

Toplinska svojstva i razgradnja PAK/TiO₂ nanokompozita

Beloša, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:530558>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Maja Beloša

**TOPLINSKA SVOJSTVA I RAZGRADNJA
PAK/TiO₂ NANOKOMPOZITA**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
2. Dr.sc. Zrinka Buhin Šturlić
3. Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2017.

Velika zahvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na prilici da sudjelujem u ovoj priči i budem dio jednog zanimljivog istraživanja. Posebno zahvaljujem dr. sc Zrinki Buhin Šturlić na svom vremenu i strpljenju koje je posvetila da prenese svoje znanje i iskustvo. Bez Vaše pomoći to ne bi bilo izvedivo. Roditelji, hvala i Vama. Bili ste neizmjerena podrška svih ovih godina i moji najveći navijači. Hvala svima koji su me pratili kroz ovaj put i vjerovali u dobar ishod. Na kraju, najveća zahvala ide baki. Uljepšala si i olakšala sve ove godine.

SAŽETAK

Vodeni poliakrilatni premazi koriste se kao zaštitni premazi u drvenoj industriji s ciljem usporavanja površinske razgradnje drva. S obzirom da nanočestice titanijevog dioksida mogu djelovati kao UV apsorberi te se dodaju premazima kako bi poboljšali primjenska svojstva takvih zaštitnih premaza.

Poliakrilat/TiO₂ sustavi sintetizirani su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* postupkom pripreme s koncentracijama koloidne disperzije TiO₂ (CCR 200 Mn) od 0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.5%, 2.0% masenih prema masi monomera. S obzirom na način obrade, korištena su dva različita oblika titanijevog dioksida (CCR 200 Mn i CCR 150) u koncentraciji 0,7 % . Nakon sinteze vodenih poliakrilatnih emulzija, pripremljeni su filmovi koji su zatim izloženi UV zračenju u trajanju od tri tjedna. Prije i poslije izlaganja UV zračenju provedena su istraživanja toplinskih svojstava filmova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) te im je ispitana toplinska vodljivost.

Rezultati su pokazali da TiO₂ punilo u sustavima utječe na promjenu temperature staklišta, indukcijsko oksidacijsku temperaturu i toplinsku stabilnost prije i nakon djelovanja UV zračenja. Toplinska svojstva sustava s punilom poboljšana su u odnosu na čistu PAK matricu, što više dolazi do izražaja kod sustava pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom. *In situ* emulzijskom polimerizacijom postignuta je bolja dispergiranoost punila u poliakrilatnoj matrici. Dodatak punila nije pokazao značajan utjecaj na toplinsku vodljivost i difuzivnost.

Ključne riječi:

premazi, poliakrilati, TiO₂, emulzijska *in situ* polimerizacija, DSC, TGA

ABSTRACT

Water-based polyacrylate coatings can be applied as protective coatings on many kinds of wood products in order to slow down its surface degradation as much as possible. Adding TiO₂ nanoparticles to the coating can significantly affect its thermal properties. TiO₂ has attracted increased attention in recent years in view of its properties, including intensive UV light absorption.

In situ emulsion polymerization and *ex situ* preparation was used to prepare polyacrylate/TiO₂ systems with concentration of TiO₂ colloidal dispersion (CCR 200 Mn) with 0.5%, 0.7%, 1.0%, 1.5%, 2.0% mass of filler per mass of monomers. Considering the filler modification, two types of titanium dioxide were used (CCR 200 Mn i CCR 150) in concentration 0.7 %. From prepared water-based polyacrylate emulsions films were prepared and films were exposed to UV radiation for three weeks. Before and after UV exposure the films were characterized by differential scanning calorimetry analysis (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and thermal conductivity was determined.

The results showed that TiO₂ nanoparticles in polyacrylate systems changed glass transition temperature, oxidation induction temperature and thermal stability before and after UV radiation. Thermal properties of polyacrylate/TiO₂ systems are generally improved in relation to polyacrilate without TiO₂. Improvement is more pronounced in systems prepared with *in situ* emulsion polymerization. Addition of TiO₂ nanoparticles has not influence on thermal conductivity and diffusivity.

Key words:

coatings, polyacrylates, TiO₂, *in situ* emulsion polymerization, DSC, TGA

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Emulzijska polimerizacija.....	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije	3
2.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije.....	6
2.3. Stabilnost emulzija.....	8
2.3.1. Faktori koji utječu na stabilnost emulzije	10
2.4. Polimerni nanokompoziti.....	16
2.4.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita.....	17
2.5. Priprava nanokompozita	20
2.5.1. Priprava <i>ex situ</i> polimerizacijom.....	20
2.5.2. Priprava <i>in situ</i> polimerizacijom	20
2.6. <i>In situ</i> emulzijska polimerizacija	21
2.6.1. PMMA i PBA	21
2.6.2. TiO ₂	22
2.7. Toplinska stabilnost	24
2.8. Utjecaj UV zračenja na polimerne materijale	25
3. Eksperimentalni dio	26
3.1. Materijali.....	26
3.2. Postupci pripreme PAK/TiO ₂ emulzija	26
3.2.1. Postupak emulzijske polimerizacije PAK emulzije i <i>in situ</i> emulzijske polimerizacije PAK/TiO ₂ emulzija	27
3.2.2. <i>Ex situ</i> postupak pripreme PAK/TiO ₂ emulzija	28
3.3. Priprava uzoraka filmova PAK/TiO ₂ emulzija.....	28
3.4. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje PAK i PAK/TiO ₂ filmova u QUV uređaju.....	30
3.5. Karakterizacija PAK i PAK/TiO ₂ filmova.....	30
3.5.1. Diferencijalna pretažna kalorimetrija (DSC)	31
3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	33
3.5.3. Toplinska vodljivost i toplinska difuzivnost	35
4. Rezultati i rasprava	36
4.1. Određivanje toplinskih svojstava	36
4.1.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	36
4.1.2. Rezultati termogravimetrijske analize.....	49

4.1.3. Rezultati toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti.....	58
5. Zaključci	62
6. Literatura.....	64

1. Uvod

Emulzijska polimerizacija je proces od velike industrijske važnosti. Nalazi široku primjenu u proizvodnji raznih vrsta proizvoda poput boja, lateksa, adheziva, premaza i ostalih sintetskih materijala¹. Emulzijska polimerizacija vrsta je lančane polimerizacije inicirane slobodnim radikalima u kojoj je monomer polimeriziran u vodenoj otopini emulgatora, a konačni proizvod takve reakcije je lateks. Lateks predstavlja koloidnu disperziju polimernih čestica u vodenom mediju. Glavne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, voda, emulgator i inicijator².

Polimerni materijali koji sadrže punila s najmanje jednom dimenzijom < 100 nm nazivaju se polimerni nanokompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta, odnosno punilo diskontinuirana faza sustava. Ovisno o vrsti dodanog nanopunila moguće je znatno poboljšati svojstva polimernog materijala primjerice, mehanička ili toplinska, poboljšati dimenzijsku i toplinsku stabilnost, održati optičku prozirnost polimera te smanjiti gorivost³.

Premazi na osnovi poliakrilata imaju široku primjenu u interijeru i eksterijeru. Atraktivni su zbog dobre otpornosti prema UV svjetlosti i trošenju, te dobre elastičnosti uz odgovarajuću kemijsku stabilnost. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine "zelenu" alternativu premazima na bazi organskih otapala⁴.

UV zračenje je najodgovornije za pokretanje fotokemijske razgradnje premaza i stvaranje slobodnih radikala tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Anorganski UV apsorberi upotrebljavaju se u zaštiti premaza od UV svjetlosti zbog dugotrajne zaštite, stoga što se ne raspadaju i ne migriraju prema površini premaza tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Za mnoge metalne okside poznato je da apsorbiraju UV zračenje, a najčešće se koriste titanijev oksid, cinkov oksid, cerijev oksid te oksidi željeza⁴.

Titanijev oksid posljednjih je godina privukao veliku pažnju zahvaljujući svojim fotonaponskim i fotokatalitičkim svojstvima, dobroj toplinskoj stabilnosti te intenzivnoj apsorpciji UV svjetla⁵.

