske dane zajedničkim učenjima, nezaboravnim druženjima i brojnim kavama u „Krivom“, bez vas ništa ne bi bilo isto!*

## SAŽETAK

Poliakrilati su zbog svoje široke primjenjivosti postali vrlo rasprostranjeni materijali u zadnja dva stoljeća. Obogaćivanjem materijala nanopunilima, pri čemu je bitno obratiti pozornost na dobru dispergiranoost punila unutar matrice i njihovu kompatibilnost, mogu se kreirati svojstva materijala te dobiti nanokompoziti željenih primjenskih svojstava. Titanijev (IV) oksid je široko primjenjivo, stabilno i netoksično anorgansko nanopunilo koje se odlikuje brojnim korisnim svojstvima.

U ovom radu sintetizirane su čista poliakrilatna (PAK) emulzija, kao i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije u rasponu udjela TiO<sub>2</sub> od 1 % do 4 % prema masi monomera. Kao tehnike sinteze korištene su *in situ* emulzijska polimerizacija te *ex situ* način priprave. Karakterizacija emulzija bila je usmjerena na određivanje gustoće, pH vrijednosti, vremena istjecanja, reoloških svojstava te zeta potencijala emulzija.

Rezultati su pokazali da dodatkom TiO<sub>2</sub> nanopunila dolazi do neznatne promjene gustoće emulzija pri čemu je ta promjena različita za *in situ* i *ex situ* sustave. pH emulzija je kiseo i raste dodatkom TiO<sub>2</sub>. Ispitivanjem reoloških svojstava utvrđeno kako sve emulzije, neovisno o načinu priprave, pokazuju Newtonsko ponašanje te su vremenski neovisne. Viskoznosti svih sustava s TiO<sub>2</sub> veće su u odnosu na čistu PAK emulziju. Porastom koncentracije TiO<sub>2</sub> viskoznost *ex situ* pripremljenih sustava neznatno se povećava u odnosu na čistu PAK emulziju. Viskoznosti sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom su veće u odnosu na *ex situ* pripremljene sustave. Mjerenje zeta potencijala ukazuje na promjenu stabilnosti emulzija već tijekom samog mjerenja, a kao najstabilnijom pokazala se PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija s 1 % TiO<sub>2</sub> pripremljena *in situ* polimerizacijom.

**Ključne riječi:** poliakrilatne emulzije, titanijev dioksid, emulzijska polimerizacija

## ABSTRACT

Polyacrylates, due to their applicability, have become highly used materials in the past two centuries. By replenishing materials with nanofillers (while keeping in mind the importance of optimal dispersion of the filler within the matrix and filler/matrix compatibility) the properties of materials can be tailored and nanocomposites of the desired application properties can be obtained. Titanium (IV) oxide is an extremely popular, stable and non-toxic inorganic nanofiller known for its various useful properties.

In this work, pure polyacrylate (PA) emulsion was synthesized, as well as PA/TiO<sub>2</sub> emulsions with TiO<sub>2</sub> in concentration range from 1 % to 4 % by monomer mass. Emulsions were prepared by *in situ* emulsion polymerization and by *ex situ* procedure. Emulsion density, pH value, flow rate, rheological properties and zeta potential were determined.

The results show that the addition of TiO<sub>2</sub> nanofiller leads to insignificant change in emulsion density, and this change is different for *in situ* and *ex situ* systems. Emulsion's pH is acidic and increases with the addition of TiO<sub>2</sub>. Investigation of rheological properties implies that all emulsions, regardless of the preparation method, show Newtonian behaviour and are time-independent. The viscosities of all systems with TiO<sub>2</sub> are higher compared to pure PA emulsion. As the concentration of TiO<sub>2</sub> increases, the viscosity of *ex situ* prepared systems compared to pure PA emulsion slightly increases. The viscosities of systems obtained by *in situ* polymerization are higher compared to *ex situ* systems. Zeta potential measurement indicates a change in the emulsion stability during the measurement. The most stable emulsion is PA/TiO<sub>2</sub> emulsion with 1 % TiO<sub>2</sub> prepared via *in situ* polymerization.

**Keywords:** polyacrylate emulsions, titanium dioxide, emulsion polymerization

## SADRŽAJ

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD .....                                                   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....                                          | 3  |
| 2.1. POLIMERI ESTERA AKRILNE KISELINE .....                     | 3  |
| 2.1.1. Poli (metil-metakrilat) – PMMA.....                      | 3  |
| 2.1.2. Poli (butil-akrilat) – PBA .....                         | 5  |
| 2.2. TITANIJEV (IV) OKSID.....                                  | 5  |
| 2.2.1. Struktura $\text{TiO}_2$ .....                           | 5  |
| 2.2.2. Svojstva i primjena $\text{TiO}_2$ .....                 | 6  |
| 2.2.3. Utjecaj $\text{TiO}_2$ na zdravlje .....                 | 7  |
| 2.3. EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA .....                            | 7  |
| 2.3.1. Komponente emulzijske polimerizacije .....               | 9  |
| 2.3.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije .....                | 13 |
| 2.3.3. Metode emulzijske polimerizacije akrilnih monomera ..... | 16 |
| 2.3.4. Stabilnost emulzija.....                                 | 16 |
| 2.4. FORMIRANJE FILMA IZ EMULZIJE .....                         | 19 |
| 2.5. POLIMERNI NANOKOMPOZITI .....                              | 21 |
| 2.6. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE.....                               | 23 |
| 2.6.1. Određivanje gustoće.....                                 | 24 |
| 2.6.2. Mjerenje pH vrijednosti.....                             | 24 |
| 2.6.3. Vrijeme istjecanja .....                                 | 25 |
| 2.6.4. Reološka svojstva.....                                   | 26 |
| 2.6.5. Zeta-potencijal .....                                    | 27 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                    | 31 |
| 3.1. Materijali.....                                            | 31 |
| 3.2. Metode pripreve PAK/ $\text{TiO}_2$ emulzija.....          | 32 |
| 3.3. Karakterizacija emulzija.....                              | 34 |
| 3.3.1. Određivanje gustoće.....                                 | 34 |
| 3.3.2. Mjerenje pH vrijednosti.....                             | 35 |
| 3.3.3. Mjerenje vremena istjecanja .....                        | 36 |

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3.3.4. Određivanje reoloških svojstava .....         | 37 |
| 3.3.5. Određivanje zeta potencijala.....             | 38 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA.....                         | 39 |
| 4.1. Izgled emulzija .....                           | 39 |
| 4.2. Rezultati određivanja gustoće.....              | 40 |
| 4.3. Rezultati mjerenja pH vrijednosti .....         | 41 |
| 4.4. Rezultati mjerenja vremena istjecanja .....     | 42 |
| 4.5. Rezultati ispitivanja reoloških svojstava ..... | 43 |
| 4.6. Rezultati zeta potencijala .....                | 48 |
| 5. ZAKLJUČAK.....                                    | 51 |
| 6. LITERATURA .....                                  | 53 |

## 1. UVOD

Poliakrilati (PAK) su jedni od najkorisnijih materijala 20. i 21. stoljeća koji nalaze primjenu u mnogim područjima gdje su prioriteti kvaliteta, trajnost, sigurnost i visoka razina funkcionalnosti. Odlikuju se izvrsnim optičkim svojstvima, tvrdoćom, sporim izgaranjem i otpornošću na vremenske uvjete zbog čega imaju širok raspon primjene; od materijala za unutrašnjost vozila, fasadnih materijala, premaza i ljepila do stomatoloških materijala i apsorbera.<sup>1</sup> Najpoznatiji i najviše korišten je poli (metil-metakrilat) – PMMA.

Poliakrilati se najčešće dobivaju radikalnom polimerizacijom akrilatnih monomera u emulziji, a rjeđe u otopini dok suspenzijska polimerizacija i polimerizacija u masi za sada ne pokazuju nekakav značaj. Prednosti emulzijske polimerizacije su kratko trajanje, lako odvođenje reakcijske topline te niska viskoznost disperzije što omogućuje lakše rukovanje. Na svojstva gotovog proizvoda utječu mehanizam i kinetika reakcije.<sup>2</sup>

Titanijev (IV) oksid u prirodi se javlja u obliku minerala rutila, anatasa i brukita. Najpoznatiji je kao tzv. titanijevo bjelilo, odnosno bijeli pigment te zauzima gotovo 70% proizvodnje pigmenata jer posjeduje najveći difrakcijski indeks te sposobnost reflektiranja svjetlosti. Svoju primjenu nalazi u premazima, tintama, zubnim pastama, kozmetici i papirnoj industriji, a zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti, toplinske stabilnosti i mogućnosti UV apsorpcije posebno je zanimljiv kao punilo u polimernim nanokompozitima.<sup>3,4</sup>

Polimerni nanokompoziti su jedni od najsvestranijih materijala današnjice. Definiraju se kao višefazni sustavi koji se sastoje od matrice i punila čija je barem jedna dimenzija manja od 100 nm. Idealni su materijali za višenamjeske primjene jer se mogu dizajnirati tako da pokazuju kombinacije različitih svojstava. Njihova proizvodnja je kompleksan postupak jer zahtijeva pomni odabir polimerne matrice (termoplasti, termoseti ili elastomeri) i punila (organsko ili anorgansko) te njihova omjera i odabira procesa proizvodnje, a sve ovisno o željenim konačnim svojstvima materijala i njihovoj krajnjoj upotrebi. Za postizanje željenih svojstava nanokompozita potrebno je posvetiti pažnju obliku, orijentaciji i veličini čestica punila te kompatibilnosti s matricom i dispergiranošću punila unutar nje. Polimerni nanokompoziti koriste se u raznim industrijama među kojima su ambalažna, elektronička, električna, automotorna itd.<sup>5</sup>

U prethodnom istraživanju ispitan je utjecaj različitih vrsta TiO<sub>2</sub> nanopunila na svojstva PAK/TiO<sub>2</sub> sustava u udjelima 1 % mas., te načina pripreme emulzije (*in situ* i *ex situ*). Korištene

su dvije vrste punila dispergiranih u vodi (DW i DN) i dvije vrste praškastog (PN i PM(PVP)) TiO<sub>2</sub> nanopunila. Utvrđeno je da emulzije s DW nanopunilom, neovisno o tome jesu li pripravljene *in situ* ili *ex situ*, pokazuju najbolju dispergiranost i raspodjelu veličina čestica te najmanje utječu na povećanje viskoznosti i promjenu veličine čestica matrice.<sup>6</sup> Konačni cilj ovih istraživanja je priprava emulzije odnosno premaza koji će omogućiti učinkovitu zaštitu drva od UV zračenja.

Ciljevi ovoga rada su istražiti utjecaj načina priprave *in situ* i *ex situ* na svojstva PAK/TiO<sub>2</sub> (DW) emulzija te istražiti utjecaj koncentracije punila na svojstva PAK/TiO<sub>2</sub> (DW) emulzija u rasponu udjela 0-4 mas. % na masu monomera.

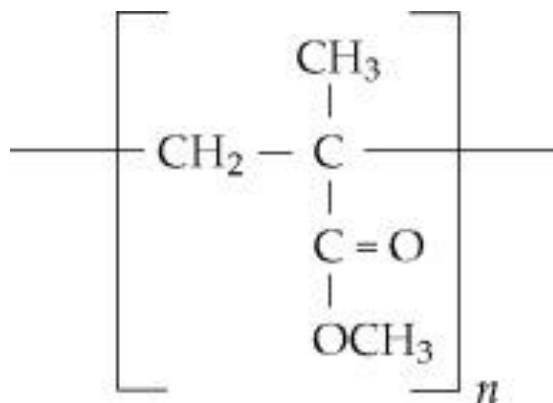
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. POLIMERI ESTERA AKRILNE KISELINE

Poliakrilati su polimerni proizvodi postojani na djelovanje svjetlosti, kisika, nekih kiselina i lužina te atmosferskih utjecaja. Poznati su po svojoj prozirnosti, površinskom sjaju i prilagodljivosti dizajna.<sup>1,2,7</sup> Međutim, pokazuju slabu fleksibilnost i slab otpor na udar pa su skloni puknuću pri opterećenju.<sup>1</sup> Tehnički su najvažniji poliakrilati s alkilima (R): metil, etil, *n*-butil te 2-etilheksil. Porastom veličine alkilne skupine smanjuju se gustoća, čvrstoća i topljivost u polarnim otapalima (ketoni, esteri) te u određenoj mjeri i staklište, a dolazi do povećanja elastičnosti, žilavosti i hidrolitičke postojanosti. Poliakrilati nisu toksični, ali je potrebno ograničiti udio spojeva preostalih nakon polimerizacije: inicijatora, emulgatora i ostatnog monomera.<sup>2</sup> Najviše se rabe kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradbi papira, tekstila, kože i drva.<sup>8</sup>

#### 2.1.1. Poli (metil-metakrilat) – PMMA

Osamdesetih godina 19.stoljeća O. Röhm uočio je kako metakrilna kiselina i neki njeni derivati mogu polimerizirati. Tridesetih godina 20. stoljeća britanski znanstvenici R. Hill i J. Crawford (*Imperial Chemical Industries* - ICI) su proizveli poli (metil-metakrilat) te je ICI proizvod registrirao pod imenom *Perspex*®. Otprilike u isto vrijeme kemičar i industrijalac O. Röhm (*Röhm&Haas*) je također pripremio poli (metil-metakrilat) te ga registrirao pod imenom *Plexiglas*®. Prva značajnija primjena PMMA bila je tijekom Drugog svjetskog rata u zrakoplovnoj industriji (za izradu prozora) te u industriji oružja.<sup>9,10</sup>



Slika 1. Kemijska struktura PMMA<sup>11</sup>

PMMA (*Slika 1.*) je sintetski termoplastičan polimer nastao polimerizacijom metil-metakrilata. Transparentan je i amorfan jer prisustvo metilnih skupina onemogućava gusto pakiranje lanaca u kristalnu formu. Također je onemogućena i rotacija oko ugljik-ugljik veze zbog čega je PMMA čvrst i krut polimer. Na sobnoj temperaturi je tvrd, krut i krhak. Svojstvo puzanja je vrlo ograničeno, a otpornost na udar relativno niska. Lako se polira i pokazuje dobru otpornost na grebanje što može biti narušeno dugim izlaganjem trenju ili česticama prašine.<sup>2,12</sup>

Temperatura staklastog prijelaza kreće se između 110 °C i 135 °C. Depolimerizira u temperaturnom području 300 °C – 400 °C. Gotovo 96 % PMMA se pirolizom depolimerizira u monomer što znači da se nemiješani PMMA otpad može toplinski reciklirati.<sup>1,2,12</sup>

PMMA je higroskopan, a čak i kada u kritičnim uvjetima dođe do apsorpcije vode, ona će se ponašati kao plastifikator i modificirati njegova svojstva. Otapa se u acetonu, benzenu, vodikovom peroksidu, kloroformu i mlaznom gorivu.<sup>12</sup>

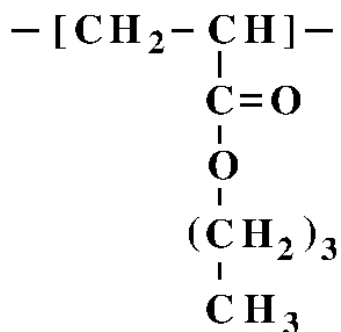
Odlikuje se iznimnim optičkim svojstvima; propušta oko 92 % bijele svjetlosti, a budući da svoja svojstva zadržava i nakon izlaganja UV zračenju i atmosferskim utjecajima, koristi se kao materijal za ostakljivanje, tzv. *organsko staklo*. Često se koristi za izradu optičkih vlakana u telekomunikacijske svrhe. Svoju primjenu nalazi i u solarnim panelima.<sup>2,9,10</sup>

Elektrostatičan je i pokazuje izvrsnu otpornost na iskrenje. Zapaljiv je, ali pri gorenju ne proizvodi veliku količinu dima.<sup>12</sup>

Može se bojati, oblikovati, rezati i bušiti što ga čini idealnim za mnoge primjene, uključujući vjetrobranska stakla aviona, krovna svjetla, svjetla za automobile i vanjske znakove.<sup>10</sup>

### 2.1.2. Poli (butil-akrilat) – PBA

PBA (*Slika 2.*) je rastezljiv, ljepljiv, gumast, bezbojan i transparentan polimerni materijal niske temperature staklastog prijelaza i visoke UV otpornosti.<sup>13,14</sup>

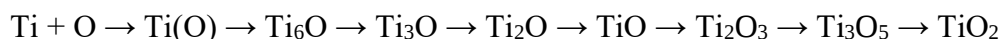


**Slika 2.** Kemijska struktura PBA<sup>15</sup>

Nastaje slobodnom radikalskom polimerizacijom *n* - butil akrilata koja može rezultirati dugolančanim i kratkolančanim grananjem, ovisno o temperaturi i koncentraciji polimera. Butil-akrilat je jedan od najčešće korištenih komonomera i služi za kontrolu temperature staklastog prijelaza te određuje svojstva formiranja filmova površinskih premaza.<sup>16</sup>

## 2.2. TITANIJEV (IV) OKSID

U reakciji titanija sa zrakom nastaju sljedeće faze:

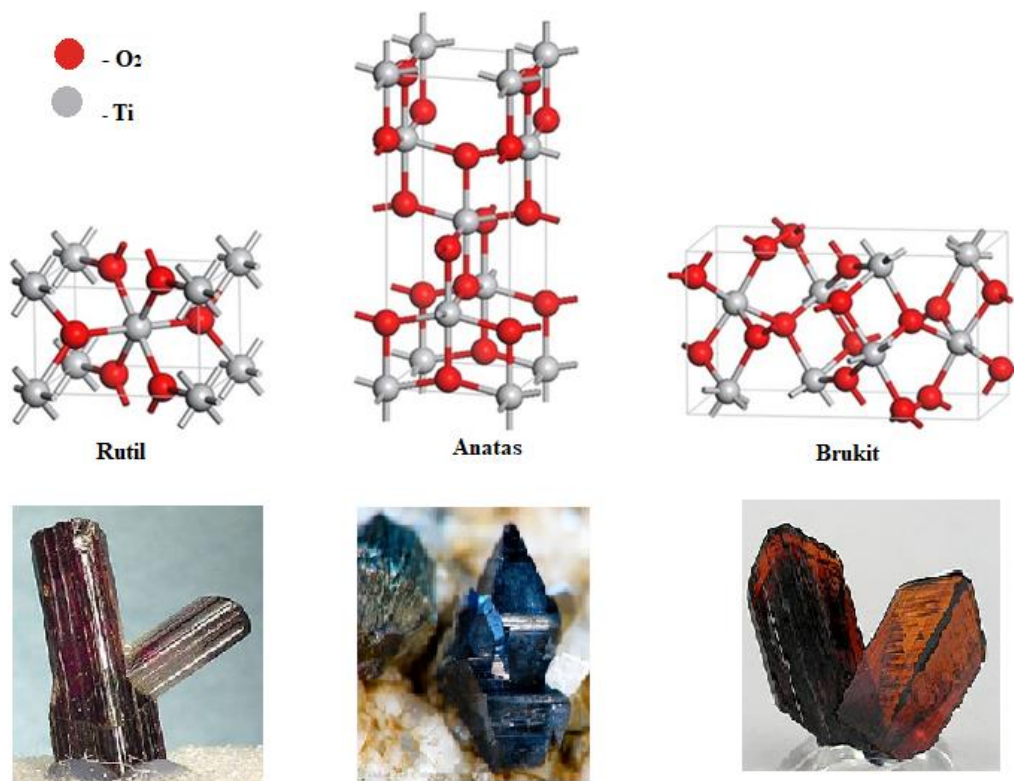


TiO<sub>2</sub> je najčešća i termodinamički najstabilnija faza. Prirodno se javlja kao mineral u tri različite kristalne forme: rutil (tetragonalni), anatas (tetragonalni) i brukit (ortorombski) (*Slika 3.*), ali može biti i amorfan.<sup>17</sup>