Cilj rada bio je proučiti kako dodatak titanijevog oksida kao nanopunila utječe na toplinska svojstva filmova poliakrilat/TiO₂ nanokompozita s obzirom na količinu, način pripreve te obradu punila. Njegova uloga kao UV apsorbera značajna je s obzirom da su poliakrilatni premazi često korišteni kao zaštitni premazi u drvenoj industriji u eksterijeru.

2. Teorijski dio

2.1. Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija vrsta je lančanih polimerizacija kad se reakcija provodi s monomerima koji se pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora nalaze u obliku vodenih emulzija. Nakon završene reakcije dobiva se koloidna disperzija polimera, tzv. lateks, veličine čestica 0,1-3 μm pa se te polimerizacije katkada nazivaju i disperzijskim polimerizacijama. Proces uspješno teče samo s monomerima relativno male topljivosti u vodi i s vodotopljivim radikalnim inicijatorima. Uz jednostavno odvođenje reakcijske topline, u usporedbi s procesima u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se i velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekularnih masa. Dobivene polimerne disperzije male su viskoznosti pa proizvod sadrži i do 60 % polimerne mase. Nedostatak emulzijskih polimerizacija je onečišćenje nastalog polimera s emulgatorom, a potrebno je ukloniti i vodu, osim kad se lateks izravno upotrebljava, kao u slučaju premaza ili ljepila⁶.

Emulzijske polimerizacije najčešće se primjenjuju za proizvodnju najpoznatijeg sintetskog kaučuka, poli(stiren-*co*-butadiena) (SBR), zatim poli(vinil-klorida), poli(vinil-acetata), polimernih emulzija na temelju estera akrilne kiseline, poli(tetrafluoretilena), cijepljenog terpolimera akrilonitril/butadien/stirena (ABS), polikloroprena i drugih⁶. Danas se milijuni tona sintetskog lateksa proizvode postupkom emulzijske polimerizacije, a pritom nalaze široku primjenu. Najvažnije grupe sintetskog lateksa su stiren/butadien kopolimeri, vinil-acetat homopolimeri i kopolimeri te poliakrilati. Ostali sintetski lateksi sadrže kopolimere etilena, stirena, vinil estera, vinil klorida, akrilonitrila, kloroprena i poliuretana⁷.

Akrilni lateksi uključuju čiste akrile i stiren akrile, koji čine oko 30 % proizvedenog sintetskog lateksa. Homopolimerni lateksi akrilnih monomera koriste se kao vanjski i unutarnji premazi, veziva za kožu, tekstil i papir, adhezivi, elastomeri, plastifikatori te kao lakovi za podove. Akrilni homopolimerni lateksi stabilnih su svojstava, karakterizira ih dobro vezivanje pigmenata i trajnost. Kopolimeri navedenih estera sa stirenom u ogromnom broju dostupnih kopolimernih kompozicija nude gotovo neograničen izbor temperatura staklastog prijelaza, minimalnih temperatura formiranja filmova, hidrofilnih/hidrofobnih svojstava i morfološkog dizajna⁷.

Mnoge primjene emulzijskih polimera kao što su boje, lakovi za podove, tinte, podloge za tepihe i adhezivi, dovode do izolacije polimera uklanjanjem vode. Na taj način postiže se transformacija lateksa u polimerni film. Proces formiranja lateksa u polimerni film sastoji se od tri koraka: prvi, polimerne čestice dovode se u bliski kontakt isparavanjem vode. Drugi, isparavanjem sve veće količine vode, čestice se podvrgavaju deformaciji kako bi formirale neporoznu krutinu koja je u toj fazi još uvijek mehanički slaba. Treći korak, fuzija između susjednih čestica koja dovodi do formiranja mehanički jakog filma. Prijelaz mokrog, dispergirano polimera u suhi film predstavlja ključni korak u mnogim primjenama. Temperatura primjene trebala bi biti iznad minimalne temperature formiranja filma za dotični lateks, a navedena često odgovara temperaturi staklastog prijelaza polimernog lateksa u prisutnosti vode⁸.

2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Temeljni sastojci sustava emulzijskih polimerizacija jesu: *monomer(i)*, *inicijator*, *disperzijski medij* i *emulgator*.

Monomer

Monomeri najčešće korišteni u emulzijskim polimerizacijama su butadien, stiren, akrilonitril, vinil-klorid, akrilna kiselina, metakrilna kiselina, akrilni i metakrilni esteri i vinil-acetat. Navedeni monomeri različitih su struktura te fizičkih i kemijskih svojstava, što ima značajan utjecaj na tok procesa emulzijske polimerizacije. Prva klasifikacija procesa emulzijske polimerizacije napravljena je obzirom na podatke o topljivosti monomera u vodi, dostupnih u vrijeme klasificiranja. Monomeri su tako podijeljeni u tri grupe. Prva grupa odnosi se na monomere dobre topljivosti u vodi, oko 8%, poput primjerice akrilonitrila. Druga grupa su monomeri čija je topljivost u vodi od 1 do 3% (metil metakrilat i ostali akrilati). Treća grupa uključuje monomere gotovo netopljive u vodi (butadien, izopren, stiren, vinil-klorid i ostali)⁹. Kao što je navedeno, monomeri pogodni u emulzijskim polimerizacijama male su topljivosti u vodi, međutim, u prisutnosti emulgatora topljivost se povećava pa se njihov pretežiti dio nalazi koncentriran unutar micela emulgatora. Tako je pri 50 °C topljivost stirena u vodi oko 0.038%, a u 0,093 M vodenoj otopini kalijevog palmitata ta se količina povećava na 1,45%. Međutim, veći dio monomera dispergirano je u obliku kapljica monomera koje su stabilizirane površinski adsorbiranim molekulama emulgatora, a njihova veličina ovisi o geometriji miješanja i obično je oko 1 μm⁶.

Disperzijski medij

Voda je u većini slučajeva disperzijski medij, katkad uz dodatak drugih sastojaka, alkohola, glikola i slično, osobito ako se proces provodi pri niskim temperaturama⁶. Prednosti vode kao disperzijskog medija su njena cijena, inertnost i prihvatljivost za okoliš. Osigurava odličnu provodljivost topline i nisku viskoznost. Također, voda djeluje i kao medij prijelaza monomera iz monomernih kapljica do micela, voda je mjesto raspada inicijatora i nastajanja oligomera, medij dinamičke izmjene emulgatora između faza i otapalo za emulgatore, inicijatore te ostale sastojke⁷.

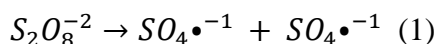
Inicijator

Emulzijska polimerizacija gotovo potpuno slijedi radikalni mehanizam. Uloga inicijatora je stvaranje slobodnih radikala koji dovode do propagacije polimernih molekula. Slobodni radikali mogu nastati termičkom dekompozicijom ili redoks reakcijama⁷.

Najvažniji inicijatori su u vodi topljivi kalijev ili amonijev persulfat i vodikov peroksid ili djelomično vodotopljivi organski hidroperoksidi. Međutim, najčešće se koriste sustavi redoks inicijatora, kao persulfati, vodikov peroksid ili kumil hidroperoksid uz željezov sulfat⁶.