### 2.2.1. Struktura TiO<sub>2</sub>

Strukture rutila i anatasa (*Slika 3.*) su tetragonalne i mogu se opisati kao lanci TiO<sub>6</sub> oktaedra u kojima je svaki Ti<sup>4+</sup> ion okružen sa po šest O<sup>2-</sup> iona, a razlikuju se po načinu slaganja lanaca i njihovoj zakrenutosti. Ti – Ti veze u anatasu su duže, a Ti – O veze kraće u odnosu na one u rutilu. Kod rutila je svaki oktaedar u dodiru sa 10 susjednih oktaedara, dok je u anatasu svaki

oktaedar u kontaktu sa 8 susjednih. Te razlike u strukturnim rešetkama uzrokuju različita svojstva.<sup>18</sup>



**Slika 3.** Kristalne modifikacije titanijeva dioksida<sup>19, 20</sup>

Pri sobnoj temperaturi rutil je termodinamički najstabilnija faza, a anatas i brukit se pri visokim temperaturama ( $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mogu prevesti u rutil. Rutil je najčešća faza, ali anatas i brukit se (i u prirodnom i u sintetskom  $\text{TiO}_2$ ) češće pojavljuju u nanoveličinama.<sup>4,18</sup>

### 2.2.2. Svojstva i primjena $\text{TiO}_2$

Još od ranih godina 20. stoljeća  $\text{TiO}_2$  se koristi kao bijeli pigment. Najčešće korišteni polimeri imaju difrakcijski indeks između 1.45 i 1.6, a da bi se bijeli pigment smatrao korisnim njegov difrakcijski indeks treba biti veći od 1.7. Titanijev dioksid ima najveći difrakcijski indeks od svih bijelih pigmenata te se on kreće u rasponu od 2.55 (anatas) do 2.73 (rutil).<sup>4</sup>

$\text{TiO}_2$  nanomaterijali odlikuju se vrlo visokom apsorpcijom u UV području, stabilni su, netoksični i cjenovno dostupni pa nalaze široku primjenu u bojama, zubnim pastama, proizvodima za UV zaštitu, fotokatalizatorima te elektro- i fotokromima. Također se koristi u cementu, dragom kamenju te kao ojačavajuće punilo za papir. Dodaje se dekorativnim

kozmetičkim proizvodima kako bi naglasio svjetlinu i pojačao intenzitet boja.  $\text{TiO}_2$  se smatra najučinkovitijim i ekološki najprihvatljivijim fotokatalizatorom koji se koristi za fotodegradaciju ranih zagađivača okoliša, ali kao i baktericid (za npr. *E. coli*).<sup>17,18</sup>

Jedno od posebnijih svojstava koje  $\text{TiO}_2$  posjeduje je njegova visoka dielektrična konstanta koja rezultira puno snažnijim Van der Waalsovima silama u odnosu na druge okside.<sup>17</sup>

### 2.2.3. Utjecaj $\text{TiO}_2$ na zdravlje

Utjecaj  $\text{TiO}_2$  na zdravlje mogao bi se smatrati ujedno pozitivnim i negativnim. S pozitivnog aspekta vrijedi istaknuti prethodno spomenutu UV zaštitu te svojstvo oksidansa koje bi moglo biti korisno u suzbijanju karcinoma<sup>18</sup> i uporabi u implantatima.

Unatoč svim koristima i prednostima, postoje određeni rizici. Ljudi  $\text{TiO}_2$  nanočestice u tijelo mogu unijeti na razne načine (inhalacijom, injektiranjem, kožnim putem, kroz probavni trakt itd.). NIOSH (eng. *The National Institute for Occupational Safety and Health*) je titanijev dioksid proglasio kancerogenim za životinje (uz oskudne dokaze) te potencijalno kancerogenim za ljude (uz nedovoljne dokaze). Provedena istraživanja na štakorima pokazala su da nanočestice  $\text{TiO}_2$  izazivaju upalu pluća, oštećenje stanica te karcinome. Nema konkretnih dokaza da je takav učinak i po ljudsko zdravlje.<sup>21</sup>

EFSA (eng. *European Food Safety Authority*) je na temelju istraživanja iz 2016. godine o prehrambenom bojilu E171 ( $\text{TiO}_2$ ) izjavila da izlaganje ljudi  $\text{TiO}_2$  iz hrane ne bi trebalo izazivati zabrinutost po zdravlje.<sup>22</sup> Toksičnost titanijeva dioksida na ljudski organizam trebalo bi detaljnije istražiti.

## 2.3. EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Reakcije polimerizacije mogu se klasificirati prema načinu na koji se one provode u praksi u industrijskom mjerilu pri čemu je bitan reakcijski medij pa se tako razlikuju sljedeći procesi:

- *polimerizacija u masi*, prilikom koje polimerizira čisti monomer u nerazrijeđenom tekućem ili plinovitom stanju
- *polimerizacija u otopini*, u kojoj je monomer otopljen u nekom nepolimerizirajućem otapalu
- *polimerizacija u suspenziji*, u kojoj se monomer dispergira u obliku kapljica u vodi

- *polimerizacija u emulziji*, prilikom koje je monomer dispergirani u mnogo manje čestice u emulziji s vodom.

Izbor jednog od ovih procesa ovisi uglavnom o vrsti i svojstvima monomera, ali i o svojstvima budućeg polimera, njegovoj namjeni i upotrebi. Među svim industrijskim polimerizacijskim procesima, emulzijska polimerizacija pokazuje općenito najbolje rezultate jer je brza, lako se regulira i daje polimere velike molekulske mase s uskom raspodjelom.<sup>23</sup>

Emulzijska polimerizacija vrsta je heterogenih lančanih polimerizacija. To je složen proces koji podrazumijeva emulgiranje tekućeg hidrofobnog monomera u vodi pomoću prikladnog emulgatora, a sama polimerizacija započinje dodatkom inicijatora koji može biti topljiv ili u vodenoj ili u uljnoj fazi. Na kraju polimerizacije dobije se mliječna tekućina zvana „lateks“, „sintetički lateks“ ili „polimerna disperzija“. Lateks se definira kao koloidna disperzija sferičnih polimernih čestica (promjera 10 nm – 1000 nm) u vodenom mediju i općenito sadrži 40 % - 60 % polimerne čvrste tvari.<sup>23,24</sup> Akrilni lateksi podrazumijevaju čiste akrilate i stiren-akrilate. Stabilni su, dugotrajni i dobro vežu pigment.<sup>24</sup>

Prvu emulzijsku polimerizaciju proveo je 1929. godine Dinsmore radeći za *The Goodyear Tire & Rubber Company* kada je proizveo sintetičku gumu koristeći sapun kao emulgator. Sredinom 1930-ih emulzijska polimerizacija počinje se koristiti na industrijskoj razini, a najveći razvoj i popularnost dosegla je sredinom Drugog svjetskog rata zbog pojačane potrebe za sintetičkom gumom.<sup>24</sup>

U današnje vrijeme emulzijska polimerizacija koristi se za dobivanje raznih polimernih proizvoda kao što su ljepila, boje, veziva za netkane tkanine, aditivi za papir, tekstil i građevinske materijale,<sup>25</sup> sintetičke gume, ali svoju primjenu nalazi također i u kozmetičkoj industriji te pri proizvodnji biomaterijala i tzv. *high - tech* proizvoda.<sup>24</sup>

Razlikuje se nekoliko vrsta emulzijskih polimerizacija:<sup>26</sup>

- *Konvencionalna emulzijska polimerizacija* – emulgiranje hidrofobnog monomera u vodi; polimerizacija inicirana vodotopljivim inicijatorom<sup>26</sup>
- *Inverzna emulzijska polimerizacija* – emulgiranje hidrofilnog monomera u organskom otapalu niske polarnosti (npr. parafin ili ksilen); polimerizacija inicirana hidrofobnim inicijatorom<sup>26</sup>
- *Miniemulzijska polimerizacija* – monomerne kapljice su puno manje u odnosu na standardnu emulzijsku polimerizaciju, koncentracija emulgatora je manja od kritične

micelarne koncentracije (CMC), prisutan je i kostabilizator netopljiv u vodi (kako bi se izbjeglo Ostwaldovo zrenje), koriste se i vodotopljivi i inicijatori netopljivi u vodi<sup>26</sup>

- *Mikroemulzijska polimerizacija* – monomerne kapljice su reda nanometarskih veličina, koncentracija emulgatora je veća od CMC, koristi se vodotopljivi inicijator<sup>26</sup>

Konvencionalna emulzijska polimerizacija obuhvaća većinu svjetske proizvodnje ( $>20 \cdot 10^6$  tona godišnje).<sup>25</sup>

Prednosti emulzijske polimerizacije su brojne: velika brzina polimerizacije, jednostavna regulacija temperature, velika prosječna molekulska masa polimera. U mnogim područjima primjene polimerni lateksi su pogodni kao finalni proizvodi pa polimer nije potrebno izolirati iz emulzije. Osim toga, za razliku od polimerizacije u otopini, viskoznost lateksa neovisna je o molekulskoj masi polimera. Tako se mogu postići velike koncentracije uz malu viskoznost što olakšava miješanje, prijelaz topline i transport materijala kroz pumpe i cjevovode. Kako se emulzijska polimerizacija provodi u vodi, eliminirani su problemi regeneracije i rukovanja otapalima.<sup>23</sup> Voda kao disperzni medij je jeftina, ekološki prihvatljiva, nezapaljiva i netoksična. Također postoji mogućnost dodavanja komponenti u bilo kojem stupnju reakcije kao i mogućnost kontrole nepoželjnih sporednih reakcija (prijenos rasta lanca).<sup>24</sup>

Od nedostataka potrebno je istaknuti kako polimer ne može biti čist kao što bi to bio slučaj prilikom polimerizacije u masi i suspenziji. Također je i izbor monomera koji polimeriziraju u emulziji ograničen time što monomer ne smije biti topljiv u vodi<sup>23</sup> (izuzetak je inverzna emulzijska polimerizacija).

### **2.3.1. Komponente emulzijske polimerizacije**

Glavne komponente emulzijske polimerizacije su monomer(i), disperzni medij, emulgator te inicijator. Također mogu biti prisutni i prijenosnici rasta lanca (npr. merkaptani), puferi (npr. fosfatne ili citratne soli), kiseline, baze, stabilizatori, biocidi itd.<sup>26</sup>

#### **2.3.1.1. Monomeri**

Emulzijska polimerizacija zahtijeva monomere koji mogu polimerizirati mehanizmom slobodnih radikala. Najčešće korišteni monomeri su butadien, stiren, akrilonitril, akrilna i metakrilna kiselina i njihovi esteri te vinil acetat i vinil klorid. Najčešće korišteni akrilni monomeri su metil-, etil-, butil- i 2-etil-heksil-akrilat te metil-metakrilat. Struktura te

kemijska i fizikalna svojstva monomera imaju značajan utjecaj na tijek emulzijske polimerizacije, kao i na konačna svojstva lateksa. Monomeri se, ovisno o topljivosti u vodi, dijele u 3 skupine: <sup>24</sup>

- Monomeri dobro topljivi u vodi – npr. akrilonitril čija topljivost u vodi iznosi 8 %
- Monomeri čija je topljivost u vodi 1 % - 3 % - npr. metil-metakrilat i akrilati općenito
- Monomeri koji su gotovo netopljivi u vodi – npr. izopren, butadien, stiren

Ukoliko je topljivost monomera previsoka, ne može doći do formiranja čestica i monomer polimerizira u otapalu. <sup>27</sup>

Osim monomera koji čine glavninu lateksa, dodaju se, u manjim količinama i drugi monomeri koji imaju specifične uloge kao npr. stabilizacija (metakrilna kiselina) ili poboljšanje reaktivnosti prilikom umrežavanja. Takvi monomeri nazivaju se funkcionalni monomeri. <sup>28</sup>

#### **2.3.1.2. Disperzijski medij**

Najčešće korišten disperzijski medij za monomerne kapljice i polimerne čestice je voda jer je lako dostupna, jeftina, inertna i ekološki prihvatljiva. Osigurava odličnu provodnost topline kao i nisku viskoznost. Otapalo je za emulgator, inicijator i druge komponente, ima ulogu medija prijelaza monomera iz kapljica do micela kao i ulogu medija dinamičke izmjene emulgatora između faza. <sup>24</sup> Voda bi trebala imati niski sadržaj kisika jer on može djelovati kao čistač slobodnih radikala te na taj način odgoditi početak polimerizacije. Kako bi se to izbjeglo, voda se prije polimerizacije deoksigenizira plinovitim dušikom. <sup>27</sup>

#### **2.3.1.3. Emulgator**

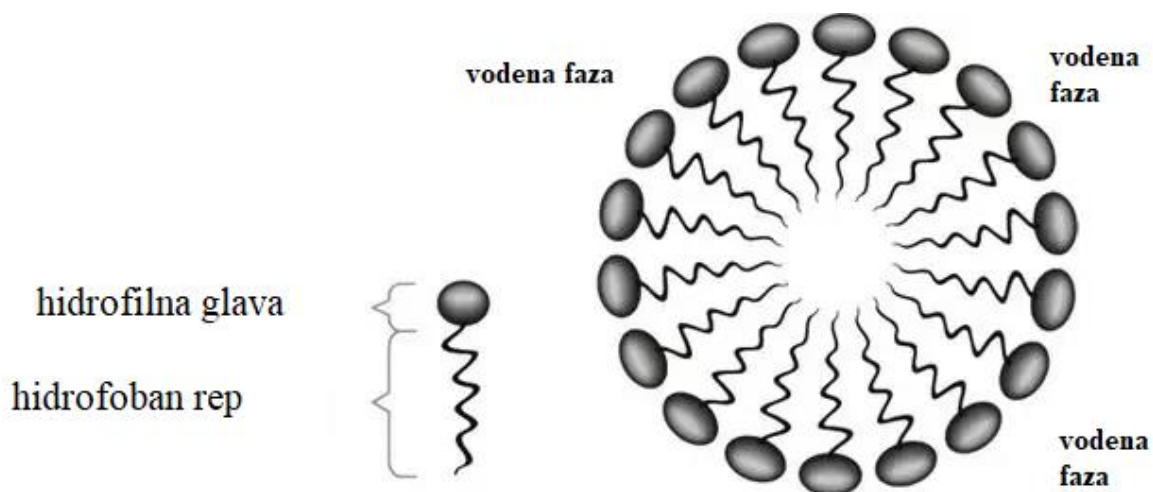
Emulgatori, surfaktanti (eng. *Surface active agents* ili *Surfactants*) ili površinski aktivne tvari (PAT) su amfifilne molekule građene od hidrofilne „glave“ (ionska ili jako polarna skupina) i lipofilnog (hidrofobnog) „repa“ (najčešće dugi ugljikovodični lanac), koje zbog svoje strukture imaju afinitet prema vodi, odnosno prema ulju. Kao glavna svojstva emulgatora ističu se adsorpcija na međupovršini i samoorganizacija u razne supramolekulske strukture iznad kritične micelarne koncentracije (CMC). Stvarajući (mono)sloj na granici faza, emulgatori smanjuju površinsku napetost između dviju nemješljivih tekućina i tako povećavaju stabilnost emulzije. Ovisno o vrsti hidrofilnog dijela molekule, emulgatori se dijele na: <sup>29</sup>

- *Anionske emulgatore* – najbrojnija i najčešće korištena skupina emulgatora; sastoje se od izrazito polarne negativno nabijene „glave“ (jako elektronegativan atom) i malog kationa. Ovoj skupini emulgatora pripadaju soli karboksilne kiseline, sulfati i sulfonati.
- *Kationske emulgatore* – hidrofilni dio molekule je izrazito pozitivno nabijen, obično ga čini dušikov atom ili amidna skupina.
- *Neionske emulgatore* – hidrofilni dio molekule sačinjen je od neionske komponente. Glavna prednost ovakvih emulgatora je to što pH otopine nema bitan utjecaj na njihovu površinsku aktivnost. U ovu skupinu emulgatora ubrajaju se viši masni alkoholi, esteri glicerola i sorbitola.
- *Amfoterne (Zwitterion) emulgatore* – mogu imati i pozitivne i negativne funkcionalne skupine te su kompatibilni s drugim emulgatorima. Ovoj skupini pripadaju derivati imidazola, derivati aminokiselina i lecitini.

Najčešće se koriste anionski emulgatori i to natrijev dodecil sulfat (SDS) i natrijevi dialkil sulfosukcinati.<sup>28</sup> Oni su snažni generatori čestica i stabiliziraju čestice lateksa mehanizmom elektrostatskog odbijanja. Potrebno je napomenuti kako su lateksi s ovakvim emulgatorima često nestabilni nakon dodavanja elektrolita, kao i u ciklusima smrzavanja/odmrzavanja. Kao rješenje, u emulzijskim polimerizacijama se često koriste smjese anionskih i neionskih emulgatora pa se time postiže kontrola veličine čestica i bolja koloidna stabilnost.<sup>24</sup>

Uloge emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji su brojne: smanjuju površinsku napetost između monomerne i vodene faze, stvaraju micle (iznad CMC hidrofobni dio orijentira se prema unutrašnjosti, a hidrofilni dio prema „van“, odnosno prema vodenoj fazi te tako nastane micela), stabiliziraju monomerne kapljice u emulziji, potpomažu topljivost monomera u emulzijskim micelama, stabiliziraju čestice lateksa.<sup>24</sup>

Pri određenim koncentracijama, tzv. kritičnim micelarnim koncentracijama (CMC), otopina postaje zasićena i molekule emulgatora počinju agregirati tvoreći micle (promjera 2 nm – 10 nm). Micle nastaju tako da se hidrofilni krajevi emulgatora usmjere prema vodenoj fazi, a hidrofobni krajevi prema unutrašnjosti (*Slika 4.*). Broj i veličina micela ovise o količini i tipu emulgatora. Micle su uglavnom sferičnog oblika, ali mogu postojati i u obliku štapića.<sup>27</sup>



Slika 4. Micela emulgatora <sup>30</sup>

#### 2.3.1.4. Inicijator

Polimerizacija u emulziji započinje dodatkom inicijatora čija je uloga stvaranje slobodnih radikala koji iniciraju reakciju polimerizacije. Slobodni radikali mogu nastati toplinskom razgradnjom inicijatora ili redoks reakcijama. Inicijatori se grubo mogu podijeliti u sljedeće skupine:<sup>26</sup>

- *Inicijatori topljivi u vodi* – slobodni radikali nastaju isključivo u vodenoj fazi. Ovoj skupini pripadaju  $K_2S_2O_8$ , amonijev persulfat i vodikov peroksid.<sup>26,31</sup>
- *Inicijatori topljivi u vodenoj i u monomernoj fazi* – za njih je karakteristična raspodjela između dviju faza, kao i različita brzina razlaganja (ovisno o fazi u kojoj se nalaze). Ovu skupinu inicijatora čine peroksidi: tert-butil hidroperoksid, kumil hidroperoksid itd.<sup>31</sup>
- *Inicijatori netopljivi u vodi* – slobodni radikali nastaju u monomernim kapljicama, u micelama ili u polimer-monomer česticama. U ovu skupinu inicijatora ubrajaju se benzoil peroksid, lauril peroksid i azo-bis(izobutironitril).<sup>31</sup>
- *Redoks inicijatori* – kod ove skupine inicijatora emulgator i njegovi reakcijski produkti djeluju kao reducensi. Inicijacija se odvija na površinskom sloju jer se tamo nalazi najveća količina emulgatora.<sup>31</sup> Od redoks inicijatora najpoznatiji su persulfati sa željezovim ionima, kumil hidroperoksid ili vodikov peroksid sa željezovim, sulfitnim ili bisulfitnim ionima.<sup>26</sup> Sustavi redoks inicijatora koriste se u slučajevima kada je polimerizaciju potrebno provoditi pri temperaturama nižim od 50 °C s ciljem dobivanja

manje umreženih polimera. Vrlo se brzo raspadaju na slobodne radikale te mogu usporiti izrazito brze egzotermne reakcije.<sup>28</sup>

#### **2.3.1.5. Ostale komponente**

Elektroliti – dodaju se radi kontrole pH vrijednosti (puferi) te na taj način sprječavaju hidrolizu emulgatora i osiguravaju učinkovitost inicijatora. Uzrokuju nastanak više monodisperznih čestica, ali i koagulaciju.<sup>28</sup>

Prijenosnici rasta lanca – emulzijska polimerizacija može rezultirati polimerima nepraktično visoke molekulske mase stoga se često koriste prenosioči rasta lanca (uglavnom merkaptani) koji se u reaktor dodaju zajedno s monomerom.<sup>28</sup>

Sredstva za sekvenciranje (odvajanje) – u redoks sustavima metalni ioni mogu nekontrolirano katalizirati formiranje radikala stoga se u sustav dodaju agensi za odvajanje kao što je npr. etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA).<sup>28</sup>

Antifrizi – omogućavaju provođenje polimerizacije pri temperaturama nižim od 0 °C, a najčešće se koriste etilen glikol, glicerol, metanol te anorganski elektroliti.<sup>26</sup>

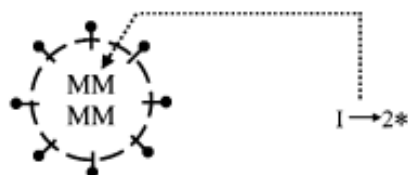
#### **2.3.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije**

Emulzijska polimerizacija je složen proces pri kojem su nukleacija, rast i stabilizacija polimernih čestica kontrolirani radikalskim mehanizmom polimerizacije u kombinaciji sa raznim koloidnim fenomenima. To je vrsta radikalskih polimerizacija te se kao takva odvija kroz inicijaciju (raspad inicijatora na slobodne radikale), propagaciju (brza adicija monomernih molekula na reakcijske centre kako bi se oformili polimerni lanci) i terminaciju (rekombinacija ili disproporcioniranje).<sup>26</sup>

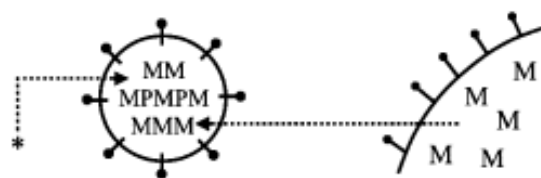
Najvažniju kvalitativnu predodžbu emulzijske polimerizacije dao je Harkins sredinom 1940-ih godina. Na temelju njegove kvalitativne teorije, Smith i Ewart su razvili svoju kvantitativnu teoriju te je tako nastala poznata *Harkins-Smith-Ewart* teorija emulzijske polimerizacije koja je primjenjiva isključivo na emulzijsku polimerizaciju hidrofnih monomera u prisutnosti vodotopljivih inicijatora i emulgatora koji stvaraju micle iznad CMC.<sup>24</sup> Na samom početku reakcije, emulgator istovremeno postoji na tri mjesta: u vodenoj fazi, u micelama i na površini između monomernih kapljica i vode. Monomer je također

prisutan na tri mjesta: u monomernim kapljicama promjera (1 - 10) mikrona, otopljen u micelama te kao zasebne monomerne molekule otopljene u vodi.<sup>32</sup> U vodi je otopljeno otprilike 0,04 % monomera, u micelama se nalazi približno 1 % od ukupnog monomera, a većina monomera nalazi se u formi kapljica stabiliziranih emulgatorom koje služe kao spremnici monomera tijekom polimerizacije. Polimerizacija započinje dodatkom inicijatora u sustav.<sup>24</sup> Prema *Harkins-Smith-Ewart* teoriji, postoje tri stupnja, odnosno tri faze emulzijske polimerizacije prikazane na *Slici 5*.

#### Faza 1: Nukleacija



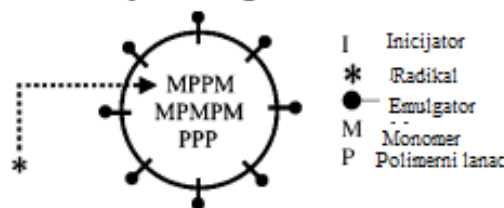
#### Faza 2: Rast čestica lateksa



Čestica lateksa

Monomerna kapljica

#### Faza 3: Potrošnja ostatnog monomera



**Slika 5.** Shematski prikaz faza emulzijske polimerizacije <sup>34</sup>

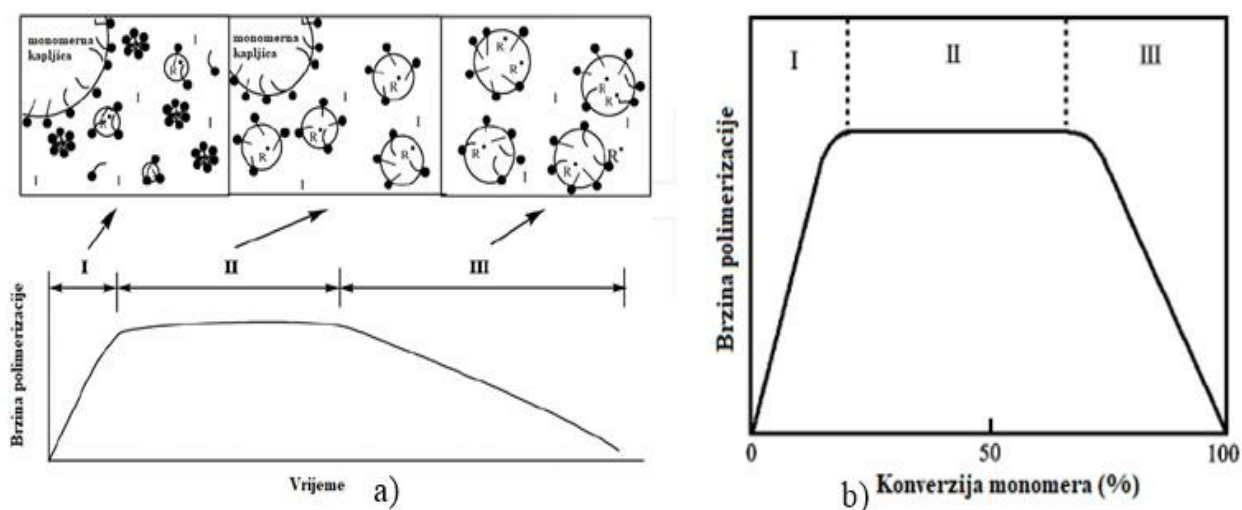
**Faza 1- nukleacija:** Dodatkom inicijatora nastaju slobodni radikali koji difundiraju kroz vodenu fazu do nabubrenih micela emulgatora u kojima se nalaze monomeri te tako tvore nove čestice koje su koloidno stabilizirane emulgatorom. Kako broj novonastalih čestica raste, postojeće čestice propagiraju. Povećanje površine čestica rezultira adsorpcijom sve većeg udjela emulgatora iz vodene faze na površinu čestice pa se vodena faza nadopunjava emulgatorom iz micela. Naposljetku se emulgator iz micela „istroši“ te koncentracija micela padne ispod CMC i dolazi do nestanka micela. Nestankom micela prestaje nukleacija na ovaj način. Ova faza ovisna je o tipu i koncentraciji inicijatora, vrsti monomera i polimera, stupnju

zasićenosti, prisustvu kisika itd. Kada broj čestica postane konstantan (a u većini slučajeva i brzina polimerizacije), faza nukleacije se smatra završenom.<sup>24,28,33</sup> Otprilike jedna od svakih  $10^2 - 10^3$  micela se može uspješno prevesti u česticu lateksa. Nukleacijski period je vrlo kratak i obuhvaća 10 - 20 % konverzije monomera (*Slika 6.*).<sup>34</sup>

**Faza 2 - rast čestica:** karakterizirana je stalnim brojem čestica (koje predstavljaju mjesta polimerizacije) i prisustvom monomernih kapljica. Koncentracija monomera održava se konstantnom pomoću difuzije monomera iz monomernih kapljica kroz vodenu fazu.<sup>28</sup> Brzina polimerizacije u ovoj fazi je konstantna (*Slika 6.a*). S porastom veličine polimernih čestica, dolazi do smanjenja veličine monomernih kapljica.<sup>24</sup>

**Faza 3:** Kada se dosegne dovoljno visoka konverzija (50 % - 80 %, *Slika 6.b*), dolazi do nestanka monomernih kapljica. Polimerizacija se odvija u polimernim česticama koje su nastale u Fazi 1 i rasle u Fazi 2.<sup>24</sup> U ovoj fazi nekonvertirani monomer prisutan je u česticama lateksa i u vodenoj fazi. Pri vrlo visokim konverzijama (*Slika 6.b*) dolazi do prestanka difuzije monomera i polimerizacija usporava.<sup>33</sup>

Na *Slici 6.* prikazana je brzina polimerizacije kao funkcija vremena i konverzije monomera.



**Slika 6.** Grafički prikaz ovisnosti brzine polimerizacije o: a) vremenu<sup>26</sup>  
b) konverziji monomera<sup>34</sup>

U prvoj fazi brzina polimerizacije raste s povećanjem vremena polimerizacije, a tako i konverzije (0 – 20) %. U drugoj fazi brzina polimerizacije je konstantna i u ovisnosti o vremenu i u ovisnosti o konverziji (20 – 80) % jer su u toj fazi približno konstantni i broj čestica,

koncentracija monomera i broj slobodnih radikala. U trećoj fazi, kako se bliži kraj reakcije i dostiže maksimalna moguća konverzija, dolazi do opadanja brzine polimerizacije.<sup>26,34</sup>

### 2.3.3. Metode emulzijske polimerizacije akrilnih monomera

Industrijska polimerizacija može biti diskontinuirana ili (semi)kontinuirana. Reaktori za diskontinuiranu polimerizaciju obično su skuplji i mnogo se vremena troši na njihovo šaržiranje, zagrijavanje, uklanjanje produkta i čišćenje. Kontinuirani reaktori su mnogo manjeg volumena i samim time su smanjeni investicijski troškovi. Mogu proizvoditi različite tipove polimera, ali u manjim količinama.<sup>23</sup> Količina polimera proizvedenih emulzijskom polimerizacijom ograničena je kapacitetom odvođenja topline nastale polimerizacijom iz reaktora. Optimalnim procesom smatra se onaj u kojem je brzina nastajanja topline jednaka najvećoj „sigurnoj“ brzini odvođenja topline iz reaktora.<sup>25</sup>

Kada je riječ o (ko)polimerizacijama akrilnih monomera, razlikuju se tri metode:

- **Diskontinuirana (šaržna) proizvodnja** – svi reaktanti se istovremeno, na početku procesa, uvode u reaktor.<sup>31</sup>
- **Polukontinuirana (semikontinuirana, polušaržna) proizvodnja** – monomer ili bilo koja reakcijska komponenta se u reaktor dodaju postepeno, u obrocima. Ovakav način proizvodnje omogućava bolju kontrolu procesa te je ujedno i najčešće korišten pri emulzijskoj polimerizaciji.<sup>35</sup>
- **Kontinuirana proizvodnja** – sve komponente se neprekidno dodaju u reaktor, a produkt se simultano ispušta jednakom brzinom. Ovakav proces omogućava najbolju kontrolu temperature u reaktoru.<sup>35</sup>

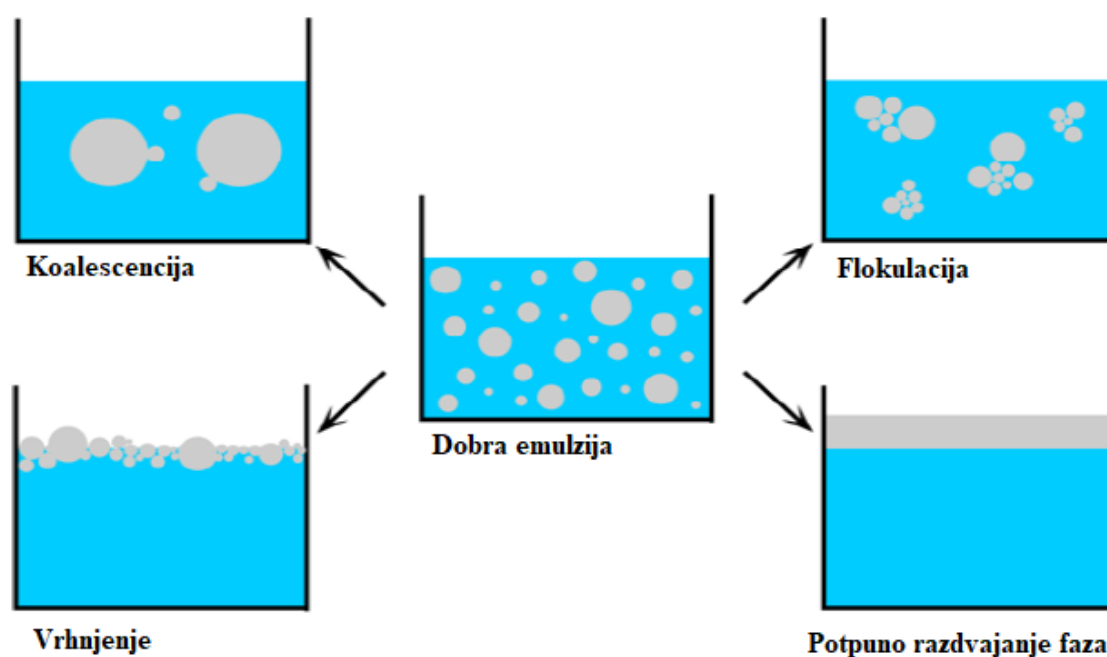
O metodi uvođenja reaktanata i njihovom omjeru ovise kinetika polimerizacije, molekulska masa polimera, mehanizam formiranja čestica i fizikalno-kemijska svojstva akrilatih lateksa.<sup>31</sup>

### 2.3.4. Stabilnost emulzija

Emulzije se definiraju kao heterogeni sustavi dviju ili više tekućina koje se ne miješaju i u kojima je jedna faza dispergirana u drugoj u obliku kapljica. Termodinamički su nestabilne i s vremenom dolazi do razdvajanja uljne i vodene faze, a mogu se stabilizirati površinski aktivnom tvari (emulgatorom),<sup>29</sup> dodatkom zaštitnih koloida, finog praha čvrstih čestica (glina, bentonit, alumosilikati) ili dodatkom tvari koje smanjuju razliku u gustoći između

disperzne (interne, diskontinuirane) faze i disperznog (eksterna, kontinuirana faza) sredstva i povećavaju viskoznost emulzije. Najčešće stabilne tehničke emulzije su polidisperzni sustavi čije čestice imaju promjer u intervalu  $0,5\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$  i koje obično sadrže 1 % – 3 % emulgatora.<sup>36</sup>

Pojave prikazane na *Slici 7.* opisuju nestabilnost emulzija:



**Slika 7.** Procesi destabilizacije emulzije<sup>37</sup>

- **Flokulacija** – agregiranje čestica emulzije. To je reverzibilan proces jer kapljice nisu uništene i mogu se redispergirati (npr. potresanjem). Do flokulacije dolazi ukoliko postoji suvišak emulgatora u obliku micela. Flokulacija prethodi koalescenciji.<sup>37</sup>
- **Vrhnenje i sedimentacija** – ovisno o tome je li gustoća disperzne faze veća ili manja od gustoće kontinuirane faze, kapljice se slobodno gibaju prema Stokesovom zakonu prema dolje, odnosno gore. Ti procesi su također reverzibilni, a mogu se usporiti povećanjem viskoznosti kontinuirane faze. Očituju se najprije nastajanjem slojeva različitih nijansi, a njihov kraj nastajanjem sedimenta, odnosno vrhnja te izbistravanjem kontinuirane faze.<sup>38</sup>
- **Koalescencija** – pojava nastanka velikih kapljica iz manjih, a do nje dolazi zbog pucanja površinskih filmova kapljica na mjestima njihovog dodira. Do koalescencije dolazi zbog utjecaja napetosti površine, vrhnjenja ili sedimentacije. Ako je proces

nesmetan, brzo se odvija do potpunog razdvajanja sustava u dvije makrofaze: vodeni i uljni sloj. Proces je ireverzibilan jer potpuno raslojeni sustav više nije emulzija.<sup>38</sup> Brzina koalescencije je mjera stabilnosti emulzije. Može se usporiti dodatkom komponenti s visokim talištem ili velikom molekulskom masom u kontinuiranu fazu.<sup>37</sup>

Od emulzija se često traži da budu, ne samo postojeane pri normalnim uvjetima, već i pod nekim izvanrednim. Jedan od uobičajenih zahtjeva je da budu postojeane pri višim temperaturama, tada je potrebno poduzeti mjere za kompenzaciju čimbenika koji bi u tim uvjetima mogli uzrokovati smanjenu postojanost (npr. u slučaju kada su emulzije postojeane samo na nižim temperaturama, korigira se viskoznost jer ona opada s porastom temperature i/ili izbor emulgatora kada se zagrijavanjem mijenja njegova topljivost u jednoj od faza). Od mnogih emulzija očekuje se da budu postojeane pri izmjeničnom smrzavanju i taljenju. Pretpostavlja se da je postojanost pod tim uvjetima osigurana otpornošću granične površine faza prema razaranju kristalima u periodu zamrzavanja pa se postojanost u znatnoj mjeri može ostvariti izborom prikladnog emulgatora u optimalnoj količini. Ponekad čak i nije poželjno da emulzije budu postojeane (npr. emulzije insekticida moraju se razmjerno brzo deemulgirati kako bi se insekticidi mogli taložiti na materijalu kojeg štite). Faze takvih emulzija moraju se prije upotrebe dati jednostavno emulgirati (potresanjem).<sup>38</sup>

Razne procesne varijable utječu na stabilnost emulzija.<sup>37</sup>

- **Koncentracija emulgatora** – jedan od najvažnijih čimbenika; ima znatan utjecaj na stabilnost emulzije. Pri suviše niskim koncentracijama emulgatora emulzija nije stabilna jer dolazi do agregiranja uljnih kapljica. Pri suviše visokim koncentracijama emulgatora emulzija također ne može biti stabilna jer tada dolazi do koalescencije.
- **Utjecaj omjera uljne i vodene faze** – Ostwald je ustanovio da fazni kvocijent veći od 0,74 za kontinuiranu fazu može dovesti ili do inverzije faza ili do razdvajanja.
- **Intenzitet miješanja** – miješanje se provodi s ciljem razbijanja većih kapljica u manje kako bi nastala stabilna i jednolika emulzija. Pri većim brzinama miješanja dobije se stabilnija emulzija, ali ukoliko brzina miješanja premašuje 2500 rpm, doći će do izdvajanja emulgatora s ulje/voda dodirne površine.
- **Temperatura miješanja** – emulzije pripravljene pri niskim temperaturama su stabilne, ali emulzije pripravljene pri oko 30 °C su nešto stabilnije. Pri kritičnoj vrijednosti temperature dolazi do velikog smanjenja površinske napetosti.