Glavni tipovi slobodnih radikala su:

1) Persulfati



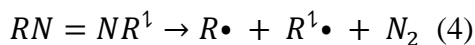
2) Vodikovi peroksidi



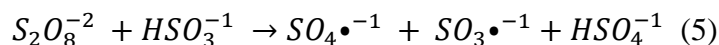
3) Organski peroksidi



4) Azo spojevi



5) Persulfat-bisulfiti

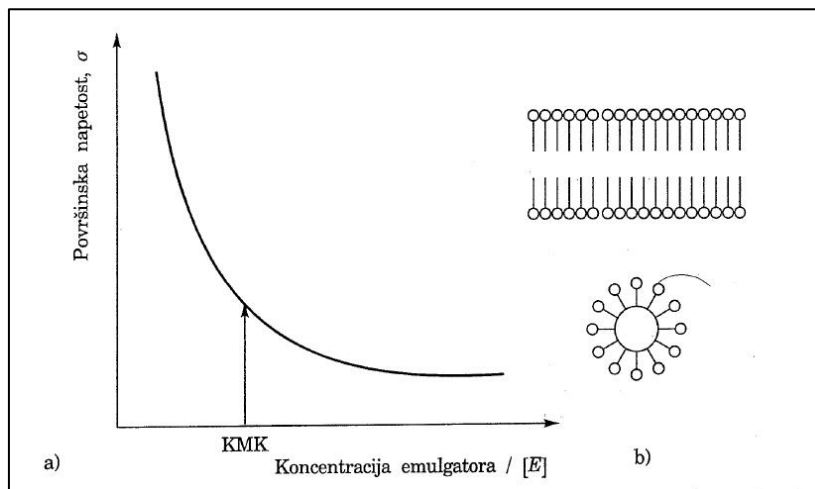


Emulgatori

Emulgatori su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevinama kao što su monomer i voda, a sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule. Hidrofobni dio je najčešće dugolančani ugljikovodik, a prema prirodi hidrofilnog

dijela razvrstavaju se na anionske, kationske i neionske emulgatore. Prvi anionski emulgatori bili su sapuni, alkalijske soli masnih kiselina, ali se danas najviše upotrebljavaju soli alkilnih sulfata kao natrijev lauril sulfat, alkilaril sulfonati, kao što je natrijev dodecilbenzen sulfonat i alkilirani fosfati, a mogu biti i vodotopljive soli akrilne ili metakrilne kiseline, kopolimeri anhidrida maleinske kiseline i drugi. Kationski emulgatori su pretežito hidrokloridi ili acetati alkilamina ili soli kvarterne baze kao *N,N,N*-trimetilcetilamonij-bromid. Međutim, ti emulgatori znatno utječu na djelotvornost mnogih inicijatora i zato se rjeđe upotrebljavaju. Neionski emulgatori su pretežito niskomolekulni kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, esteri polihidroksilnih alkohola ili alkil fenola, a zatim polimerni emulgatori kao poli(vinil-alkohol), poli(vinil-pirolidon) i modificirana celuloza ili škrob kao što je hidroksietil celuloza⁶.

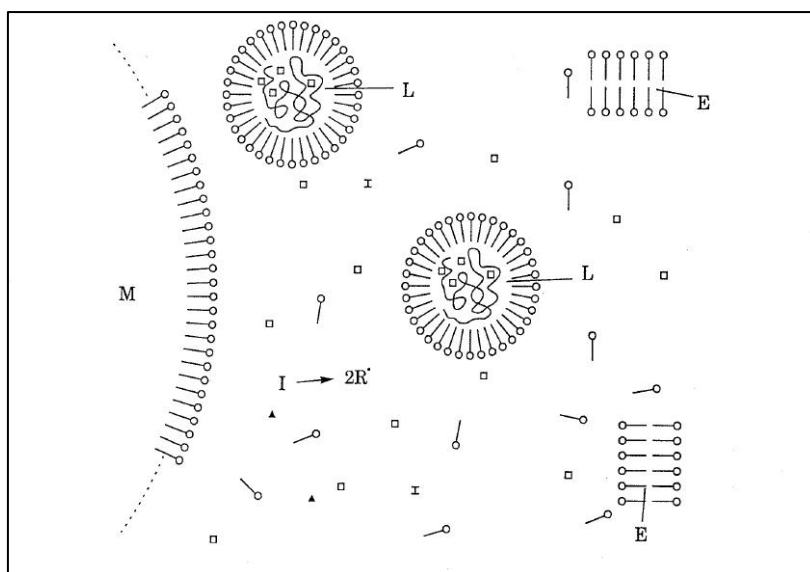
U vodenim otopinama, pri niskim koncentracijama, emulgatori stvaraju prave molekularne otopine, međutim povećanjem koncentracije nastaju štapičaste koloidne nakupine, *micelle*, sastavljene od oko 50-100 molekula. Molekule emulgatora tako su orijentirane da su sve polarne, hidrofilne skupine okrenute prema vanjskom, vodenom sloju, a ugljikovodični, liofilni dijelovi prema unutarnjem dijelu nakupine. U vodenim otopinama dolazi do ravnoteže u kojoj se većina molekula emulgatora nalazi u obliku micela, dok se dio i dalje nalazi u obliku molekularne otopine. Koncentracija kod koje dolazi do stvaranja micela karakteristična je veličina emulgatora i naziva se kritična koncentracija. Zato je to ujedno i minimalna koncentracija emulgatora potrebna za provedbu reakcije emulzijske polimerizacije. *Kritična micelna koncentracija* (KMK) ovisi o strukturi samog emulgatora, prije svega o veličini hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule pa je pri 45 °C KMK za natrijev dodecil sulfat 2,6 gL⁻¹, a za natrijev dodecilbensulfonat 0,65 gL⁻¹. S porastom koncentracije emulgatora naglo se smanjuje napetost površine između vodene i organske faze ugljikovodičnog monomera do određene kritične koncentracije, kako je prikazano na slici 1.⁶



Slika 1. a) Utjecaj koncentracije emulgatora na [E] na površinsku napetost između vodene i monomerne faze i b) Shematski prikaz strukture micela emulgatora: ugljikovodični (-) i ionski (o) dio molekule⁶

2.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Mehanizam emulzijskih polimerizacija temelji se na predodžbi i *Harkins-Smith-Ewartovoj* kinetičkoj shemi. Pri odgovarajućem miješanju, u početnom stadiju sustav se sastoji od monomera, vode, emulgatora i inicijatora. Koncentracija emulgatora je iznad KMK i zato se pretežito nalazi u obliku micela u kojima je koncentriran i dio monomera (Slika 2). U tipičnom sustavu koncentracija micela je oko 10^{18} čestica po mililitru, a monomernih kapljica oko 10^{10} - 10^{11} čestica po mililitru, tako da je površina micela znatno veća od površine monomernih kapljica⁶.

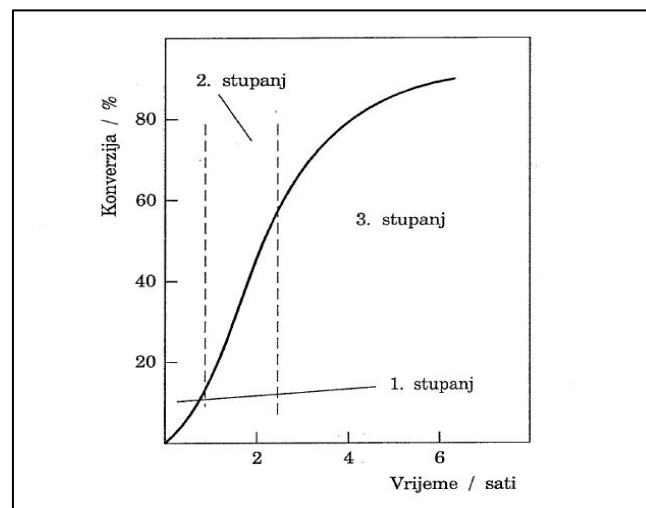


Slika 2. Shema emulzijske polimerizacije: kapljice monomera (M) i molekule monomera (□), micle emulgatora (E), čestice lateksa (L), inicijator (I) i slobodni radikali (R·)⁶

Raspadom inicijatora u vodenoj fazi nastali slobodni radikali gotovo isključivo difundiraju u micle zbog njihove velike ukupne površine i tu s monomerom iniciraju reakciju polimerizacije. Dolazi do brze reakcije propagacije koja traje tako dugo dok sljedeći primarni radikal ne difundira u micelu i s polimernim radikalom terminira reakciju. Proces se ponavlja difundiranjem novog primarnog radikala pa je teorijski uvijek samo polovica aktivnih čestica odnosno čestica u kojima se zbiva reakcija polimerizacije. Taj ciklus naizmjenične propagacije i zaustavljanja rasta polimernih molekula nastavlja se do potpune konverzije monomera u polimer⁶.

Ukupan proces polimerizacije može se promatrati kroz tri zasebna stupnja. U prvom stupnju, do oko 15 % konverzije monomera u polimer, aktivne micle postupno rastu, prelaze u čestice lateksa i stabilizirane su molekulama emulgatora raspadom neaktivnih micela, a stalna koncentracija monomera održava se difuzijom kroz vodeni medij iz monomernih kapljica. U tom stupnju postupno se povećava ukupna brzina reakcije, jer se stalno povećava broj aktivnih micela u kojima se zbiva reakcija polimerizacije. U drugom stupnju reakcija polimerizacije se nastavlja u ustaljenom broju čestica lateksa uz stalnu brzinu reakcije s tim da se postupno smanjuju veličina i broj monomernih kapljica, a povećava veličina čestica lateksa. Pri oko 60 % konverzije kapljice monomera postupno nestaju, a u česticama lateksa se nalazi sav neproreagirani monomer. U trećem stupnju brzina reakcije se postupno

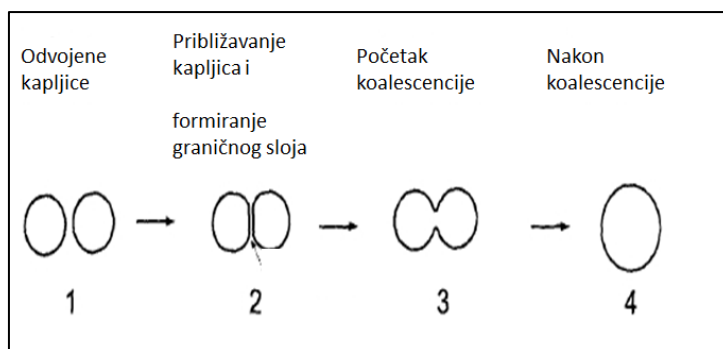
manjuje sa smanjenjem koncentracije monomera u česticama lateksa pretvorbom u polimerne molekule, do njegove potpune konverzije u polimer. Na kraju procesa polimerizacije dobivaju se stabilne čestice lateksa promjera 0,1-3 μm , veličine između početnih micela i početnih kapljica monomera. Ukupnu konverziju monomera u polimer u ovisnosti o vremenu trajanja reakcije prikazuje slika 3⁶.



Slika 3. Ovisnost konverzije monomera u polimer o vremenu za tipičnu emulzijsku polimerizaciju⁶

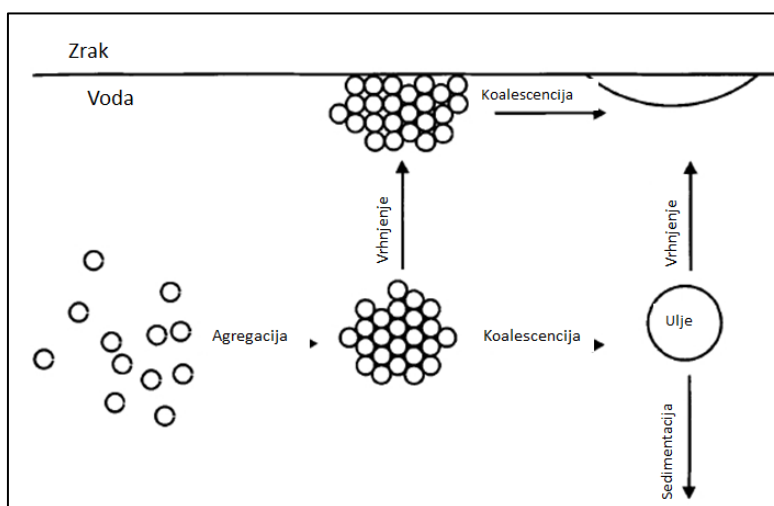
2.3. Stabilnost emulzija

Emulzija je termodinamički nestabilna disperzija dviju međusobno nemješljivih kapljevina. Slobodna energija ovakvih dispergiranih sustava povećava se s količinom površinske energije. Upravo zbog toga, sudari između kapljica u čistim emulzijama rezultiraju njihovom koalescencijom i s vremenom dolazi do separacije emulzije u dvije zasebne faze, odnosno uspostavljanja nižeg energetskeg stanja. Takve tehničke emulzije kratkog su životnog vijeka. Slika 4. prikazuje pojedine stupnjeve koalescencije dviju kapljica ulja u vodi. Izolirane kapljice približavaju se jedna drugoj i dolazi do formiranja graničnog sloja, a zatim i koalescencije¹⁰.



Slika 4. Koalescencija nedovoljno stabiliziranih kapljica¹⁰

Stabilnost emulzije, uzimajući u obzir koalescenciju, ima veće praktično značenje od sedimentacije, s obzirom da skupljene kapljice mogu egzistirati dug period vremena bez koalescencije. Takvi agregati održavani su stabilnom barijerom koja se sastoji od tankog sloja vanjske faze. Postojanje barijere onemogućuje koalescenciju kapljica. Uzrok same koalescencije leži u nastojanju sustava da minimizira svoju površinu, pritom maksimizirajući svoj volumen. Koalescencijom formirana kapljica ima manju površinu od ukupne površine njenih "roditeljskih" kapljica¹⁰. Koalescencijom dolazi do nepovratnog uništavanja emulzije; kapljice emulzije mogu biti skupljene difuzijom ili konvekcijom ukoliko su odbojne sile između njih male. Slika 5. prikazuje moguće procese u nestabilnoj "ulje u vodi" emulziji¹⁰.



Slika 5. Skica procesa u nestabilnoj "ulje u vodi" emulziji¹⁰

Budući da su emulzije termodinamički nestabilne, pojam "stabilnost" odnosi se na životni vijek samih emulzija. Govoreći o stabilnosti emulzija, važno je spomenuti tri procesa:

1. *Vrhnjenje i sedimentacija*. Ovi fenomeni posljedica su razlike u gustoćama. Dizanje ili taloženje kapljica nije nužno povezano s agregacijom i generalno nije promatrano kao nestabilnost. Kapljice mogu biti redispergirane.
2. *Flokulacija*. Flokulacija ili koagulacija dispergiranih tekućih čestica je vrsta emulzijske nestabilnosti. Međutim, dok pojedine kapljice postoje, emulzija nije uništena, jer kapljice mogu biti redispergirane.
3. *Koalescencija*. Emulziju može poremetiti jedino koalescencija kapljica, čime dolazi do separacije faza i uništavanja emulzijskog sistema. Upravo zbog toga, stopa koalescencije kapljica je izabrana kao jedina kvantitativna mjera stabilnosti emulzije¹⁰.

2.3.1. Faktori koji utječu na stabilnost emulzije

Kinetička stabilnost ili nestabilnost emulzije ovisi o različitim faktorima. Ključni faktori o kojima ovisi stopa koalescencije su:¹⁰

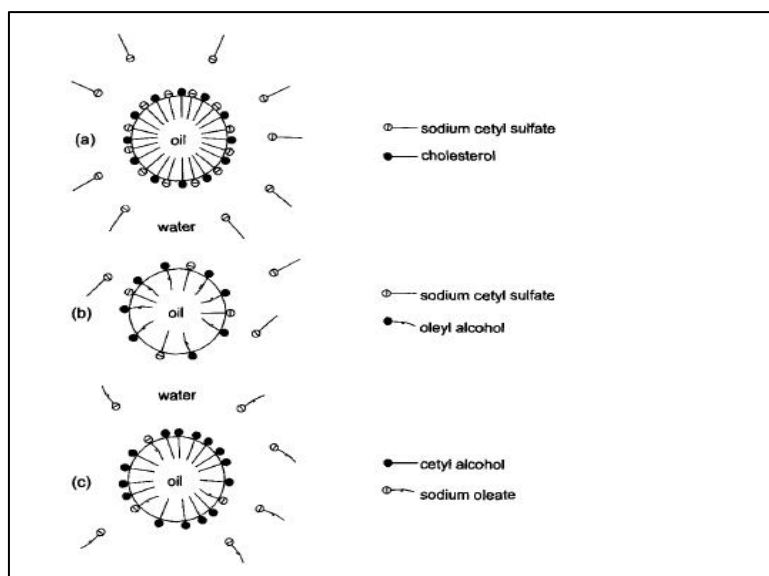
1. Priroda graničnog filma
2. Električna i sterička barijera
3. Viskoznost disperzijskog medija
4. Omjer volumena dispergirane faze i disperzijskog medija
5. Raspodjela veličina kapljica
6. Temperatura

1. Priroda graničnog filma

Stabilnost emulzije u velikoj mjeri ovisi o mehaničkoj čvrstoći graničnog filma. Adsorbirani tenzidi trebali bi biti zbijeni jakim bočnim intermolekularnim silama, ali bi film također trebao biti vrlo elastičan. Kombinacija u ulju i vodi topljivih tenzida je naprikladnija za postizanje navedenih zahtjeva. Tenzidi topljivi u ulju sadrže duge, jake ugljikovodične lance sa slabo polarnim grupama na krajevima i ugrađeni u filmu služe smanjivanju električne odbojnosti između molekula tenzida topljivih u vodi i učvršćuju film disperzijskim silama. Kompleksni filmovi imaju najgušća pakiranja¹⁰.