- **Vremenski period miješanja** – vrijeme je ključan čimbenik pri emulgiranju. Dugo miješanje povećava učinkovitost emulgatora, ali ukoliko miješanje traje predugo, učinak je suprotan.

Stabilnost emulzija utvrđuje se makroskopijskim pregledom, određivanjem veličine čestica, određivanjem viskoznosti te određivanjem elektroforetskih svojstava.<sup>37</sup>

## 2.4. FORMIRANJE FILMA IZ EMULZIJE

Fokus ovoga rada bio je na PAK emulzijama, ali bitno je spomenuti jedno od njihovih važnijih svojstava – formiranje filмова.

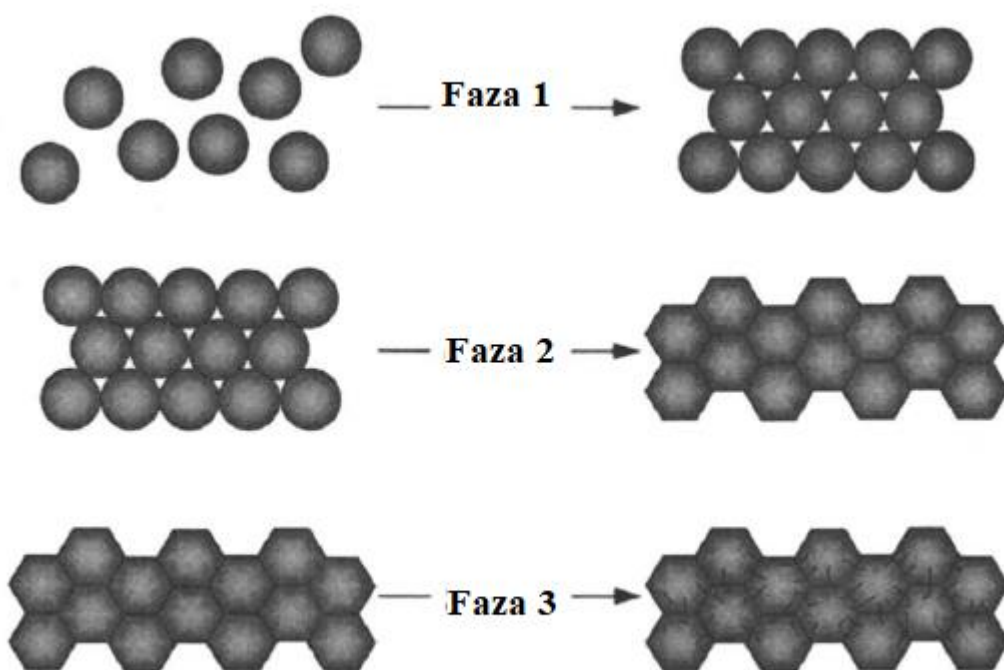
Kada se polimerne emulzije nanese na supstrat i puste da ispari voda, dolazi do stvaranja polimernog filma na površini supstrata (u nekim slučajevima može doći do stvaranja praškastog polimernog sloja) zbog koalescencije čestica emulzije.<sup>39</sup> Mehanička i fizikalna svojstva polimernih filmova određena su metodom pripreme polimera i njegovim svojstvima kao i metodom pripreme polimernog filma i njegovim kondicioniranjem. Emulzijski polimeri uglavnom sadrže emulgatore koji nisu uvijek jednoliko dispergirani kroz cijelu debljinu filma što uveliko utječe na svojstva. Nastajanje filma iz lateksa proizlazi iz koalescencije (zbijanja, deformacije, kohezije i interdifuzije polimernih lanaca) čestica lateksa koje su obično razdvojene silama (elektrostatičkim, steričkim) koje se opiru deformaciji čestica. Te sile mogu se savladati isparavanjem kontinuirane faze (vode). Tada formiranje kontinuiranog filma ovisi o minimalnoj temperaturi formiranja filma (eng. *Minimum film formation temperature* – MFFT). Ukoliko se lateks lijeva na temperaturi iznad MFFT, dolazi do deformacije i kohezije lateksnih čestica i formiranja kontinuiranog transparentnog filma. Kada se lijevanje vrši pri temperaturi manjoj od MFFT, nema deformacije čestica lateksa i tada nastaje kompaktni prah ili diskontinuirani film koji je neproziran zbog prisutnosti pukotina koje raspršuju svjetlost.<sup>40</sup> Brodnyan i Konen su izmjerili MFFT vrijednosti nekih akrilata, što je prikazano u *Tablici 1*.

**Tablica 1.** Usporedba MFFT vrijednosti i staklišta uzoraka<sup>39</sup>

| Uzorak                  | MFFT ( °C) | T <sub>g</sub> ( °C) |
|-------------------------|------------|----------------------|
| 75 % stiren – 25 % n-BA | 58         | 48                   |
| n-BMA                   | 30         | 22                   |
| 55 % stiren – 45 % n-BA | 23         | 17                   |
| 50 % EA – 50 % MMA      | 27         | 30                   |

\*BA= butil akrilat; BMA=butil metakrilat; EA=etil akrilat, MMA= metil metakrilat

Formiranje filma shematski je prikazano na *Slici 8*. U prvoj fazi dolazi do isparavanja vode konstantnom brzinom. Druga faza započinje nakon što je suvišna voda isparila do te mjere da se čestice počinju uređeno pakirati. Voda manjom brzinom isparava iz intersticijskih šupljina te dolazi do deformacije čestica lateksa. Treća faza započinje kada je film na makroskopskoj razini suh. Starenjem filma polimer difundira kroz zaostale međučestične granice.<sup>41</sup>

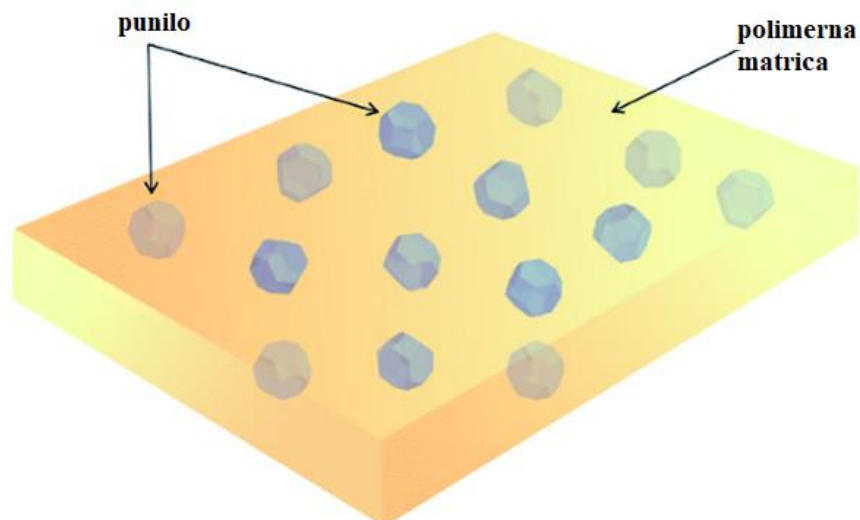
**Slika 8.** Shematski prikaz formiranja filma iz lateksa<sup>41</sup>

Nekoliko različitih teorija opisuje detaljne mehanizme formiranja filma iz emulzije pri čemu svaka stavlja naglasak na različite faktore:<sup>39</sup>

- **Teorija sinteriranja** – isparavanjem vode čestice se zbijaju zbog površinske napetosti polimera te se posljedično sinteriraju uz viskozno tečenje i deformaciju čestica. Formiranje filma odvija se u dvije faze: u prvoj fazi uslijed isparavanja vode čestice nepovratno dolaze u kontakt. U drugoj fazi čestice u kontaktu se „sljubljuju“ tvoreći čvrsti kontinuirani film. Nedostaci ove teorije su sljedeći: u mnogim slučajevima u praksi ne dolazi do formiranja filma odmah nakon isparavanja vode, teorija u obzir uzima samo površinsku napetost polimera-u potpunosti zanemarujući učinak vode, teorija nije razmotrila slučajeve pri niskim temperaturama gdje ne dolazi do potpunog združivanja čestica, sinteriranje je otežano kod razgranatih polimera zbog njihove strukture.
- **Kapilarna teorija** – Isparavanjem vode iz emulzije raste koncentracija čestica. Umrežena struktura nastaje iz nedeformiranih čestica samo zbog isparavanja vode iz zaostalih pora u dobivenom filmu. Homogeni film nastaje fuzijom deformiranih čestica. Ova teorija ističe važnost MFFT pri procjeni mogućnosti formiranja filma.
- **Teorija zajedničke difuzije** – formiranje filma opisano je kroz tri stupnja te u obzir uzima utjecaj stabilizatora. U prvom stupnju isparavanjem vode raste koncentracija stabilizatora, polimerne čestice stupaju u kontakt te tvore prilično koncentriranu disperziju. U drugom stupnju daljnjim uklanjanjem vode dolazi do deformacije čestica i njihovog još jačeg kontakta. U ovom stupnju važnu ulogu imaju površinska napetost i kapilarni tlak. Treći stupanj smatra se najvažnijim. Tijekom njega se stabilizator otapa u polimeru ili, ukoliko nije topljiv, tvori zasebne agregate između čestica. Teorija ističe kako film starenjem može mijenjati strukturu zbog daljnjeg otapanja stabilizatora.

## 2.5. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Polimerni nanokompoziti razvijeni su kasnih 1980-ih godina. Roy i Komarneni su 1984. godine prvi puta upotrijebili termin „nanokompozit“ kako bi opisali polimerni proizvod koji se sastoji od dvije ili više faza nanometarskih veličina. Toyota je bila prva tvrtka koja je komercijalizirala nanokompozite ukomponiravši ih u dijelove automobila koje proizvode nakon čega je komercijalni interes za nanokompozitima drastično porastao. Danas se polimerni nanokompoziti definiraju kao višefazni sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila (diskontinuirana faza) čija je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm (*Slika 9.*).<sup>42</sup>

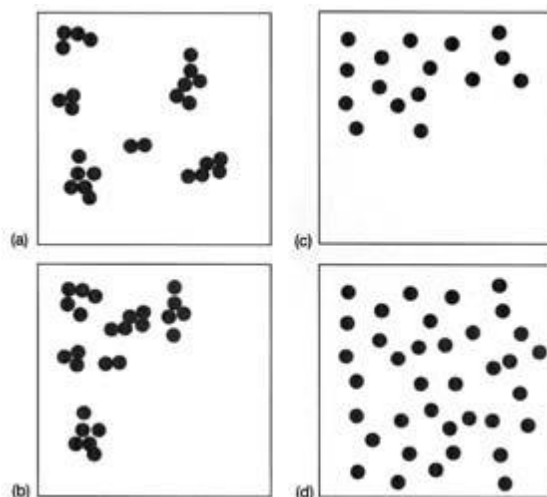


**Slika 9.** Shematski prikaz kompozita<sup>43</sup>

Nanokompoziti su privukli veliku pozornost jer imaju bolja svojstva od tradicionalnih kompozita te se mogu koristiti kao plastike, gume, vlakna, veziva, ljepila, premazi itd. i poboljšati mehanička, toplinska i optička svojstva materijala.<sup>44</sup> Svoju primjenu nalaze u raznim područjima kao što su izrada tankih filmova, tretiranje otpadnih voda, tkivno inženjerstvo, izrada elektrokemijskih senzora, dostava lijekova, automobilska industrija i dr.<sup>45</sup>

Svojstva polimernih nanokompozita ovise o vrsti nanomaterijala dispergiranog u polimernoj matrici, njihovoj koncentraciji, obliku, veličini i interakciji sa samom matricom.<sup>45</sup> Najčešće korištene organske matrice su poliakrilati, epoksidne smole i najlon, a najčešće korištena anorganska nanopunila su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  te  $\text{CaCO}_3$ .<sup>44</sup>

Značajna poboljšanja u svojstvima materijala mogu se postići već malim dodatkom nanopunila ( $< 5 \text{ \% wt}$ ) u polimernu matricu pri čemu je izrazito bitno dobiti dobru dispergiranost i jednoliku raspodjelu punila u matrici.<sup>46</sup> Dispergiranost punila opisuje razinu aglomeriranosti, a pojam raspodjele opisuje homogenost punila u polimernoj matrici, što je shematski prikazano na Slici 10.<sup>47</sup>



**Slika 10.** Moguće morfologije nanokompozita: a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila; b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila; c) slaba raspodjela i dobra dispergiranost punila; d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila<sup>47</sup>

Postizanje dobre dispergiranosti je izazov jer nanočestice imaju visoku sklonost formiranju agregata mikrometarskih veličina što rezultira nejednolikim svojstvima.<sup>46</sup> *In situ* polimerizacija pokazala se kao učinkovit postupak sinteze nanokompozita dobre dispergiranosti, ukoliko se provodi pri određenim uvjetima (otapala, emulgatori, temperatura itd.), a polukontinuiran način provođenja *in situ* polimerizacije se pokazao posebno pogodnim za postizanje dobre dispergiranosti TiO<sub>2</sub> nanočestica u akrilatima.<sup>44,46</sup> Osim *in situ* emulzijskom polimerizacijom, polimerni nanokompoziti mogu se pripremiti zamještavanjem punila u talinu ili otopinu polimera.<sup>42</sup>

Koloidne sinteze drže prednost nad drugim tehnikama, ali veliki nedostatak im je široka raspodjela veličina čestica. Znanstvenici se trude dobiti monodisperzne koloide jer će tako dobiti uvid u korelaciju između fizikalnih svojstava cjelokupnog koloida sa fizikalnim svojstvima pojedine čestice uniformne veličine.<sup>48</sup>

## 2.6. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Svojstva materijala posljedica su kemijskog sastava, strukturne građe molekula, veličine i raspodjele molekulskih masa, amorfности/kristalnosti te morfologije. Poznavanje svojstava omogućava određivanje uvjeta prerade i područja primjene materijala.

Karakterizacija materijala omogućava određivanje kvalitete materijala, praćenje procesa proizvodnje te istraživanje i razvoj novih materijala. Metode kojima se karakteriziraju

materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda, standardizirane su i detaljno opisane u normama. Metode kojima se karakteriziraju materijali prilikom istraživanja mogu, ali ne moraju zadovoljavati uvjete normi budući da su to materijali u razvoju.<sup>49</sup>

### 2.6.1. Određivanje gustoće

Gustoća ( $\rho$ ) je fizikalno svojstvo tvari koje se definira kao kvocijent mase ( $m$ ) i volumena ( $V$ ), a izražava se mjernom jedinicom kilogram po kubičnom metru ( $\text{kg/m}^3$ ), odnosno gram po kubičnom centimeru ( $\text{g/cm}^3$ ).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Gustoća polimernih materijala može se odrediti metodom uranjanja, metodom piknometra ili titracijskom metodom. U ovome radu za određivanje gustoće korištena je metoda piknometra. Piknometar je staklena posuda poznatog volumena sa kapilarnom cjevčicom kroz koju izlazi višak kapljevine i mjehurići zraka tako da volumen kapljevine u piknometru bude jednak volumenu piknometra. Metoda piknometra vrlo je precizna i neinvazivna.

Određivanje gustoće piknometrom u skladu je sa ISO standardima (ISO 1183–1:2004, ISO 1014–1985) ili ASTM standardima (ASTM D854). Razlikuju se Hubbardov piknometar kojim se određuju gustoće vrlo viskoznih materijala i Gay-Lussacov piknometar kojim se određuju gustoće slabo ili srednje viskoznih materijala.<sup>50</sup>

Određivanje gustoće piknometrom vrši se gravimetrijski tako da se najprije izvaže i zabilježi masa praznog piknometra ( $m_{\text{pik}}$ ) koji treba biti potpuno čist i suh, zajedno s čepom. Potom se u cijeli volumen piknometra ulijeva ispitivana kapljevina (u ovom radu PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija) pri čemu višak kapljevine izlazi kroz kapilaru. Otvori piknometra se začepe i zabilježi se masa punog piknometra  $m_{\text{pik+tek}}$ . Gustoća se izračuna pomoću izraza:<sup>51</sup>

$$\rho(\text{tek}) = \frac{m(\text{tek})}{V(\text{tek})} = \frac{m(\text{pik+tek}) - m(\text{pik})}{V(\text{pik})} \quad (2)$$

### 2.6.2. Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednost utječe na stabilnost emulzija i svojstva premaza kao što su viskoznost, stabilnost pigmenata u emulziji, hidrolitička stabilnost i pojava flokulacije.<sup>52</sup>

Utjecaj pH raspona na premaze:<sup>53</sup>

- **Izuzetno visok (pH 10 – 14)** – nije preporučljivo za premaze jer im narušava svojstva i performanse
- **Umjereno visok (pH 8 – 10)** – većina dekorativnih i industrijskih premaza na vodenoj bazi ima pH vrijednost u ovom području. Ovaj raspon često se smatra normom jer je većina biocida, raspršivača i agensa za zgušnjavanje koji se koriste u dekorativnim premazima postojana i aktivna u tom pH rasponu.
- **Neutralni/blago kiseli (pH 5 – 7)** – u ovom pH području nalaze se vinil-acetatni akrilni polimeri i pigmenti, a pH vrijednosti mogu im sezati čak do 9. Međutim, pH > 10 može im uzrokovati promjene u boji i saponifikaciju.
- **Kiseli (pH 2 – 3)** – postojani su, ali prilikom primjene im se pH podešava na 8 – 9.
- **Izrazito kiseli (pH 1 – 2)** – u ovom pH području postoje sirovine za premaze, ali ne pronalaze svoju upotrebu u dekorativnim bojama jer bi u većini slučajeva došlo do degradacije premaza. Neki industrijski/teški vodeni *primeri* (impregnacije) se izrađuju i koriste pri ovom pH rasponu.

pH vrijednosti obično se mjere pomoću pH metra koji mjeri razliku u električnom potencijalu između pH radne elektrode i referentne elektrode, pa se pH metar ponekad naziva i "potenciometrijski pH mjerač". Postoji više vrsta pH metara, a instrumenti se razlikuju u sofisticiranosti i robusnosti pa samim time i u cijeni.

### 2.6.3. Vrijeme istjecanja

Vrijeme istjecanja ovisi o viskoznosti kapljevine, a može se mjeriti postupkom po Fordu. Postupak po Fordu opisan je standardom ASTM D1200 i obuhvaća određivanje viskoznosti boja, lakova, premaza i sličnih kapljevina koje pokazuju Newtonsko ili približno-Newtonsko tečenje. Ukoliko je ispitivani materijal ne-Newtonski, potrebno je primijeniti standard ASTM D2196.<sup>59</sup>

Fordov viskozimetar se sastoji se od velikog otvora na vrhu u koji se ulijeva ispitivana tekućina i malog otvora na dnu kroz koji tekućina istječe. Prije mjerenja emulzije je potrebno dobro promiješati na magnetskoj mješalici. Otvor na dnu se zatvori, ispitivana tekućina se potom ulije u Fordov viskozimetar do vrha te se nekoliko puta poravna staklenim štapićem.

Nakon što je tekućina ulivena, otvor na dnu se odčepi kako bi istjecanje počelo i štopericom se mjeri vrijeme potrebno da standardna količina tekućine isteče kroz otvor

kalibrirane posude pod vlastitim tlakom, a rezultat izražen u sekundama predstavlja viskoznost po Fordu.<sup>60</sup>

#### 2.6.4. Reološka svojstva

Reologija je fundamentalna interdisciplinarna znanost koja se bavi proučavanjem tečenja realnih sustava uz vanjsko naprezanje.<sup>54</sup> Osnovni cilj reologije je definiranje odnosa između naprezanja i deformacije materijala u ovisnosti o vremenu. Kod proučavanja reoloških svojstava polimera prati se njihova viskoznost.<sup>55</sup> Viskoznost je svojstvo fluida koje opisuje njihov otpor tečenju<sup>56</sup>, a može se definirati kao mjera unutrašnjeg trenja koje se očituje kao otpor promjeni položaja molekula pri strujanju kapljevina i plinova kada su izloženi djelovanju smičnog naprezanja. Viskoznost se određuje rotacijskim, kapilarnim (MFR) te Brookfieldovim viskozimetrom.<sup>55</sup>

Rotacijski viskozimetri dobro su prihvaćeni u industriji. Vreteno rotacijskog viskozimetra rotira različito definiranim brzinama. Istodobno, viskozimetar mjeri zakretni moment na vretenu pri tim brzinama vrtnje. Otpor zakretnom momentu i djelovanje na smicanje kombiniraju se u jednadžbi koja definira prividnu ili dinamičku viskoznost ( $\eta$ ) kao omjer naprezanja smicanja ( $\tau$ ) i brzine smicanja ( $\gamma$ ):

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3)$$

Mjerna jedinica za kvantificiranje viskoznosti je centipoise (cP) ili milipaskalsekunda (mPa s).<sup>56</sup>

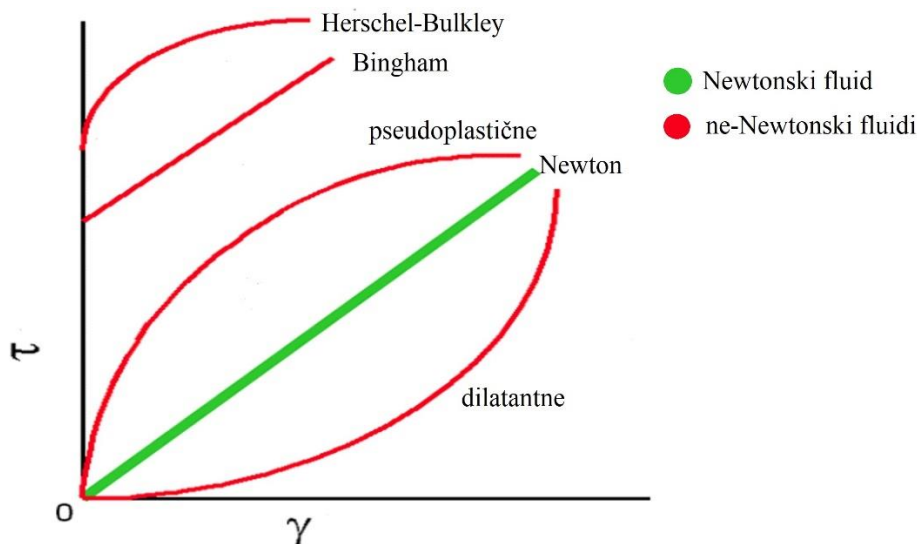
Jednadžba (3) opisuje viskoznost Newtonskih fluida; oni pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja ( $\tau$ ) o smičnoj brzini ( $\gamma$ ) (Slika 11).

Fluidi s nelinearnom ovisnošću nazivaju se ne-Newtonski fluidi i njihova viskoznost ovisi o smičnoj brzini, odnosno o smičnom naprezanju (Slika 11). Ne-Newtonski fluidi dijele se u dvije skupine:

- **Ostwald de Waele-ove kapljvine** – mogu biti pseudoplastične ili dilatantne
- **Viskoplastične kapljvine** – pokazuju Herschel-Bulkleyjevo ili Binghamovo ponašanje

Prema ovisnosti o vremenu, ne-Newtonski fluidi dijele se na nestacionarne (vremenski ovisne) i stacionarne (vremenski neovisne). Stacionarnim kapljevina smatraju se pseudoplastične,

dilatantne, Herschel-Bulkleyjeve i Binghamove kapljive, a nestacionarne kapljive mogu biti tiksotropne i reopeksne.<sup>57</sup>



**Slika 11.** Prikaz Newtonskih i ne-Newtonskih kapljiva u reološkom dijagramu<sup>58</sup>

#### 2.6.5. Zeta-potencijal

Elektrokinetički efekti sastoje se u tome da se paralelno s elektrificiranom granicom dviju faza (čvrste i kapljive) koje se jedna prema drugoj relativno gibaju pojavljuje električno polje (razlika potencijala) i obrnuto, da se u električnom polju primijenjenom paralelno s elektrificiranom međufaznom granicom pojavljuje relativno gibanje faza jedne prema drugoj. Do elektrokinetičkih efekata dolazi zbog utjecaja gibanja jedne od faza ili utjecaja primijenjenog električnog polja, na difuzni (pokretni) dio električnog dvosloja formiranog unutar kapljive faze uz površinu čvrste faze. Postoje četiri glavna elektrokinetička efekta:<sup>61</sup>

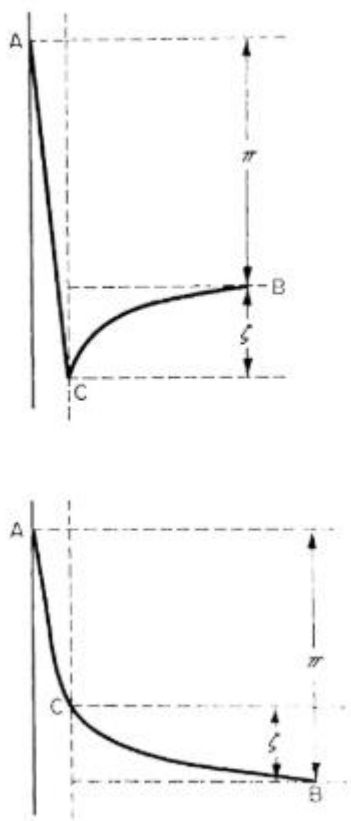
- **Potencijal strujanja** – razlika potencijala koja se uspostavlja između krajeva uske cijevi ili poroznog čepa (ekvivalent snopa uskih cijevi) kroz koje struji elektrolit. U ovom slučaju strujanje tekuće faze preko površine čvrste faze s formiranim elektrokemijskim dvoslojem uzrokuje nastanak električnog polja paralelnog smjeru strujanja
- **Elektroosmoza** – nastaje ako se duž uske cijevi ili poroznog čepa narine određena razlika potencijala te se pod djelovanjem rezultirajućeg električnog polja tekuća faza giba preko čvrste površine.

- **Elektroforetski potencijal (sedimentacijski potencijal ili Dornov efekt)** – razlika potencijala koja nastaje uslijed gibanja suspendiranih čvrstih čestica (na primjer pod djelovanjem sile teže) kroz tekuću fazu koja miruje. U ovom slučaju kretanje čvrste faze (čestica) s formiranim elektrokemijskim dvoslojem kroz tekuću fazu uzrokuje nastanak električnog polja paralelnog smjeru kretanja čestica.
- **Elektroforeza** – putovanje čestica pod utjecajem električnog polja koje je uspostavljeno duž mirujućeg tekućeg medija u kojem su čestice suspendirane. Djelovanje električnog polja na dvosloj suspendiranih čestica uzrokuje ovaj efekt.

I pri elektroforezi i pri elektroosmozi narinuta potencijalna razlika (električno polje) izaziva mehaničku silu koja dovodi do gibanja jedne od faza.<sup>61</sup>

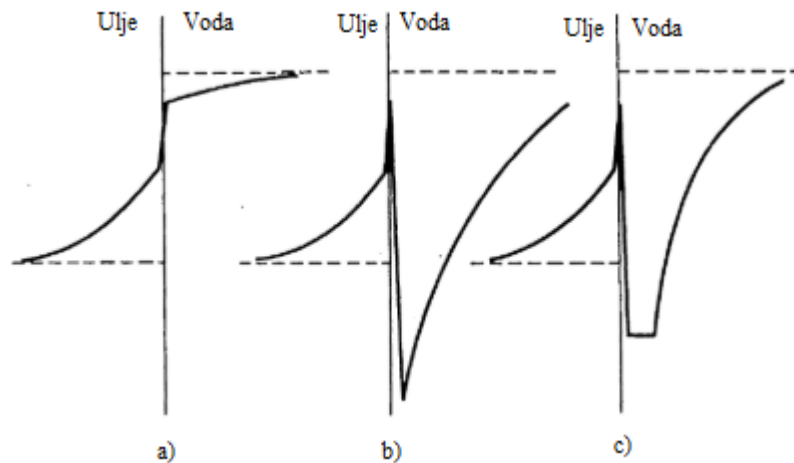
Zeta potencijal ( $\zeta$ ) ili elektrokinetički potencijal je potencijal preko granice faza svih čvrstih tijela i tekućina i o njemu ovise sve elektrokinetičke pojave. Odnosi se na potencijal difuznog sloja iona koji okružuju nabijenu koloidnu česticu i koji uvelike utječe na stabilnost koloida.<sup>62</sup>

Helmholtz je 1897. predstavio svoju teoriju koja opisuje kako se na površini liofilnih koloida formira električni dvosloj. Teorija pretpostavlja da se uz neposrednu površinu koloidne čestice poredaju ioni jednog naboja, a zatim se paralelno s njima poredaju ioni suprotnog naboja te tako tvore električni dvosloj. Helmholtzov koncept je modificirao Guy, a potom i Stern. Tako nova teorija (*Slika 12.*) pretpostavlja da se sam električni dvosloj sastoji od dva dijela, odnosno od dva sloja; jedan koji je fiksiran uz površinu (debljina sloja je približno jedan ion) i u kojem dolazi do nagle promjene potencijala, drugi sloj je difuzni.<sup>63</sup>



**Slika 12.** Sternov dvosloj ( $\zeta$  – Zeta potencijal;  $\pi$  – Nernstov potencijal)<sup>63</sup>

$\pi$  je Nernstov potencijal, odnosno termodinamički potencijal između površine i većinskog dijela tekućine, a  $\zeta$  je zeta potencijal, odnosno potencijal koji se javlja između fiksnog i difuznog dijela dvosloja. Ova teorija može biti primjenjiva na emulzije, uz određene modifikacije. Verwey smatra kako u slučaju emulzija može doći do formiranja dvosloja s obje strane površine čestica emulzije. Raspodjelu naboja s obje strane površine čestica emulzije opisao je *van den Tempel* čija je teorija prikazana na *Slici 13*.<sup>63</sup>



**Slika 13.** Van den Tempelov dvosloj na međupovršini ulje/voda: a) u odsutnosti emulgatora; b) u prisustvu emulgatora; c) u prisustvu emulgatora i visoke koncentracije elektrolita<sup>63</sup>

U odsustvu emulgatora (*Slika 13.a*) zeta potencijal je nizak i sustav je sklon flokulaciji, a u prisustvu emulgatora zeta potencijal značajno raste (*Slika 13.b*) rezultirajući stabilnim sustavom koji neće flokulirati. Dodatak elektrolita smanjuje zeta potencijal i debljinu dvosloja te destabilizira sustav čak i u prisustvu emulgatora (*Slika 13.c*). Općenito, naboji na disperznim česticama mogu se javiti ioniziranjem, adsorpcijom ili trenjem. Kod emulzija stabiliziranih neionskim emulgatorima, naboj na česticama je uzrokovan adsorpcijom, a čestice su negativno nabijene.<sup>63</sup>

Poznavanje zeta potencijala je korisno jer on služi kao pokazatelj sklonosti čestica flokulaciji te samim time daje uvid u stabilnost emulzije. Posljednjih godina primijećeno je da veća vrijednost zeta potencijala ne mora nužno značiti veću stabilnost emulzije. Kao bolji pokazatelj stabilnosti, promatra se brzina smanjenja zeta potencijala. Kako emulzija stari, njen zeta potencijal se smanjuje i manje je stabilna. Što je veća brzina smanjenja zeta potencijala, to je manja stabilnost emulzije.<sup>64</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru ovoga rada pripravljene su čista poliakrilatna (PAK) emulzija postupkom emulzijske polimerizacije te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije s 1 %, 2 %, 3 % i 4 % TiO<sub>2</sub> nanopunila *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme. Pripravljene emulzije karakterizirane su s ciljem uviđanja utjecaja koncentracije punila i načina pripreme emulzija na njihova svojstva.

#### 3.1. Materijali

Materijali korišteni za pripravu PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija prikazani su u *Tablici 2*.

**Tablica 2.** Materijali

| Komponente         | Naziv                                                                                     | Proizvođač                   | Karakteristike                                                                          |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Monomeri           | Metil-metakrilat (MMA)<br>C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ;                  | Acros Organics               | M <sub>m</sub> = 100,12 g/mol<br><i>d</i> = 0,930 g/mL<br><i>T<sub>v</sub></i> = 100 °C |
|                    | Butil-akrilat<br>(BA) C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                       | Acros Organics               | M <sub>m</sub> = 128,17 g/mol<br><i>d</i> = 0,8900<br><i>T<sub>v</sub></i> = 145 °C     |
| Disperzijski medij | Demineralizirana voda                                                                     |                              |                                                                                         |
| Emulgator          | Disponil FES 77 (SDS)                                                                     | BASF SE                      | <i>d</i> = 1,05 g/mL (20 °C)                                                            |
| Nanopunilo         | Titanijev dioksid TiO <sub>2</sub> ,<br>rutilni oblik                                     | US-Research<br>Nanomaterials | DW, Suspenzija (20 wt%) u<br>vodi, prosječna veličina<br>čestica 30 nm                  |
| Inicijator         | Amonijev persulfat (APS)<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | Acros Organics               | <i>d</i> = 1,9800 g/mL                                                                  |

Za sintezu čiste PAK emulzije te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija korišteni su monomeri metil-metakrilat i butil-akrilat visoke čistoće (99 %) koji su pri sobnoj temperaturi bezbojne tekućine prodornog i oštrog voćnog mirisa. Butil-akrilat je teško topljiv u vodi (1,4 g/L pri 20 °C), a metil-metakrilat slabo topljiv u vodi (15,9 g/L pri 20 °C).

Kao punilo korišten je rutilni oblik suspenzije  $\text{TiO}_2$  (20 wt %) u vodi, mliječno bijele boje. Anionski emulgator komercijalnog naziva DISPONIL FES 77, odnosno natrijev lauril sulfat eter je viskozna bezbojna tekućina.

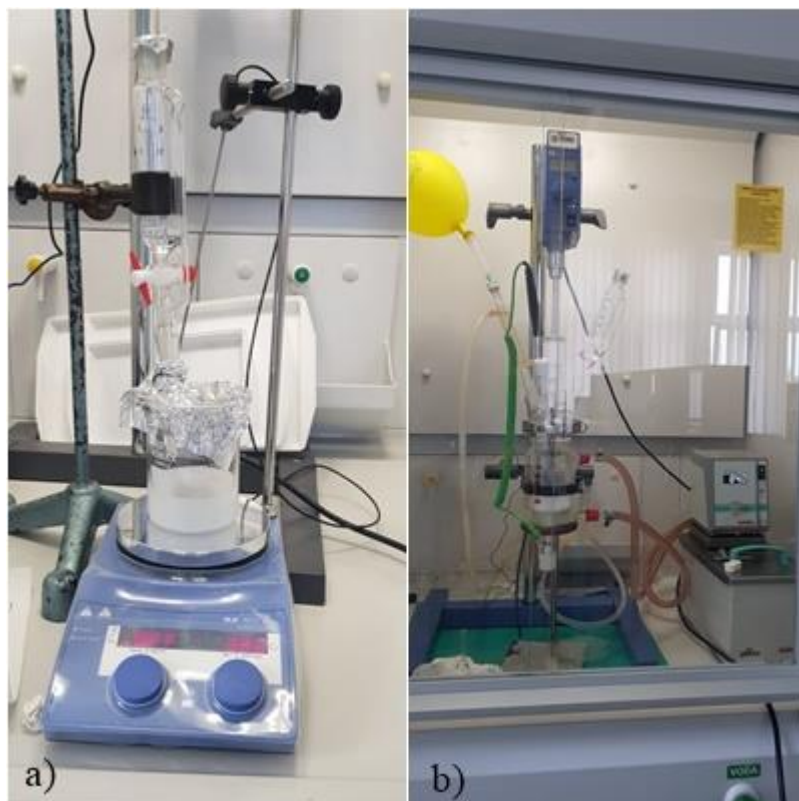
Amonijev persulfat (APS) je inicijator temperature raspada  $> 80\text{ }^\circ\text{C}$  u obliku bijelih kristalića visoke čistoće (98+ %), topljiv u vodi. Prema literaturi<sup>65</sup>, APS se pokazao kao optimalan inicijator jer pospješuje interakcije između  $\text{TiO}_2$  i poliakrilata.

### 3.2. Metode pripreve PAK/ $\text{TiO}_2$ emulzija

PAK/ $\text{TiO}_2$  emulzije s koncentracijama 1 %, 2 %, 3 % te 4 mas. %  $\text{TiO}_2$  nanopunila na masu monomera sintetizirane su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve.

#### ***In situ* emulzijska polimerizacija**

Postupak započinje miješanjem monomera metil-metakrilata i butil-akrilata u jednakim omjerima (50/50). Sljedeći korak je priprava tzv. *predemulzije*. Predemulzija se pripravlja tako što se prethodno pomiješani monomeri BA i MMA postepeno dokapavaju u smjesu vode, anionskog emulgatora Disponil FES 77 i inicijatora APS uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici (*Slika 14.a*). Aparatura za polimerizaciju (*Slika 14.b*) sastoji se od trogrlog reaktora volumena 250 mL, miješala, uljne kupelji, lijevka za dokapavanje, povratnog hladila, osjetila temperature te izvora inertnog plina ( $\text{N}_2$ ). Kao izvor inertnog plina, u ovom radu korišten je balon ispunjen dušikom koji je u reaktor ispuštan kroz medicinsku iglu. U reaktor se prvo dodaje  $\text{TiO}_2$  suspenzija i voda nakon čega se sustav uz miješanje zagrijava na temperaturu od  $\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ , pomoću sintetskog ulja koje struji kroz plašt reaktora. Kada je postignuta željena temperatura, u reaktor se u struji dušika postepeno dokapava predemulzija uz konstantno miješanje i temperaturu. Nakon što je sva predemulzija iskapala, u reaktor se dodaje mala količina vodene otopine inicijatora APS, kako bi sav preostali monomer polimerizirao. Potom slijedi stabilizacija u trajanju od 45 minuta, zatim hlađenje emulzije (uz miješanje) te naposljetku ispuštanje emulzije iz reaktora.