Miješani granični filmovi i strukturalni efekti:

Emulgatori visoke čistoće doprinose slabo pakiranim i mehanički slabo stabilnim graničnim filmovima. Zbog toga, dobri emulgatori sastoje se najčešće od kombinacija dvaju ili više tenzida. Uobičajena kombinacija je jedan emulgator koji je topljiv u vodi i jedan topljiv u ulju. Kao što je već spomenuto, tenzidi topljivi u ulju dugim ugljikovodičnim lancima i slabo polarnim grupama na krajevima pojačavaju bočne interakcije između površinski aktivnih molekula u graničnom filmu te učvršćuju isti, što ima za posljedicu bolju mehaničku čvrstoću. Primjerice, kombinacija lauril alkohola i natrij lauril sulfata daje gušće pakirani monomolekularni film i poboljšanje stabilnosti u usporedbi s emulzijama koje sadrže samo jedan emulgator. Elektrostatska odbojnost između ionskih grupa smanjena je, što omogućava približavanje hidrofobnih ugljikovodičnih lanaca. Najstabilnije "ulje u vodi" emulzije su one čije obje komponente u kombinaciji imaju istu duljinu lanca i molarnu koncentraciju¹⁰. Slika 6. prikazuje različite kombinacije emulgatora na ulje/voda međupovršini.



Slika 6. Skica adsorpcije različitih kombinacija emulgatora na međupovršini ulje/voda¹¹

Emulzije zaštićene makromolekulama nisu osjetljive na elektrolite. Različiti polimeri protežu se preko voda/zrak i voda/ulje međupovršina kako bi stvorili povezane i uglavnom viskozne filmove te omogućili dobru emulzijsku stabilnost. Molekularna konfiguracija takvih polimera je plosnata. Primjeri su poliesteri, poli(vinil-acetat), poli(vinil-benzoat) i poli(metil-metakrilat)¹⁰.

2. Elektrosterička i sterička barijera

Elektrosterička stabilizacija način je dobivanja stabilne suspenzije uvođenjem dodatnih iona u sustav. Na taj se način mijenja naboj kapljica, čime se nastoji pojačati odbojne sile i spriječiti aglomeraciju. Sterička stabilizacija suspenzija (engl. steric stabilization) osigurava se dodavanjem organske tvari (polimernih makromolekula) u sustav. Najjednostavnije rečeno, kod steričke stabilizacije polimerni film obavija kapljice i tako sprječava njihov izravan kontakt, a time i aglomeraciju. Emulzije ulje u vodi karakterizira da su nabijeni, hidrofilni krajevi tenzida usmjereni prema vodi i električni naboj djeluje na kapljice kao barijera koja sprječava koalescenciju. Za ionske tenzide, predznak naboja na kapljici isti je kao onaj na tenzidu. U emulzijama stabiliziranim neionskim tenzidima, disperzna faza nabijena je adsorpcijom iona iz vodene faze ili kretanjem i trenjem kapljica u disperzijskom mediju odvajajući električne dvosloje. Faza veće dielektrične konstante je pozitivno nabijena. Emulgatori visoke molekulske težine stabiliziraju emulzije prvenstveno preko steričkih odbijanja¹⁰.

3. Viskoznost disperzijskog medija

Kada unutarnja faza zauzima više od 30% omjera volumena unutarnje i vanjske faze, kapljice počinju utjecati jedna na drugu i povećanje viskoznosti iznosi i do 50-52%. Kod većih vrijednosti dolazi do oštre eskalacije uz ponašanje koje ne odgovara Newtonovim zakonima. Kada je omjer volumena unutarnje i vanjske faze otprilike 68 %, emulzija je obično nestabilna ukoliko specijalni emulgatori nisu prisutni. Takvo stanje naziva se *točka inverzije*. Kod i dalje visokih omjera volumena, sfere se prilagode na gušće pakiranje ili postaju plosnate. Maksimalno moguće zauzimanje volumena postiže se kod omjera volumena iznosa 74%. Kod većih omjera emulzije postaju polidisperzne¹⁰.

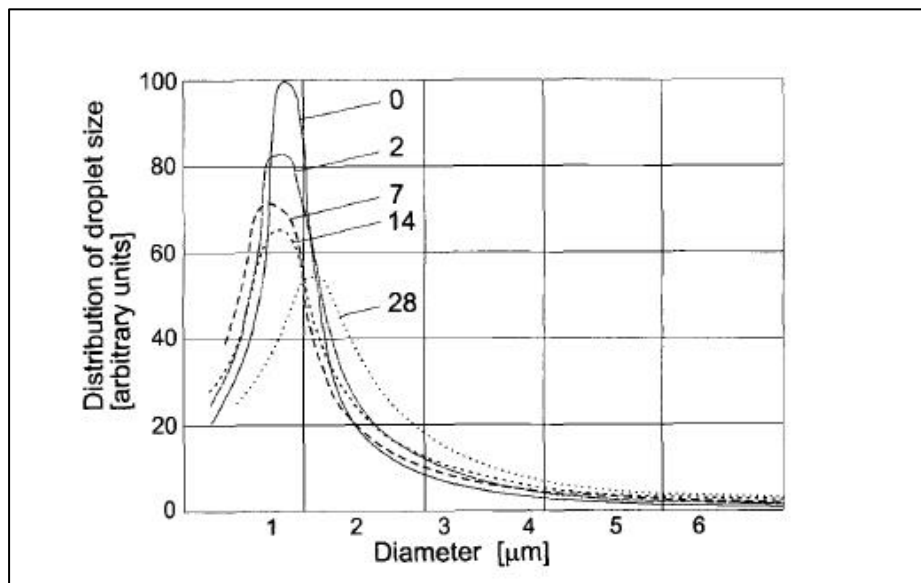
Stabilnost emulzije ovisi o viskoznosti kontinuirane faze zbog utjecaja viskoznosti na difuziju kapljica. Niska vrijednost konstante difuzije smanjuje broj sudara, stoga smanjuje i stopu koalescencije. Dakle, koncentrirane emulzije često su stabilnije od razrijeđenih, jer viskoznost kontinuirane faze raste s brojem kapljica, a difuzija pada. U praksi, viskoznost emulzije, a samim time i stabilnost, povećava se upotrebom ugušćivača. Najčešći ugušćivači podrazumijevaju celulozne derivate, želatinu, PVA (polivinil alkohol), PVP (polivinilpirolidon), škrob, mikrokristaličnu celulozu i slično. U određenim omjerima, mješavina ulja, vode i tenzida može formirati tekuće kristalične strukture koje stabiliziraju sustav¹⁰.

4. Omjer volumena dispergirane faze i disperzijskog medija

Povećanje volumena disperzne faze u odnosu na volumen kontinuirane faze dovodi do povećanja površine graničnog filma, a time i pada stabilnosti. Ukoliko volumen disperzne faze prekorači volumen kontinuirane, emulzija postaje nestabilna. Sloj tenzida koji okružuje disperznu fazu tada je veći od onog koji je nužan okružiti kontinuiranu fazu. Zbog navedenog, emulzija je nestabilna uzimajući u obzir manji film emulgatora koji ima nižu slobodnu energiju površine. Ukoliko su oba tipa emulzije moguća uz korištenje emulgatora, može doći do inverzije faza¹⁰.