**Slika 14.** *In situ* polimerizacija: a) priprema predemulzije; b) aparatura za polimerizaciju

#### ***Ex situ* sinteza**

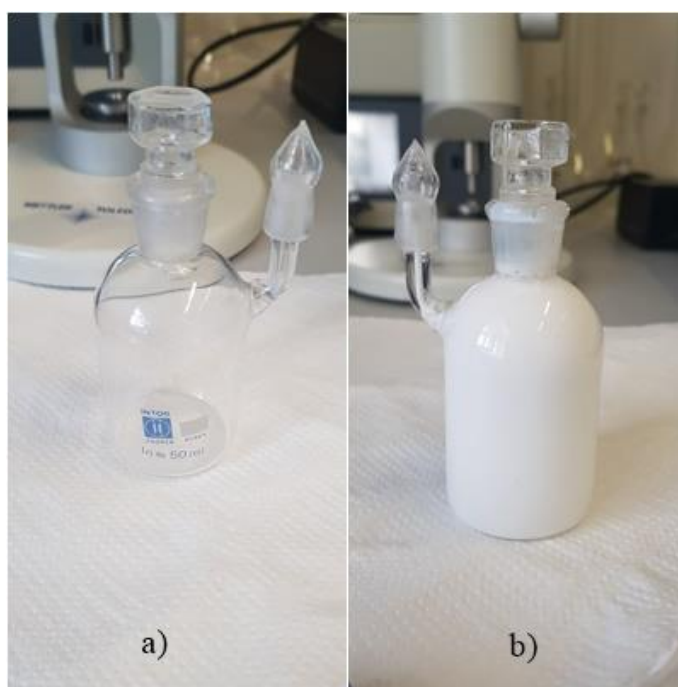
U čistu poliakrilatnu emulziju pripravljenu emulzijskom polimerizacijom dodaje se disperzija  $\text{TiO}_2$  te se sustav miješa 60 min na magnetskoj miješalici. Postupak je jednostavniji i brži u odnosu na *in situ* polimerizaciju.

### 3.3. Karakterizacija emulzija

Karakterizacija PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija bila je usmjerena na određivanje gustoće, mjerenje pH vrijednosti, određivanje reoloških svojstava, mjerenje vremena istjecanja te određivanje zeta potencijala.

#### 3.3.1. Određivanje gustoće

Gustoća PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija određivana je pomoću staklenog piknometra volumena 50 mL (Slika 15.).



**Slika 15.** Piknometar a) prazan; b) ispunjen PAK/TiO<sub>2</sub> emulzijom

Emulzije sobne temperature su prije određivanja gustoće miješane na magnetskoj miješalici IKA RO 10. Piknometar je prije svakog određivanja gustoće opran, osušen u sušioniku te hlađen na sobnu temperaturu. Za određivanje mase praznog piknometra kao i piknometra ispunjenog emulzijom korištena je analitička vaga OHAUS Explorer®.

### 3.3.2. Mjerenje pH vrijednosti

pH vrijednost PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija mjerena je na Mettler-Toledovom SevenGo SG2 pH-metru (*Slika 16.*) s preciznošću od pH = 0,01. Za svaki sustav rađena su 3 mjerenja te je izračunata njihova srednja vrijednost i odstupanje.



**Slika 16.** Mjerenje pH vrijednosti PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije pomoću pH metra

### 3.3.3. Mjerenje vremena istjecanja

Vrijeme istjecanja određivano je pri sobnoj temperaturi postupkom po Fordu pomoću Fordovog viskozimetra (*Slika 17.*) u vlasništvu Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Za svaki sustav rađena su 3 mjerenja te je izračunata srednja vrijednost i odstupanje.



**Slika 17.** Fordov viskozimetar

### 3.3.4. Određivanje reoloških svojstava

Reološka svojstva PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija ispitana su na rotacijskom reometru Anton Paar RheolabQC (Slika 18.) Prije mjerenja, emulzije su miješane na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi. Reološka ispitivanja provedena su pri sobnoj temperaturi u smjeru povećanja smične brzine od 0 s<sup>-1</sup> do 196 s<sup>-1</sup> i u smjeru smanjenja smične brzine od 196 s<sup>-1</sup> do 0 s<sup>-1</sup>.



**Slika 18.** Reometar Anton Paar

### 3.3.5. Određivanje zeta potencijala

Zeta potencijal emulzija mjereno je na Prehrambeno–tehnološkom fakultetu Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Mjerenja su vršena na uređaju Zetasizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK (*Slika 19.*) koristeći M3-PALS tehniku.

Zetasizer 2000 je kompjuterski kontrolirani automatski laboratorijski uređaj koji se sastoji od sustava za mjerenje zeta potencijala sa standardnom kapilarnom ćelijom.

Svaki uzorak mjereno je tri puta uzastopno pri sobnoj temperaturi. Prije mjerenja uzorci su izmiješani *Vortex* uređajem.



**Slika 19.** Zetasizer 2000

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Izgled emulzija

Čista PAK emulzija kao i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije s koncentracijama 1 %, 2 %, 3 % te 4 % TiO<sub>2</sub> nanopunila sintetizirane *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve (Slika 20.) su mliječno bijele (procjena ljudskog oka), neprozirne tekućine ugodnog voćnog mirisa.



**Slika 20.** PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve

Takav izgled emulzija bio je očekivan jer su „obične“ emulzije (za razliku od mini- i mikroemulzija) uglavnom opake, odnosno neprozirne zbog različitih refrakcijskih indeksa dviju faza.<sup>63</sup> Osim toga, treba uzeti u obzir da i TiO<sub>2</sub>, koji je izrazito bijel, u određenoj mjeri doprinosi boji PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija. Transparentnost emulzija, bez obzira na indeks refrakcije, ovisi o veličini čestica što je prikazano u Tablici 3.

**Tablica 3.** Ovisnost promjera čestica i izgleda emulzije<sup>63</sup>

| Promjer čestice | Izgled emulzije    |
|-----------------|--------------------|
| > 0,05 µm       | Transparentna      |
| 0,05 – 0,1 µm   | Sivkasta, prozirna |
| 0,1 – 1,0 µm    | Plavkasto-bijela   |
| 1,0 – 50 µm     | Mliječno-bijela    |

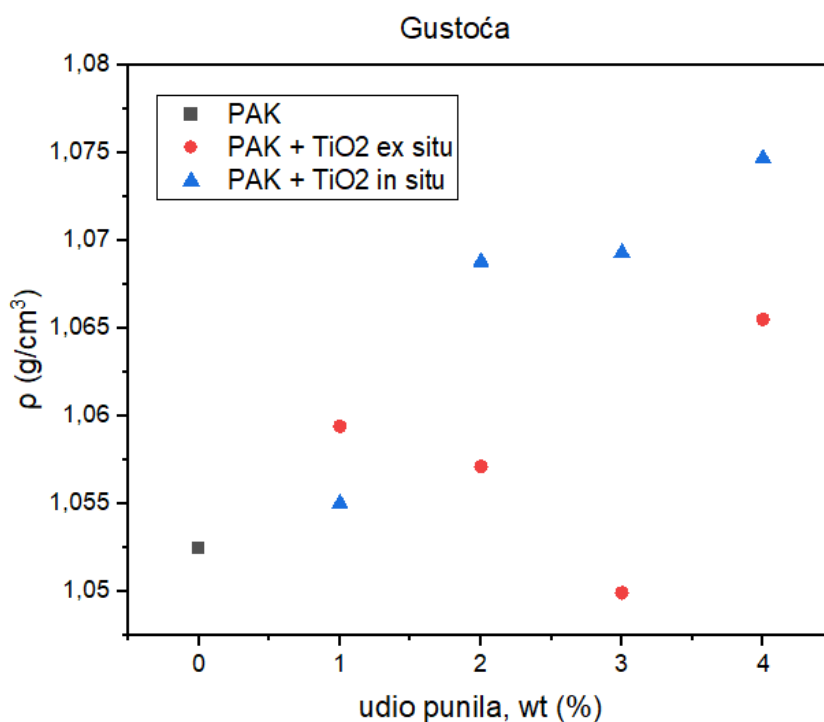
Cjelokupan izgled emulzije nije samo pod utjecajem veličina čestica, nego i pod utjecajem njenih koloidnih svojstava, ali i izvora svjetlosti. Raspršenje i apsorpcija svjetlosti ovise o veličini, koncentraciji, indeksu loma svjetlosti i prostornoj raspodjeli kapljica, kao i o prisutnosti kromofora (boja).<sup>66</sup>

Na temelju same boje i transparentnosti dobivenih PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija ne može se donijeti pretpostavka o raspodjeli veličina čestica jer ljudsko oko ne vidi boje dovoljno precizno, a u obzir treba uzeti i ostale gore navedene čimbenike.

#### 4.2. Rezultati određivanja gustoće

Rezultati određivanja gustoće metodom piknometra prikazani su grafički na *Slici 21*. Vrijednosti gustoće emulzija na bazi vode kreću se približno od 0,80 g/cm<sup>3</sup> do 1,03 g/cm<sup>3</sup>,<sup>67</sup> a za akrilne emulzije te se vrijednosti kreću oko 1,13 g/cm<sup>3</sup>.<sup>68</sup>

Dobivene vrijednosti gustoća za PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije su u skladu s gore navedenim vrijednostima.



**Slika 21.** Gustoća PAK te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve

Iz grafičkog prikaza na *Slici 21.* može se uočiti kako gustoća u emulzijama pripremljenim *in situ* polimerizacijom neznatno raste dodatkom  $\text{TiO}_2$  te je ona u svakom sustavu nešto veća od gustoće čiste PAK emulzije. *In situ* sustavi s 2 %, 3 % i 4 %  $\text{TiO}_2$  pokazuju veće vrijednosti gustoće u odnosu na *ex situ* sustave s istim udjelima  $\text{TiO}_2$ .

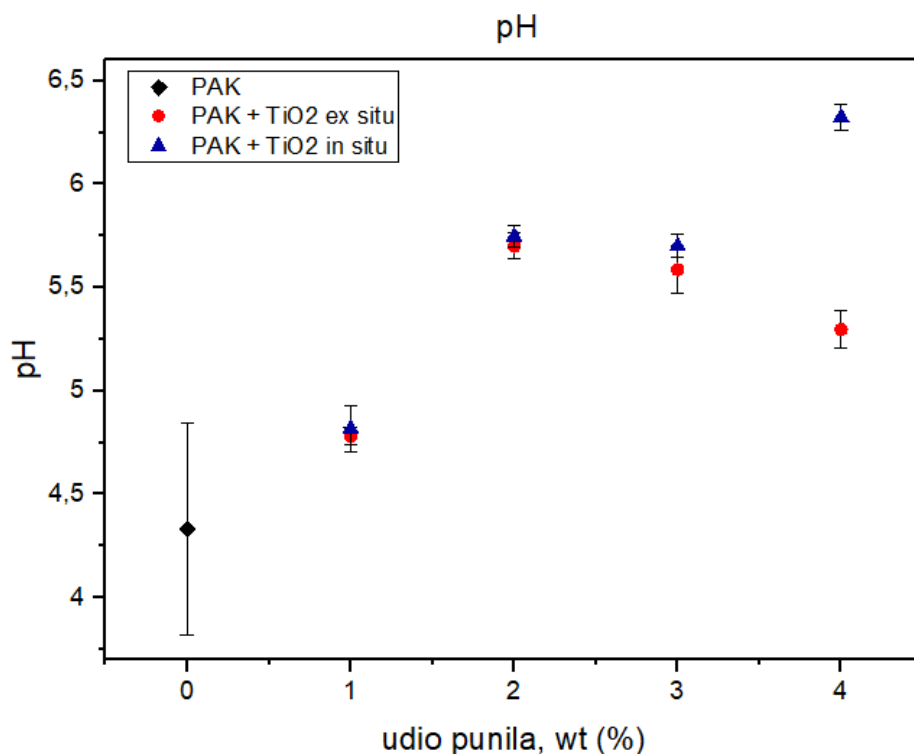
U emulzijama pripremljenim *ex situ* načinom pripreme nije opažen određen trend promjene gustoće. *Ex situ* sustav s 3 %  $\text{TiO}_2$  pokazuje nešto manju vrijednost gustoće u odnosu na čistu PAK emulziju. Razlog ovakvim promjenama gustoće u *ex situ* sustavima može biti različita raspodjela veličina čestica, ali i eksperimentalna pogreška tijekom mjerenja (npr. temperatura piknometra i/ili emulzije različita od sobne temperature na kojoj su provođena sva mjerenja, nedovoljno suh piknometar i sl.)

Porast gustoće dodatkom  $\text{TiO}_2$  može se objasniti činjenicom da gustoća kompozitnih smjesa ovisi o gustoćama matrice i punila i o njihovim volumnim udjelima. Što je veća količina punila koji ima veću gustoću, time je i veći utjecaj na gustoću emulzije, odnosno na njen porast.<sup>72</sup>

#### 4.3. Rezultati mjerenja pH vrijednosti

Na *Slici 22.* prikazane su pH vrijednosti čiste PAK emulzije, kao i pojedine PAK/ $\text{TiO}_2$  emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme. Iz pH vrijednosti može se zaključiti kako su sve emulzije blago kisele. Najkiselija emulzija, odnosno emulzija s najnižim pH, je čista PAK emulzija. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  povećava se pH emulzija. Najveću pH vrijednost ima PAK/ $\text{TiO}_2$  emulzija s 4 %  $\text{TiO}_2$  pripremljena *in situ* polimerizacijom. Znatnija razlika u pH vrijednostima između *in situ* i *ex situ* načina pripreme može se uočiti u sustavima s 3 % i 4 %  $\text{TiO}_2$ .

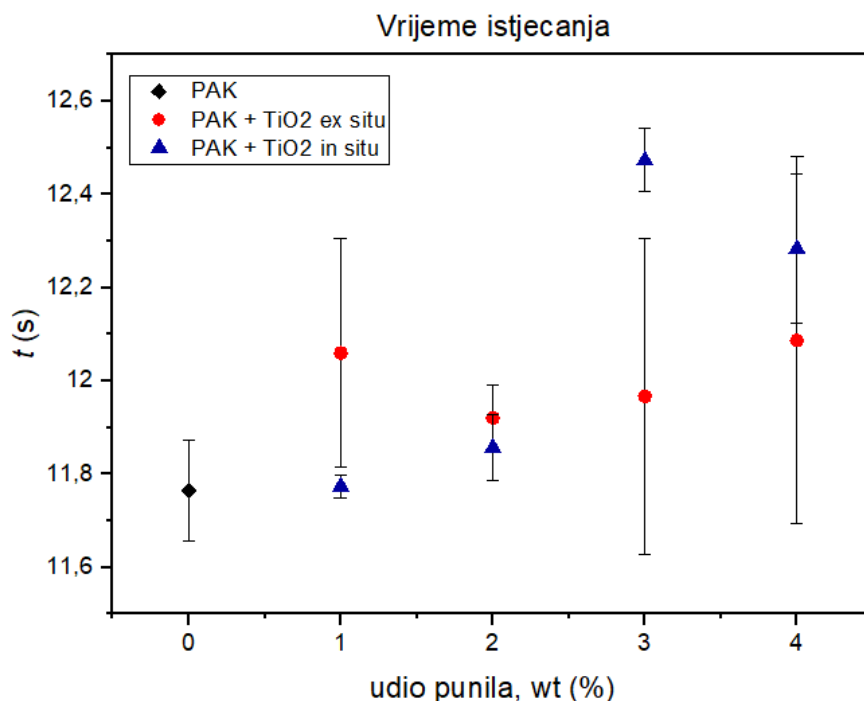
*Ex situ* sustavi pokazuju nepravilnu promjenu pH vrijednosti s porastom udjela  $\text{TiO}_2$  punila. Najveću vrijednost pH postižu uz dodatak 2 %  $\text{TiO}_2$ , a daljnjim povećanjem koncentracije  $\text{TiO}_2$  dolazi do neznatnog sniženja pH.



**Slika 22.** pH vrijednosti PAK te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve

#### 4.4. Rezultati mjerenja vremena istjecanja

*Slika 23.* prikazuje vrijeme istjecanja mjereno metodom po Fordu, a rezultat izražen u sekundama predstavlja viskoznost po Fordu. Iz *Slike 23.* može se uočiti da se sve vrijednosti vremena istjecanja dodatkom TiO<sub>2</sub> u odnosu na čistu PAK emulziju kreću unutar jedne sekunde. Ta promjena je u svim sustavima raznolika, ali ipak neznatna. Metoda mjerenja vremena istjecanja mogla bi se smatrati nedovoljno osjetljivom, pogotovo jer jako ovisi o ljudskom faktoru (ulijevanje uvijek istog volumena emulzije u viskozimetar, mjerenje štopericom itd.), a ne uzima u obzir količinu uzorka koji ne isteče, odnosno koji ostaje priljubljen uz stjenke posude iz koje isteče emulzija.

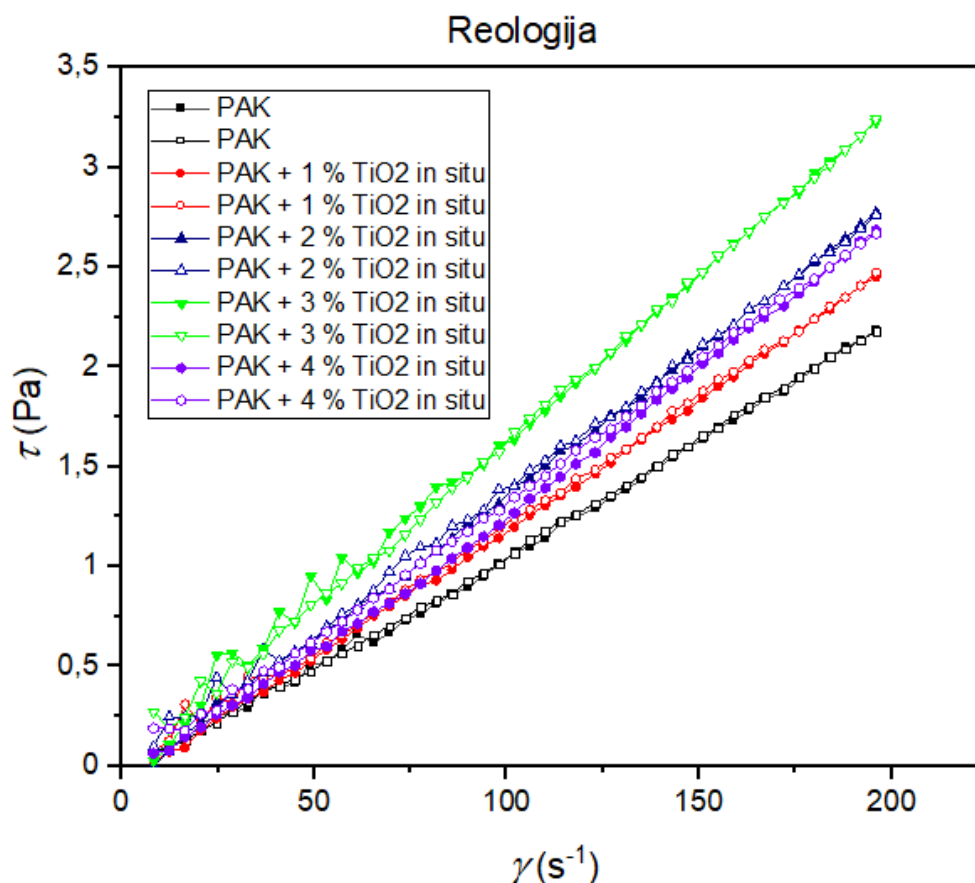


**Slika 23.** Rezultati mjerenja vremena istjecanja metodom po Fordu

Razlike u vrijednostima reoloških ispitivanja, kao i minimalne razlike u vremenu istjecanja, mogle bi se pripisati različitim veličinama čestica u emulzijama: smanjenje veličine čestica rezultira povećanjem viskoznosti, a samim time i povećanjem vremena istjecanja.<sup>70</sup> Također bi pri razmatranju rezultata trebalo uzeti u obzir da površina TiO<sub>2</sub> nije modificirana (stabilizirana) pa je mogao reagirati s akrilatima i metakrilatima te tako promijeniti svojstva emulzije.<sup>71</sup>

#### 4.5. Rezultati ispitivanja reoloških svojstava

Slika 24. prikazuje rezultate reoloških ispitivanja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom. Sva mjerenja provedena su u području smičnih brzina (0 – 196) s<sup>-1</sup> (uzlazna krivulja) te potom u području (196 – 0) s<sup>-1</sup> (silazna krivulja). Uzlazne i silazne krivulje su vrlo slične što upućuje na to da su ispitivane emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom vremenski neovisne, odnosno nisu reopeksne niti tiksotropne.