5. Raspodjela veličina kapljica

Veće kapljice termodinamički su stabilnije od manjih, s obzirom da je omjer površine u odnosu na volumena niži. Veće kapljice rastu na račun manjih sve dok ne dođe do uništavanja emulzije. Što je raspodjela veličina kapljica uža, to je emulzija stabilnija. Slika 7. prikazuje promjenu raspodjele veličina kapljica emulzije s vremenom¹⁰.

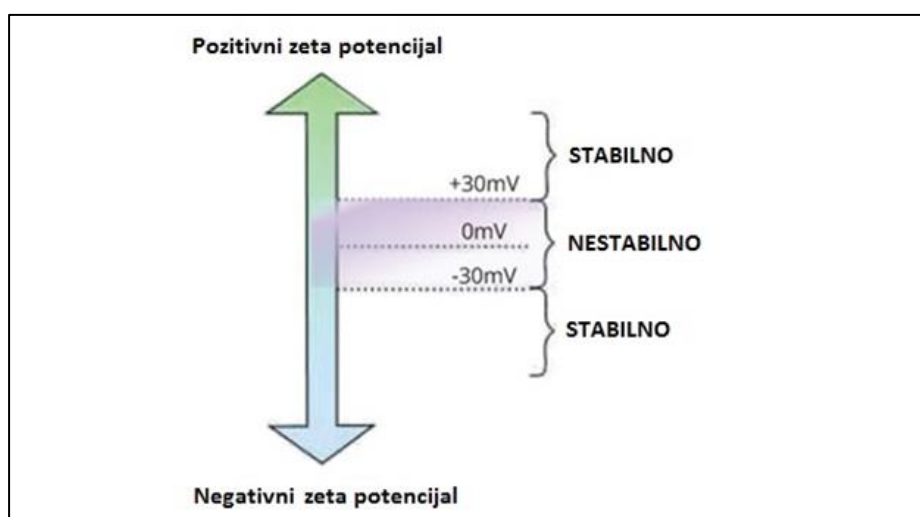


Slika 7. Raspodjela veličina kapljica u stabiliziranoj emulziji kroz različito vrijeme¹²

6. Temperatura

Stopa koalescencije emulzije u velikoj mjeri ovisi o temperaturi. Promjena temperature mijenja graničnu napetost između faza. Većini tekućina napetost površine smanjuje se linearno s porastom temperature, prema Ramsay i Shields ili Eötvös empirijskoj formuli. Dodatno, viskoznost graničnog filma i homogenost faza, topljivost emulgatora u obje faze te toplinsko kretanje svih čestica se mijenjaju¹⁰.

Najpoznatiji i najčešće korišteni način određivanja stabilnosti disperzija je određivanje zeta potencijala. Zeta potencijal je fizikalno svojstvo koje predstavlja potencijal vanjskog radijusa električnog dvosloja. Poznavajući vrijednost zeta potencijala moguće je predvidjeti dugoročnu stabilnost disperzija. Zeta potencijal je vrlo dobar pokazatelj interakcija među česticama i stabilnosti disperzija (slika 8.)¹³.



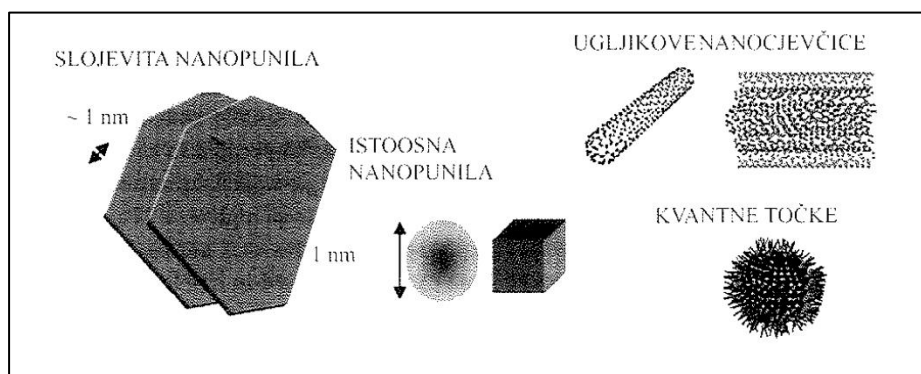
Slika 8. Prikaz iznosa zeta potencijala za stabilne i nestabilne disperzije¹⁴

Zeta potencijal može se regulirati promjenom pH vrijednosti otopine. Pri niskim pH vrijednostima čestice imaju pozitivan površinski naboj, a pri visokim pH vrijednostima negativan površinski naboj. Izoelektrična točka je ona pH vrijednost na kojoj je površinski naboj čestica jednak nuli (za TiO_2 oko 6.0). Kad je pH vrijednost otopine daleko od izoelektrične točke, apsolutna vrijednost zeta potencijala se povećava. Tada elektrostatičke odbojne sile dominiraju nad slabim Van der Waalsovima silama i suzbijaju aglomeraciju. Kad se pH vrijednost otopine približi izoelektričnoj točki, odbojne sile su oslabljene zbog niskog

površinskog naboja. Ovi uvjeti pogodni su za nastajanje velikih nakupina koje se onda djelovanjem gravitacijske sile vrlo brzo istalože^{13,15,16}.

2.4. Polimerni nanokompoziti

Područje polimernih nanokompozita, višefaznih sustava za čiju se pripravu uz polimernu matricu koriste punila s najmanje jednom nanodimenzijom (manja od 100 nm), u zadnjih dvadesetak godina izuzetno se brzo razvija. Ovi materijali djelomično zadovoljavaju potrebe za naprednom klasom materijala. Ovisno o vrsti dodanog nanopunila (kvantne točke, čestice metala i metalnih oksida, ugljikove nanocjevčice, slojevita punila) moguće je znatno poboljšati svojstva polimernog materijala primjerice, mehanička ili toplinska, poboljšati dimenzijsku i toplinsku stabilnost, održati optičku prozirnost polimera te smanjiti gorivost³. Da bi se ostvarilo poboljšanje svojstava važni čimbenici su dobra dispergiranost i raspodijeljenost nanopunila u polimernoj matrici te svojstva međupovršine između matrice i nanopunila. Razvoj brojnih pristupa modifikacije površine nanopunila omogućava krojenje svojstava međupovršine polimer/nanopunilo i dostizanja homogene raspodjele u kompozitu³. Razlikuju se polimerni nanokompoziti s nanopunilima slojevite strukture koje imaju jednu nanometarsku dimenziju, ugljikovim nanocjevčicama koje imaju dvije dimenzije te sferična (istoosna) punila i kvantne točke koje imaju sve tri dimenzije reda veličine nanometra. Slika 9. prikazuje navedene vrste nanopunila.



Slika 9. Najčešće korišteni nanoobjekti u polimernim nanokompozitima³

2.4.1. Razlike između mikrokompozita i nanokompozita

Polimerni materijali koji sadrže punila s najmanje jednom nanodimenzijom nazivaju se polimerni nanokompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta, odnosno punilo diskontinuirana faza sustava. Osnovni cilj dodatka punila bio je sniženje cijene materijala i gotovog proizvoda te poboljšanje svojstva polimernog materijala. Tradicionalno su se polimernim materijalima dodavala klasična mikropunila, vlakna ili slojevita punila. Međutim, dodavanje mikropunila obično rezultira u narušavanju nekih svojstava, primjerice, porastom gustoće i krтости, narušavanjem prozirnosti i pogoršanjem mehaničkih svojstava. Stoga je u primjeni i razvoju polimernih kompozita s mikropunilima dosegnut maksimum. Novi pomak u mogućnostima i primjeni polimernih kompozita omogućuju istraživanja u području nanokompozita koje se danas vrlo intenzivno razvija³.

Znatne razlike u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju³.