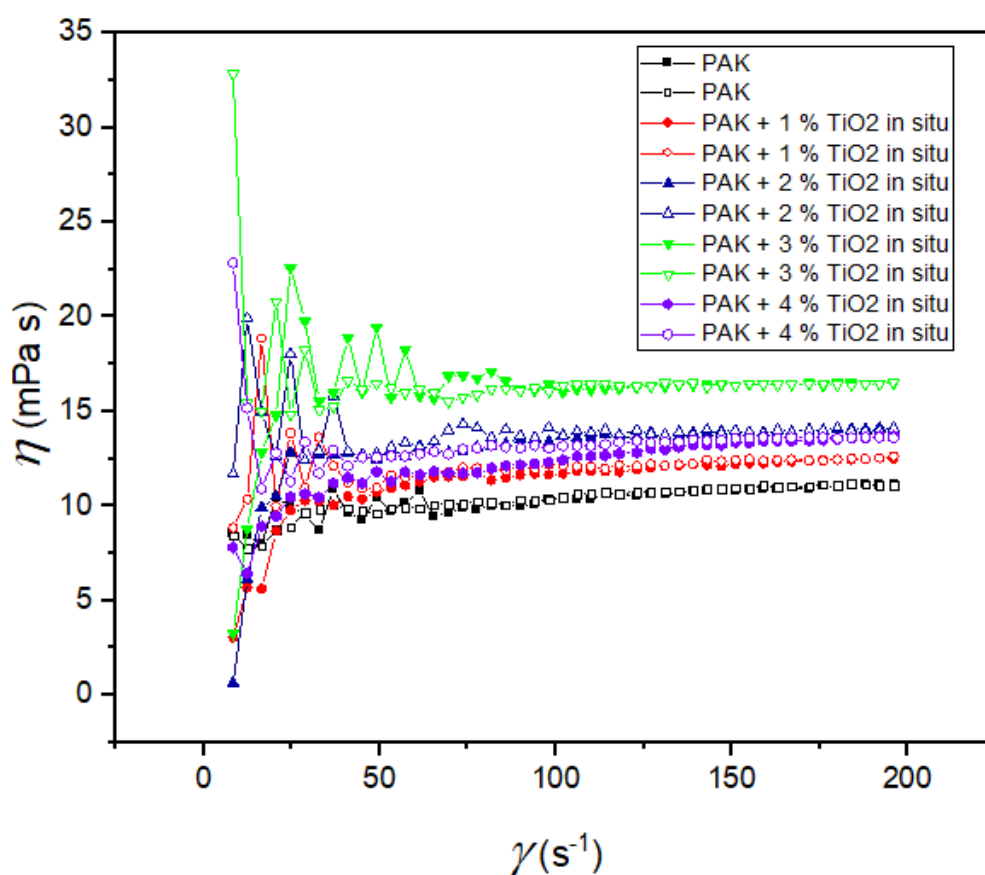


**Slika 24.** Rezultati reoloških ispitivanja PAK te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripremljenih *in situ* polimerizacijom. Punim simbolom označene su uzlazne, a praznim simbolom silazne krivulje.

Na *Slici 24.* može se uočiti kako dodatak punila utječe na povećanje viskoznosti PAK emulzija. Čista PAK emulzija kao i sve PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini što je karakteristično za Newtonsko ponašanje fluida.

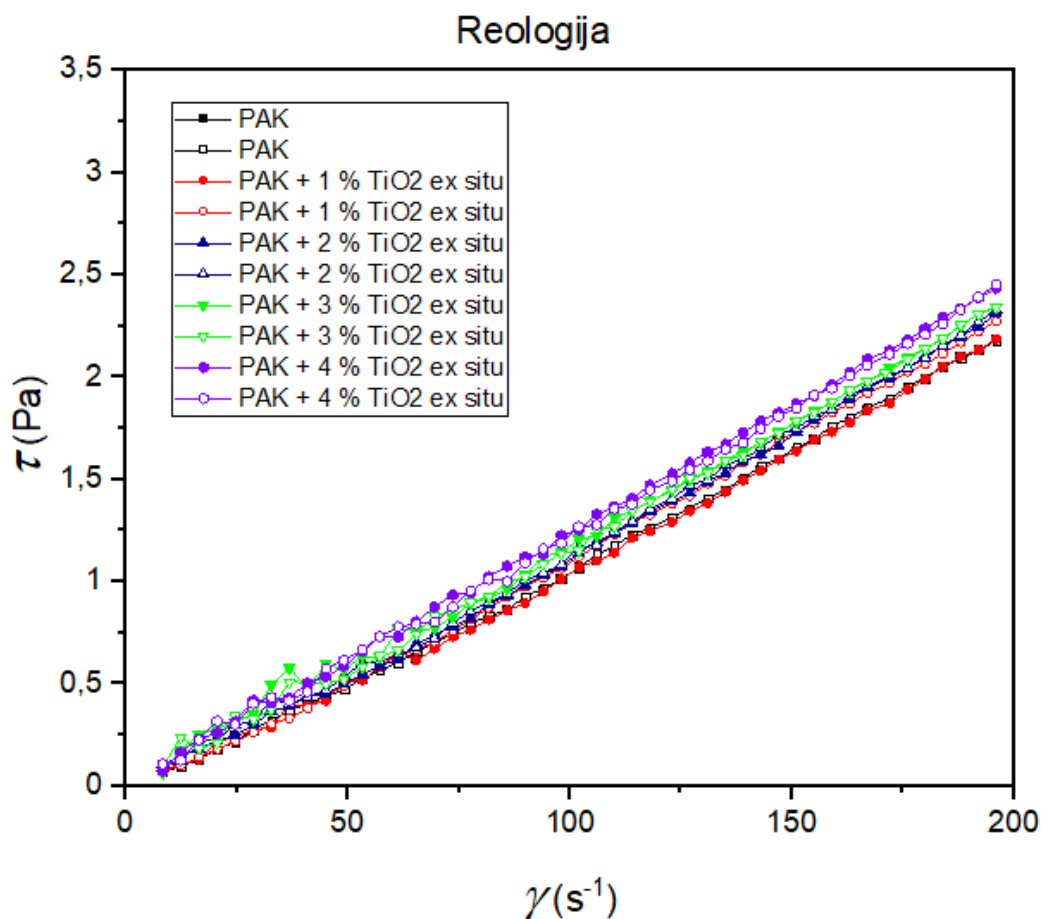
Na *Slici 25.* prikazana je grafička ovisnost viskoznosti u ovisnosti o smičnoj brzini određene prema jednadžbi 3. Vidljivo je da za sve uzorke vrijednosti viskoznosti na uzlaznoj krivulji do 50 s<sup>-1</sup> značajnije variraju, nakon čega poprimaju konstantnu vrijednost do 200 s<sup>-1</sup>. Vrijednosti viskoznosti za istraživane sustave određene iz nagiba pravca (*Slika 24.*) prikazane su u *Tablici 4.* Analizom promjene viskoznosti *in situ* sustava uočava se da viskoznost raste dodatkom punila do 3 % a zatim se snižava za sustav s 4 % punila. Ovakav nesklad u promjeni viskoznosti se ne može potpuno objasniti, prema literaturnim<sup>69</sup> spoznajama utjecaj nanočestica na viskoznost polimera predstavlja izazov za teoretičare jer nanočestice ne daju hidrodinamični

doprinos viskoznosti u tradicionalnom smislu, već se pretpostavlja da uzrokuju promjene u konformaciji i slobodnom volumenu polimera te na taj način utječu na viskoznost, odnosno njen pad. Na viskoznost emulzija općenito utječu raspodjela veličina čestica, interakcije među česticama, koncentracija čvrstih čestica te omjer veličina čestica i omjer koncentracije čestica različitih veličina u istom sustavu<sup>42</sup> te pri razmatranju promjena reoloških svojstava treba uzeti u obzir utjecaj svih navedenih čimbenika.



**Slika 25.** Odnos smične brzine i viskoznosti PAK te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripravljenih *in situ* polimerizacijom. Punim simbolom označene su uzlazne, a praznim simbolom silazne krivulje.

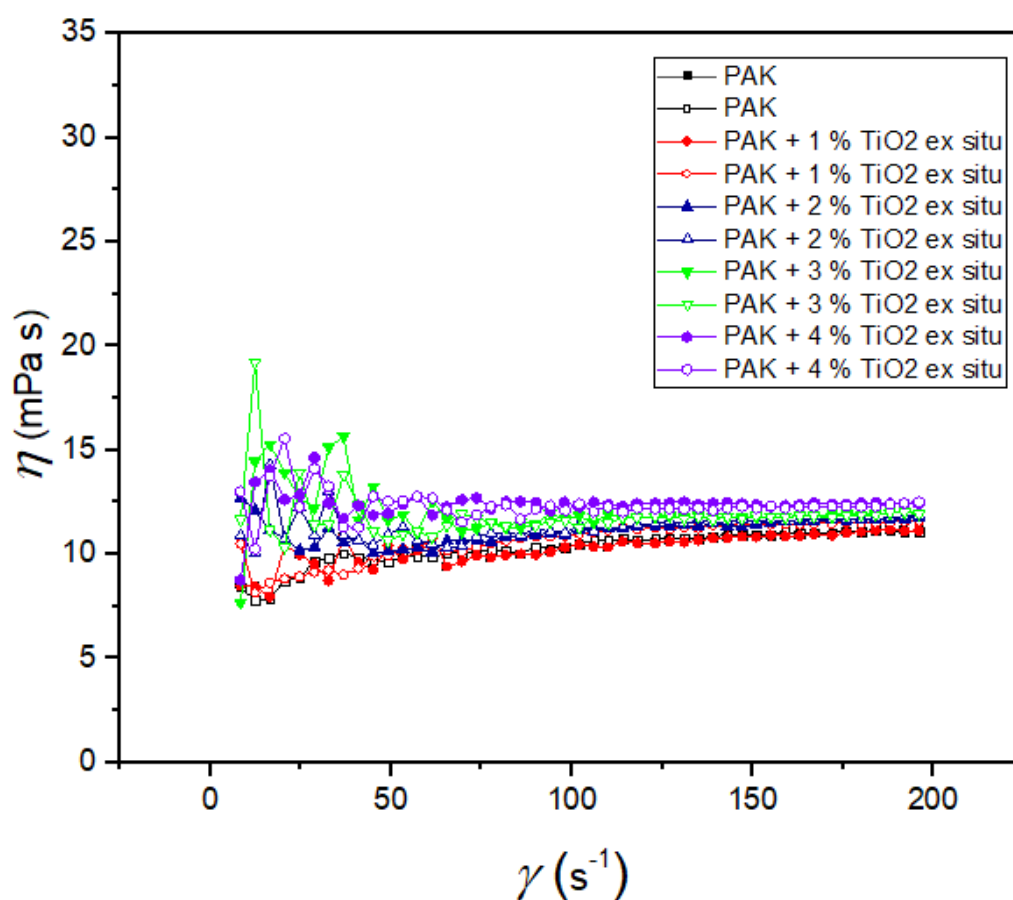
Rezultati reoloških ispitivanja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripravljenih *ex situ* načinom priprave prikazani su na *Slici* 26. Mjerenja su, kao i u prethodnom slučaju, provedena u području smičnih brzina (0 – 196) s<sup>-1</sup> te potom u području (196 – 0) s<sup>-1</sup>. Uzlazne i silazne krivulje su jednake što ponovno upućuje na to da su ispitivane emulzije pripravljene *ex situ* načinom priprave vremenski neovisne, dakle nisu niti reopeksne niti tiksotropne.



**Slika 26.** Rezultati reoloških ispitivanja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripremljenih *ex situ* načinom pripreve. Punim simbolom označene su uzlazne, a praznim simbolom silazne krivulje.

I ove emulzije, kao i sustavi pripremljeni *in situ*, pokazuju linearnu ovisnost, odnosno Newtonsko ponašanje. Povećanjem koncentracije TiO<sub>2</sub> viskoznost emulzija neznatno raste. Obzirom da je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini linearna, viskoznosti su određene iz nagiba pravca i prikazane u *Tablici 4*.

Iz grafičkog prikaza viskoznosti u ovisnosti o smičnoj brzini (*Slika 27.*) vidljivo je da, slično kao i kod *in situ* pripremljenih sustava, i kod *ex situ* sustava vrijednosti viskoznosti variraju do 50 s<sup>-1</sup>, ali su odstupanja znatno manja.



**Slika 27.** Odnos smične brzine i viskoznosti PAK te PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripravljenih *ex situ* načinom. Punim simbolom označene su uzlazne, a praznim simbolom silazne krivulje.

**Tablica 4.** Viskoznosti čiste PAK emulzije i PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripravljenih *in situ* polimerizacijom te *ex situ* načinom pripreve

| Uzorak                     | $\eta$ (mPa s) <i>in situ</i> | $\eta$ (mPa s) <i>ex situ</i> |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| PAK                        | 11,40                         | 11,40                         |
| PAK + 1 % TiO <sub>2</sub> | 12,76                         | 11,64                         |
| PAK + 2 % TiO <sub>2</sub> | 14,25                         | 11,81                         |
| PAK + 3 % TiO <sub>2</sub> | 16,40                         | 11,87                         |
| PAK + 4 % TiO <sub>2</sub> | 13,95                         | 12,33                         |

Usporedbom viskoznosti sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve može se uočiti kako način pripreve utječe na viskoznost emulzija. Viskoznosti svih sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom veće su u odnosu na *ex situ* sustave.

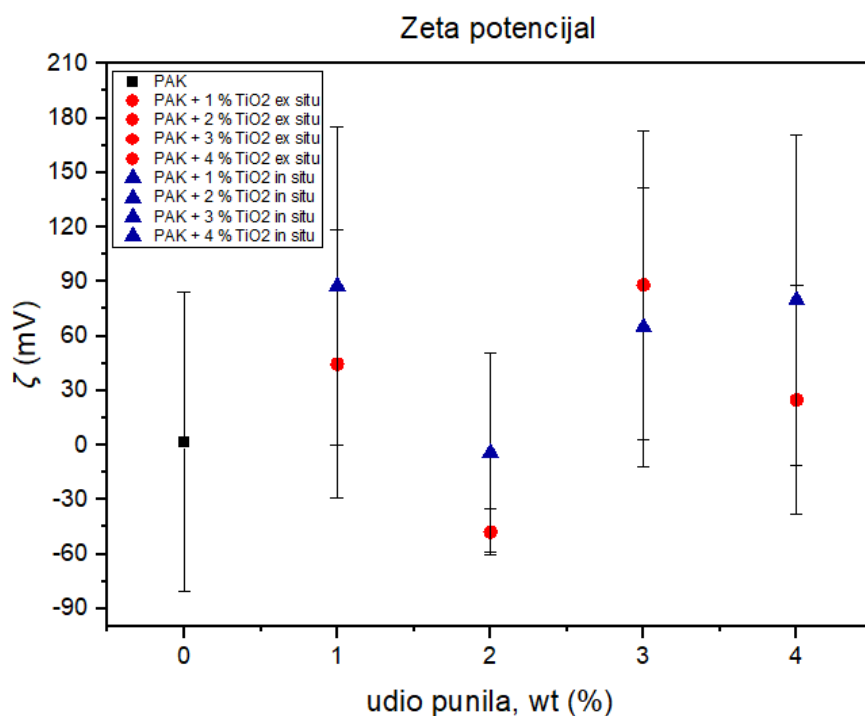
Moguće objašnjenje je da tijekom *in situ* načina pripreme dolazi do polimerizacije oko čestica  $\text{TiO}_2$  što znatnije mijenja raspodjelu veličina čestica pa time i viskoznost sustava.

#### 4.6. Rezultati zeta potencijala

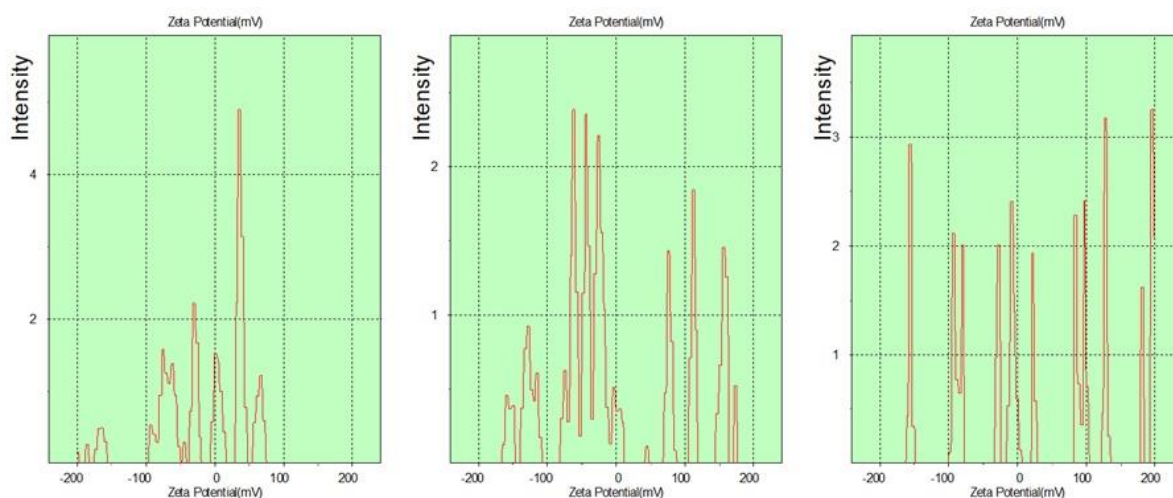
Vrijednosti zeta potencijala pružaju indirektnu mjeru naboja na površini nanočestica. Ako među česticama u sustavu postoje odbojne sile, emulzija se uspješno opire flokulaciji i može se smatrati stabilnom. Mjerenje zeta potencijala jedna je od najpristupačnijih metoda karakterizacije koja daje uvid u svojstva nanočestica u tekućinama. Vrijednosti zeta potencijala mogu se koristiti kao kriterij za utvrđivanje sklonosti čestica agregaciji u vodenom mediju te mogu ukazati na korisne informacije vezane uz korelaciju fizikalno-kemijskih svojstava nanočestica.<sup>73</sup>

Kako bi se očuvala stabilnost koloidnog sustava, odbojne sile moraju biti dominantne. Ako čestice u emulziji imaju izrazito negativan ili izrazito pozitivan zeta potencijal, odbijati će jedna drugu i neće biti sklone flokulaciji. Općenito se kao granicu između stabilnih i nestabilnih emulzija uzima vrijednost zeta potencijala od ili +30 mV ili -30 mV. Emulzije čiji je zeta potencijal pozitivniji od +30 mV ili negativniji od -30 mV smatraju se stabilnima.<sup>74</sup>

Na *Slici 28.* prikazane su srednje vrijednosti zeta potencijala pojedinih emulzija za tri mjerenja kao i pripadajuća im odstupanja. Na slici se može uočiti kako su odstupanja za sve emulzije vrlo velika što upućuje na to da im se tijekom mjerenja mijenjala stabilnost. Promjena zeta potencijala emulzija dodatkom  $\text{TiO}_2$  ne pokazuje određeni trend. Emulzije sa 1 % i 3 %  $\text{TiO}_2$ , neovisno o načinu pripreme, te emulzija sa 4 %  $\text{TiO}_2$  *in situ* su stabilne jer su im prosječne vrijednosti zeta potencijala vrlo visoke. Najstabilnijom emulzijom može se smatrati PAK/ $\text{TiO}_2$  emulzija s 1 %  $\text{TiO}_2$  pripravljena *in situ* emulzijskom polimerizacijom. Ta emulzija je u svakom od 3 mjerenja pokazivala sve veću stabilnost u odnosu na prethodno mjerenje. *Slika 29.* prikazuje promjene zeta potencijala 1 %  $\text{TiO}_2$  *in situ* sustava tijekom 3 uzastopna mjerenja.



**Slika 28.** Rezultati zeta potencijala



**Slika 29.** Primjer grafičkih rezultata dobivenih mjerenjem zeta potencijala za sustav 1 %  $\text{TiO}_2$  pripravljen *in situ* emulzijskom polimerizacijom

Na *Slici 29.* u sva tri grafička prikaza može se uočiti kako je prilikom svakog mjerenja uređaj zabilježio nekoliko različitih zeta potencijala što se očituje višestrukim signalima. Ovakva pojava višestrukih signala je vrlo neuobičajena i nije često zabilježena u literaturi jer se inače rezultati očituju jednim signalom koji predstavlja zeta potencijal. Pretpostavlja se da su ovakvi rezultati uzrokovani vrlo širokom raspodjelom veličina čestica, odnosno postojanjem čestica vrlo različitih veličina od kojih svaka ima svoj naboj i svoj zeta potencijal ili čak

postojanjem aglomerata. Tijekom mjerenja čestice se gibaju i zraka ih detektira te zabilježi zeta potencijal dominantnih čestica.<sup>78</sup> Vrijednost koju uređaj prikaže kao zeta potencijal je dobivena konverzijom elektroforetske mobilnosti pomoću matematičkih aproksimacija. Za sustave koji se sastoje od čestica veličine približno 0,2  $\mu\text{m}$  dispergirane u elektrolitu koji sadrži više od  $10^{-3}$  molarne soli koristi se Smoluchowski aproksimacija, a za manje čestice dispergirane u mediju niske dielektrične konstante koristi se Huckel aproksimacija.<sup>74</sup>

Za tumačenje ovakvih rezultata nužno je poznavati raspodjelu veličina čestica koja se može detektirati tehnikom dinamičkog raspršenja svjetlosti, što u sklopu ovoga rada nije bilo moguće. Kada bi bila poznata raspodjela veličina čestica, bilo bi poželjno razdvojiti ih (npr. centrifugiranjem, filtriranjem) u sustave ovisno o veličini te za svaki sustav provjeriti zeta potencijal te utvrditi podudaraju li se rezultati s prvotno izmjerenima.<sup>78</sup>

Vrijednosti zeta potencijala stabilnih emulzija su pozitivne, što je prema literaturi vrlo neobično obzirom da je korišten anionski emulgator. Naime, prema literaturi, anionski emulgatori rezultiraju vrlo negativnim zeta potencijalima obzirom da dolazi do adsorpcije OH- skupina na površinu čestica.<sup>74,75,76</sup> No, pri analizi rezultata zeta potencijala, osim utjecaja emulgatora vrlo je bitno uzeti u obzir i pH same emulzije. Što je pH manji, to je zeta potencijal pozitivniji.<sup>74,75</sup> Za lakše tumačenje ovakvih rezultata bilo bi korisno poznavati izoelektričnu točku promatranog sustava (pH disperzije pri kojem je naboj koloidne čestice jednak nuli), vrijednost koju je eksperimentalno vrlo kompleksno za odrediti.<sup>74,77</sup>

Za točniju procjenu stabilnosti emulzija bilo bi bolje promatrati promjene zeta potencijala kroz neki veći vremenski period, kao i u različitim pH uvjetima.

## 5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu uspješno su pripremljeni PAK/TiO<sub>2</sub> sustavi s rasponom koncentracija TiO<sub>2</sub> punila od 1 do 4 mas. %. Sustavi su pripremljeni na dva načina, *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom. Rezultati pokazuju različita svojstva sustava u odnosu na čistu PAK emulziju, ali su te promjene male i u većini slučajeva ne prate određen trend. Unatoč malim promjenama, može se uočiti razlika između različito pripremljenih sustava.
- Dodatkom TiO<sub>2</sub> punila mijenja se gustoća emulzija pri čemu je promjena gustoće mala i različita za *in situ* i *ex situ* sustave. Gustoća u emulzijama pripremljenim *in situ* polimerizacijom raste dodatkom TiO<sub>2</sub> te je ona u svakom sustavu veća od gustoće čiste PAK emulzije. U emulzijama pripremljenim *ex situ* načinom pripreme nije opažen određen trend promjene gustoće, ali je uočeno kako je ona veća u odnosu na gustoću čiste PAK emulzije, uz izuzetak *ex situ* sustava s 3 % punila koji ima manju gustoću od čiste PAK emulzije.
- Sve emulzije su blago kisele, odnosno pH im je u području od 4,3 do 6,5. Vrijednost pH emulzija raste dodatkom TiO<sub>2</sub>.
- Ispitivanje vremena istjecanja metodom po Fordu nije pokazalo značajnije razlike između čiste PAK emulzije u usporedbi s emulzijama pripremljenim *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme.
- Ispitivanjem reoloških svojstava utvrđeno je kako sve emulzije, neovisno o načinu pripreme, pokazuju Newtonsko ponašanje, odnosno imaju linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te su vremenski neovisne, odnosno nisu niti reopeksne niti tiksotropne. Viskoznost *in situ* sustava raste dodatkom punila do 3 %, a potom se snižava za sustav s 4 % punila. Ovakav nesklad u promjeni viskoznosti ne može se u potpunosti objasniti. U *ex situ* sustavima povećanjem koncentracije TiO<sub>2</sub> viskoznost emulzija postepeno raste, ali su te vrijednosti vrlo bliske viskoznosti čiste PAK emulzije. Usporedbom viskoznosti sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme može se uočiti kako način pripreme utječe na viskoznost emulzija; viskoznosti svih sustava dobivenih *in situ* polimerizacijom su veće u odnosu na *ex situ* pripremljene sustave, a moguće objašnjenje tome je polimerizacija oko čestica TiO<sub>2</sub> tijekom *in situ* načina pripreme, što znatno mijenja raspodjelu veličina čestica, a samim time i viskoznost sustava.

- Vrijednosti zeta potencijala pokazuju vrlo velika odstupanja za pojedinu emulziju što upućuje na promjenu stabilnosti tijekom samog mjerenja. Najstabilnija emulzija, odnosno emulzija s najvećom vrijednosti zeta potencijala je PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripravljena *in situ* emulzijskom polimerizacijom uz dodatak 1 % TiO<sub>2</sub>. Potrebno je provesti dodatna ispitivanja za precizniju analizu zeta potencijala.

## 6. LITERATURA

1. Fink, J. K., Reactive Polymers: Fundamentals and Applications, A Concise Guide to Industrial Polymers, Third edition, Montanuniversität Leoben, Austria, 9 (2017), 325-344.
2. [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni\\_materijali\\_sve.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf) (pristup 04. travnja 2020.)
3. Godnjavec, J., Znoj, B., Vince, J., Steinbacher, M., Žnidaršić, A., Venturini, P., Stabilization of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating, Mater. Sci. Technol. **46** (2012) 19–24.
4. Wypych, G., Handbook of Fillers, 4<sup>th</sup> edition, Toronto, ChemTec Publ., 2.1.85 (2016.)
5. Pielichowski, K., Majka, T., Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles Synthesis, Properties, and Applications, Cracow University of Technology, Kraków, Poland, Elsevier, 2018., str. 47-83.
6. Šarić I., Utjecaj dodatka TiO<sub>2</sub> nanopunila na svojstva poliakrilatnog sustava, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
7. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=49113> (pristup 04. travnja 2020.)
8. <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html> (pristup 08. travnja 2020.)
9. Brydson, J. A., Plastics Materials, Seventh Edition, Butterworth-Heinemann, 1999., str. 398 – 424
10. <https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate> (pristup 08. travnja 2020.)
11. <https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/poly-methyl-methacrylate> (pristup 08. travnja 2020.)
12. <http://www.gaggione.com/downloads/polyacrylicoracrylicresinpmma.pdf> (pristup 19. travnja 2020.)
13. Meng, B., Deng, J., Liu, Q., Wu, Z., Yang, W., Transparent and ductile poly(lactic acid)/poly(butyl acrylate) (PBA) blends: Structure and properties, Eur. Polym. J., **48** (2012) 127–135.
14. Fage, J., Knoll, K., Niessner, N., Carstensen, O., Schulz, T., Malz, F., Döring, M., Schönberger, F., Poly (Butyl Acrylate)-Graft-Polystyrene Synthesis by Free-Radical

- Polymerization: Interplay between Structure, Morphology, Mechanical, and Optical Properties, *Polymers*, **11**(8) (2019), 1317.
15. <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PBA.html> (pristup 19. travnja 2020.)
  16. Former, C., Castro, J., Fellows, C. M., Tanner, R. I., Gilbert, R. G., Effect of Branching and Molecular Weight on the Viscoelastic Properties of Poly(butyl acrylate), *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **40** (2002) 3335–3349.
  17. Oshida, Y., Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials, ISBN: 978-0-444-62625-7, Second edition, Elsevier B.V., 2013, str. 186-250.
  18. Chen, X., Mao, S. S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891-2959,
  19. <https://nationalgemlab.in/> (pristup 19. travnja 2020.)
  20. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12011-019-01706-6> (pristup 19. travnja 2020.)
  21. Koo, J. H., Environmental and Health Impacts for Nanomaterials and Polymer Nanocomposites, u: Fundamentals, Properties and Applications od Polymer Nanocomposites, Cambridge, Cambridge University Press, 14 (2016), 605-647.
  22. EFSA ANS Panel (EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food), 2016. Scientific Opinion on the re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive. *EFSA Journal* **14**( 9) (2016.) 4545, 83
  23. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerizacija.pdf> (pristup 29. travnja 2020.)
  24. Yamak, H. B., Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, *Polymer Science*, ch. 1, 3, 4 (2013)
  25. Asua, J. M., Emulsion Polymerisation: From Fundamental Mechanisms to Process Developments, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **42** (2004) 1025-1041.
  26. Bakr El-hoshoudy, A. N. M. Emulsion Polymerization Mechanism, u: Recent Research in Polymerization, *InTechOpen* 1 (2018.) 3-14.
  27. Jauregui, D., Synthesis and Optimization of Emulsion Polymers, Master degree, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2016., str 11, 12
  28. van Herk, A. M., Gilbert, R. G., Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, Second Edition, 2013, John Wiley & Sons Ltd., Singapoure, str 43-59.
  29. Jurkin, T., Gotić, M., Uvod u mikroemulzije, *Kem. Ind.* **62** (11-12) (2013) 389–399.
  30. <https://www.quora.com/What-are-micelles> (pristup 03. svibnja 2020.)

31. Eliseeva, V. I., Ivanchev, S. S., Kuchanov, S. I., Lebedev, A. V., Emulsion Polymerisation and Its Applications in Industry, Springer, New York, 1981., str 5, 6, 7, 136.
32. Ravve, A., Principles of Polymer Chemistry, Third Edition, Springer Science+Business Media, Niles, ISBN 978-1-4614-2212-9, 2012, str. 134-137.
33. Čapek, I. Bartoň, J., Orolínová, E. Polymerization Of Butyl Acrylate, Chem. zvesti **38** (6) (1984) 803—822,
34. Chern, C.S., Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, Prog. Polym. Sci. **31** (2006) 443–486.
35. Lovell, P., Emulsion polymerization and Emulsion polymers, John Wiley&Sons, West Sussex, 1997.
36. Kušić, H., Tenzidi, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
37. Khan et. al. Basics of pharmaceutical emulsions: A review, Afr. J. Pharm. Pharmacol., **25** (2011) 2715-2725.
38. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/emulgiranje.pdf> (pristup 14. svibnja 2020.)
39. Imoto, T., The Mechanism of film formation of emulsions, Prog. Org. Coat., **2** (1973/74.) 193-205.
40. Steward, P. A. et. al., An overview of polymer latex film formation and properties, Adv. Colloid Interface Sci. **86** (2000) 195-267.
41. Eckersley, S., Rudin, A., Film Formation of Acrylic Copolymer Latices, u: Provder et al., Film Formation in Waterborne Coatings ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, str. 1-21.
42. Kotsilkova, R., Pissis, P., Silvestre, C., Cimmino, S., Duraccio, D., Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications, Smithers Rapra Technology Limited, Shropshire, 2007, str. 1, 2, 22, 24.
43. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ta/c7ta07294e#!divAbstract> (pristup 15. svibnja 2020.)
44. He, Q., Preparation and Characterisation of Acrylic/Nano-TiO<sub>2</sub> Composite Latex, High Perform. Polym., **14** (2002) 383-396.
45. Kumar, S., et al., Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications, Prog. Polym. Sci. **80** (2018) 1-38.

46. Romo-Uribe, A., Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization , Prog. Org. Coat., **97** (2016) 288–300.
47. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
48. Capek, I., Nanocomposite Structures and Dispersions, Science and Nanotechnology – Fundamental Principles and Colloidal Particles, ISBN-13: 978-0-444-52716-5, Elsevier, First Edition, 2006. str. 20
49. Hrnjak Murgić, Z., Karakterizacija materijala, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
50. <https://www.fishersci.com/us/en/products/I9C8L5FM/pycnometers.html>  
(pristup 06. lipnja 2020.)
51. <https://www.fishersci.com/us/en/products/I9C8L5FM/pycnometers.html>  
(pristup 06. lipnja 2020.)
52. <https://www.pcimag.com/articles/93973-coatings-r-d-notebook-8>  
(pristup 06. lipnja 2020.)
53. Green, P., pH of aqueous coatings, Eur. Coat. J., **12** (2003) 57.,
54. Govorčin Bajsić, E., Struktura i svojstva polimernih materijala, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
55. Hrnjak-Murgić, Z., Ptiček, A., Karakterizacija materijala, Interna skripta Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
56. Bolf, N., Mjerenje viskoznosti mjerna i regulacijska tehnika, Kem. Ind. **68** (1-2) (2019) 90–93
57. Matijašić G., Skripta iz kolegija Mehanika fluida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016).
58. <https://www.mdpi.com/2073-8994/10/4/94/htm> (pristup 07. lipnja 2020.)
59. <https://www.astm.org/Standards/D1200.htm> (pristup 07. lipnja 2020.)
60. Skripta Vježbe iz odabranih procesa kemijske industrije (organski dio), KTF, Split
61. Martinez D., Mandić, Z., Elektrokemija, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
62. <https://glossary.periodni.com> (pristup 07. lipnja 2020.)
63. Clark, R., Handbook of Cosmetic Science: An Introduction to Principles and Applications, Pergamon Press Ltd., 1963. str. 175.-205.
64. Bhatt, N., Stability study of O/W emulsions using zeta potential, J. Chem. Pharm. Res., **2**(1) (2010) 512-527.

65. Ai, Z., Sun, G., Zhou, Q., Xie, C., Polyacrylate-Core/TiO<sub>2</sub>-Shell Nanocomposite Particles Prepared by In Situ Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** (2006) 1466–1470
66. McClements, D. J., Colloidal basis of emulsion color, *Current Opinion, Colloid Interface Sci.* **7** (2002) 451–455
67. Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M., The Physics and Chemistry of Emulsions, u: *Proceedings of The Workshop on Emulsions*, Marine Spill Response Corporation, Washington, D.C., 1993, str. 7.
68. Fastrack™ 2706 Polymer Emulsion for Waterborne Traffic Marking Paints, Technical Dana Sheet
69. Mackay, M.E., Dao, T.T., Tuteja, A., Ho, D.L., Van Horn, B., Kim, H.C., Hawker, C.J., Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity, *Nat. Mater.* **2** (2003) 762–766.
70. Pal, R., Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *AIChE J.*, **42**(11) (1996) 3181–3190.
71. Miklečić, J., Lučić Blagojević, S., Petrič, M., Jirouš-Rajković, V., Influence of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions, *Prog. Org. Coat.*, **89** (2015) 67-74.
72. [https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=estimations\\_of\\_composite\\_materials\\_properties](https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=estimations_of_composite_materials_properties) (pristup 14. srpnja 2020.)
73. <http://www.euncl.eu/about-us/assay-cascade/PDFs/Prescreening/EUNCL-PCC-002.pdf?m=1468937877&> (pristup 14. srpnja 2020.)
74. Zetasizer Nano series Technical Note, MRK654-01
75. Khademi, M., Wang, W., Reitingner, W., & Barz, D. P. J., Zeta Potential of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) in Contact with Aqueous Electrolyte–Surfactant Solutions. *Langmuir*, **33**(40) (2017) 10473–10482.
76. Cambiella, Á., Benito, J. M., Pazos, C., Coca, J., Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **305**(1-3) (2007) 112–119.
77. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6014> (pristup 15. srpnja 2020.)
78. [https://www.researchgate.net/post/I\\_have\\_found\\_two\\_peaks\\_in\\_Zeta\\_Potential\\_measurement\\_of\\_my\\_emulsion\\_What\\_does\\_it\\_mean](https://www.researchgate.net/post/I_have_found_two_peaks_in_Zeta_Potential_measurement_of_my_emulsion_What_does_it_mean) (pristup 01. kolovoza 2020.)

## ŽIVOTOPIS

Petra Ačkar [REDACTED] odrasla je u Slavoniji u mjestu Sikirevci gdje je pohađala osnovnu školu. Pri upisu u srednju školu, opredijelila se za opći smjer gimnazije „Matija Mesić“ u Slavonskom Brodu te nakon uspješno položene mature, 2014. godine upisala preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Nakon obrane završnog rada pod nazivom *Vitrimerni materijali*, 2018. godine na istom fakultetu upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Studentsku praksu odradila je na Zavodu za kemiju materijala na Institutu „Ruđer Bošković“, a tijekom jednog semestra preddiplomskog studija bila je demonstratorica u sklopu vježbi Fizikalna kemija 1.