1. Razlike u veličini čestica punila

Neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Primjerice, čestice nanodimenzija ne raspršuju znatno vidljivo svjetlo te je moguće istodobno održati prozirnost matrice i dobiti kompozit s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Bolja mehanička svojstva nanokompozita proizlaze iz činjenice da se smanjenjem veličine čestica punila smanjuje koncentracija naprezanja koja se pri djelovanju vanjskog opterećenja stvara u okolini čestica punila pa se može ostvariti znatnije povećanje čvrstoće kompozita³.

2. Veličina međupovršine

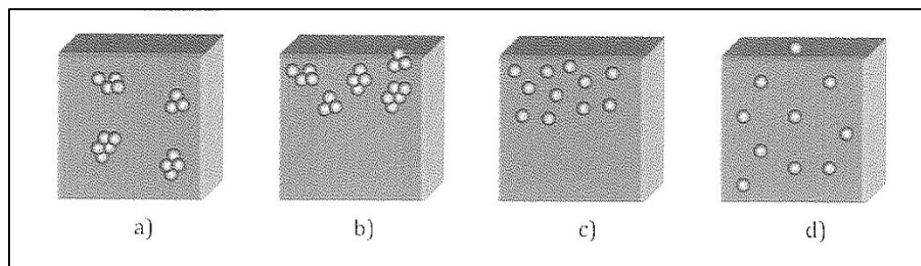
Međupovršina između polimera i punila u kompozitu izuzetno je važna, jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju razna disperzna i polarna međudjelovanja ili kemijske veze koje znatno utječu na svojstva kompozita. O jačini ovih međudjelovanja ovisi, primjerice, mehanizam popuštanja pri djelovanju vanjskog opterećenja. Ako su međudjelovanja slaba, popuštanje se može inicirati upravo na međupovršini pri relativno niskim vrijednostima naprezanja, što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. Smanjenjem veličine čestica punila

omjer površine i volumena punila znatno se povećava te za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću međupovršinu s okolnom polimernom matricom. Stoga su ukupna međudjelovanja, o kojima ovise brojna svojstva, u nanokompozitu znatno veća nego u mikrokompozitu³.

3. Morfologija kompozita

U polimernoj znanosti pojam morfologije općenito se odnosi na oblik i organizaciju iznad reda veličine atoma i molekula, ali ispod veličine i oblika cijelog uzorka. Morfologija polimernih kompozitnih sustava uključuje veličinu, oblik i raspodjelu punila unutar polimerne matrice³.

Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Pojam raspodjela punila opisuje homogenost punila u polimernoj matrici, a dispergiranost punila razinu aglomeriranosti punila. Raspodjelu nanopunila u polimeru, shematski prikazanu na slici 10.d), teško je dostići što je posljedica činjenice da su nanopunila obično polarna, a polimerni materijali slabo polarni ili nepolarni te je komponente teško homogenizirati. Osim toga, između čestica nanopunila uspostavljaju se jaka međudjelovanja koja dodatno otežavaju raspodjelu i dispergiranje punila u polimernoj matrici³.

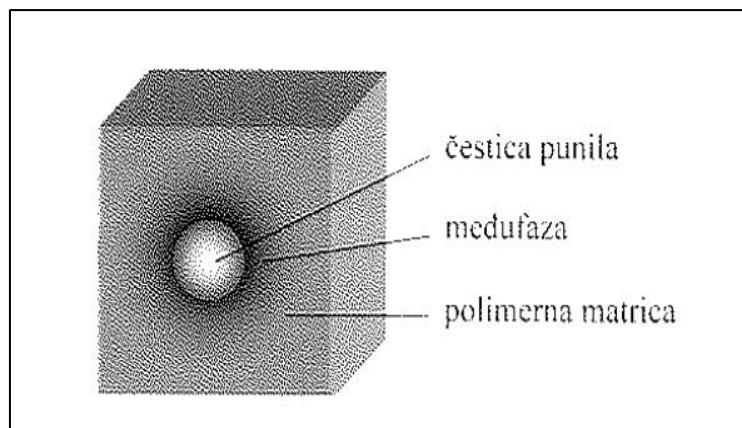


Slika 10. Moguće morfologije nanokompozita: a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost punila, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila³

Smanjenjem veličine čestica na nanodimenzije, za isti volumni udio punila u polimernoj matrici, dolazi do velikih promjena u morfologiji višefaznih kompozita koji uključuju znatno povećanje broja čestica punila i smanjenje udaljenosti između čestica punila u sustavu³.

4. Udio matrice u međufaznom sloju

Kako je već istaknuto, na međupovršini između polimera i površine punila uspostavljaju se međudjelovanja. Zbog ovih međudjelovanja makromolekule polimera mijenjaju svojstva, prvenstveno gibljivost i gustoću pakiranja. Promjene svojstava ne odnose se samo na makromolekule koje su u izravnom kontaktu s površinom punila, već se ove promjene prenose na sljedeće slojeve sve dublje u masu polimera, dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza u kompozitnom sustavu trodimenzionalan, odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza (slika 11.) u kojem se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera koji nije pod utjecajem punila³.



Slika 11. Međufaza u polimernim kompozitima³

Udio matrice u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila. S obzirom na to da smanjenjem veličine čestica punila međupovršina znatno raste, udio matrice u međufaznom sloju u nanokompozitnim sustavima znatno je veći nego u mikrokompozitima. Primjerice, za čestice veličine 15 nm i volumni udio punila 10%, razmak među česticama je oko 10 nm. U takvom sustavu, čak i kada je međufaza debljine samo nekoliko nm, gotovo čitava polimerna matrica je pod utjecajem punila, odnosno u međufazi. Zbog toga se većina učinaka u nanokompozitima postiže već s malim udjelima punila, te se pritom ne narušavaju druga svojstva materijala³.

2.5. Priprava nanokompozita

2.5.1. Priprava *ex situ* polimerizacijom

1. Priprava postupkom iz taline

Postupak zamješavanja nanočestica u talinu polimera koristi se i za pripravu tradicionalnih mikrokompozita i nanokompozita. Ovaj način pripreme uspješno se primjenjuje za pripravu kompozita s brojnim polimernim matricama. Glavno ograničenje ovog načina pripreme je znatan porast viskoznosti taline uzrokovan dodatkom nanočestica. Unatoč tome, u nekim sustavima ciljanim načinom modifikacije postignuta je dobra dispergiranost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici. S obzirom na to da se ovaj postupak provodi na višoj temperaturi, treba voditi računa o mogućem učinku nanočestica na razgradnju polimera. Ovisno o vrsti nanočestica i polimera, nanočestice mogu ubrzati razgradnju polimera, što je neželjeni učinak, ali mogu djelovati i kao usporavala procesa razgradnje polimera³.

2. Priprava postupkom iz otopine

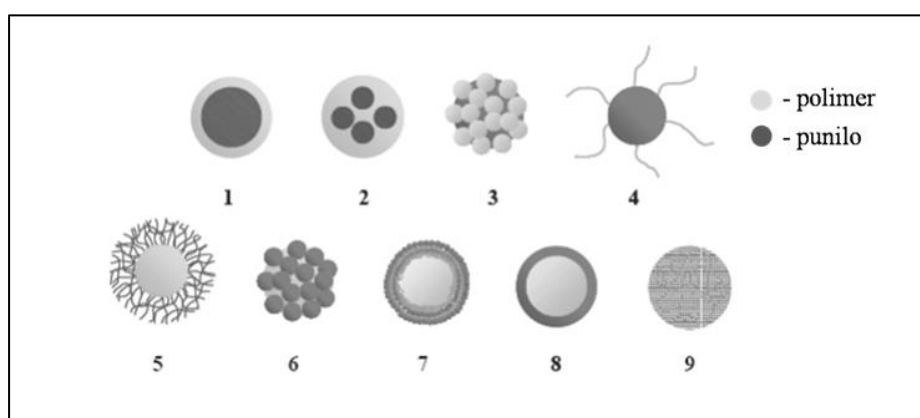
Postupak pripreme iz otopine zasniva se na dispergiranju nanočestica u otopini polimera u dobrom otapalu. Nakon toga otopina može preći u kruti nanokompozit isparavanjem otapala ili precipitacijom s lošim otapalom za polimer³.

2.5.2. Priprava *in situ* polimerizacijom

Postupak pripreme *in situ* polimerizacijom zasniva se na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera. Zatim slijedi polimerizacija monomera odabranim procesima polimerizacije. Mogućnost graftiranja polimera na površinu čestice korištenjem silana kao vezujućih molekula osigurava kemijsku vezu između polimerne matrice i nanočestica punila³. *In situ* polimerizacijom dobiva se bolja dispergiranost nanopunila u polimernoj matrici (što se još dodatno može poboljšati obradom površine punila), a time i bolja konačna svojstva nanokompozita; prozirnost, poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava, itd. Iako je dispergiranje nanočestica u otopini monomera znatno lakše nego u viskoznoj talini polimera, i njihovo taloženje je znatno brže, što u konačnici može dovesti do nejednolike raspodjele punila u nanokompozitu³.

2.6. *In situ* emulzijska polimerizacija

In situ polimerizacijom; polimerizacijom monomera u prisutnosti anorganskih čestica moguće je pripremiti organsko/anorganske hibridne čestice¹⁷. Organsko/anorganske čestice definirane su kao koloidne čestice s organskim i anorganskim domenama koje su međusobno povezane slabim ili jakim interakcijama na molekulskoj razini¹⁸. Za sintezu nanokompozitnih materijala i organsko/anorganskih čestica često se koristi postupak emulzijske polimerizacije. Ovisno o načinu i uvjetima pripreme te o količini anorganske faze nastaju različite morfologije O/A čestica (slika 12.)¹⁷.



Slika 12. Idealizirane morfologije različitih vrsta O/A nanokompozitnih čestica: jezgra-ljuska (1,8), zatvorena (2), formacija maline (3,6), nitasta (4), unakrsno povezana ljuska (5), višeslojna (7), i hibridna organsko/anorganska mreža (9)¹⁹

Jezgra-ljuska morfologija, pri čemu je mineralna čestica jezgra, a polimer ljuska, omogućuje optimalnu dispergiranoost anorganskih čestica unutar polimerne matrice¹⁸. Na taj način moguće je pripremiti kompozit koji će zadržati optičku prozirnost polimerne matrice, a u isto vrijeme imati poboljšana mehanička svojstva. Takvi materijali pokazuju bolju stabilnost, trajnost, te bolja uporabna svojstva¹⁷.

2.6.1. PMMA i PBA

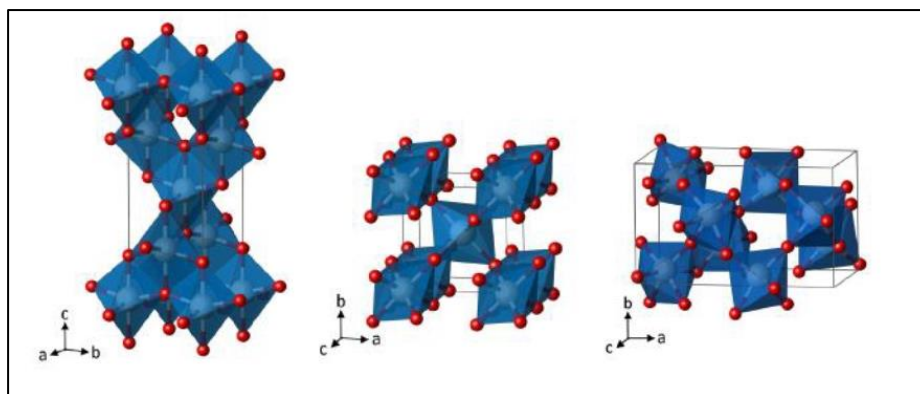
Poli(metil-metakrilat)/PMMA i poli(butil-akrilat)/PBA pripadaju polimerima estera akrilne kiseline. Od velikog broja estera akrilne kiseline tehnički su najvažniji poliakrilati s alkilnim skupinama (R): metil, -etil, -*n*-butil i 2-etil-heksil⁶. Povećanjem veličine alkilne skupine

smanjuje se staklišta polimera od +8,5 °C za metil do -67 °C za poli(heksil-akrilat), tako se povećava i njihova elastičnost pa se rabe kao elastomerni materijali. Poliakrilati su kemijski vrlo postojani polimeri, prije svega prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla, kiselina i lužina pa se najviše upotrebljavaju kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradi papira, tekstila, kože i drva. Dobivaju se reakcijama radikalnih polimerizacija, najviše procesima u emulziji, a rjeđe u otopini, pa se u tom obliku i upotrebljavaju. Emulzijska se polimerizacija provodi diskontinuirano ili kontinuirano, brzina je relativno velika, a reakcijska toplina oko 80kJmol^{-1} lako se odvodi⁶. PMMA je polimer visoke čvrstoće, dobre preradljivosti i postojanosti oblika, izuzetno je postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Lošija svojstva su mu krtoš, niska temperatura uporabe (60-80°C) i zapaljivost. PBA je transparentan, mekan i elastičan polimer, male čvrstoće i velikog istezanja.

2.6.2. TiO₂

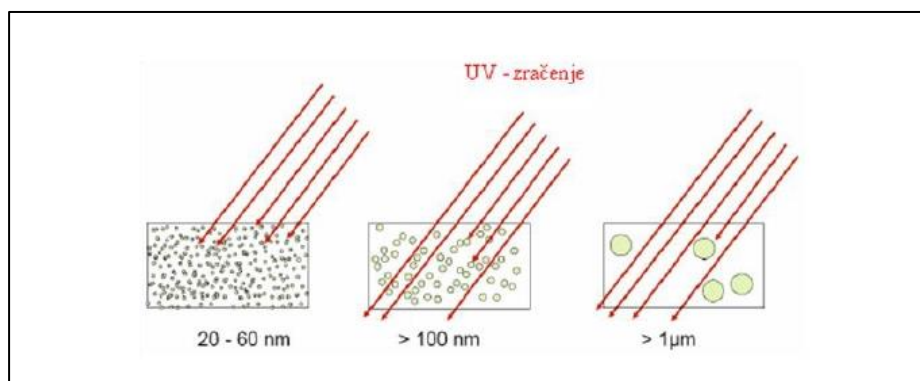
Titanijev dioksid je najviše istraživani UV apsorber za premaze. Istraživanje fotokemijskih svojstava TiO₂ odvija se u dva pravca. Prvi se odnosi na istraživanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ s ciljem pretvaranja štetnih, otpadnih organskih spojeva u ekološki neškodljive materijale, a drugi se odnosi na smanjenje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ kako bi se povećala stabilnost premaza⁴.

Postoje tri amorfna kristalinična oblika TiO₂ (kako je prikazano na slici 13.): anatas, rutil i brukit od kojih je brukit najnestabilniji te nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment. Anatas i rutil imaju tetragonsku, a brukit romboedarsku kristalnu modifikaciju. Anatasni i rutilni TiO₂ pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a budući da je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog oblika za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi se rutilni oblik⁴. Allen i sur. 2004 utvrdili su da nanočestice TiO₂ rutilnog oblika učinkovitije štite prozirne poliakrilatne premaze od UV zračenja od anatasnog oblika, zbog manje fotoaktivnosti²⁰.



Slika 13. Kristalna struktura anatasa, rutila i brukita²¹

Za zaštitu premaza i drva od fotodegradacije najviše se primjenjuju nanočestice titanijevog dioksida (TiO_2) i cinkovog oksida (ZnO). Dodatkom UV apsorbera u nanoveličinama u premaz smanjuje se količina UV zračenja koja dolazi do površine drva (slika 14.). Nanočestice UV apsorbera dodaju se u premaz kao prah ili kao emulzija, a prilikom miješanja s premazom bitna je što ujednačenija dispergiranoost nanočestica u premazu i kompatibilnost emulzije nanočestica sa sastojcima u premazu kao ne bi došlo do smanjenja transparentnosti, povećanja viskoznosti, naglog taloženja nanočestica i velikih nakupina nanočestica u premazu⁴.



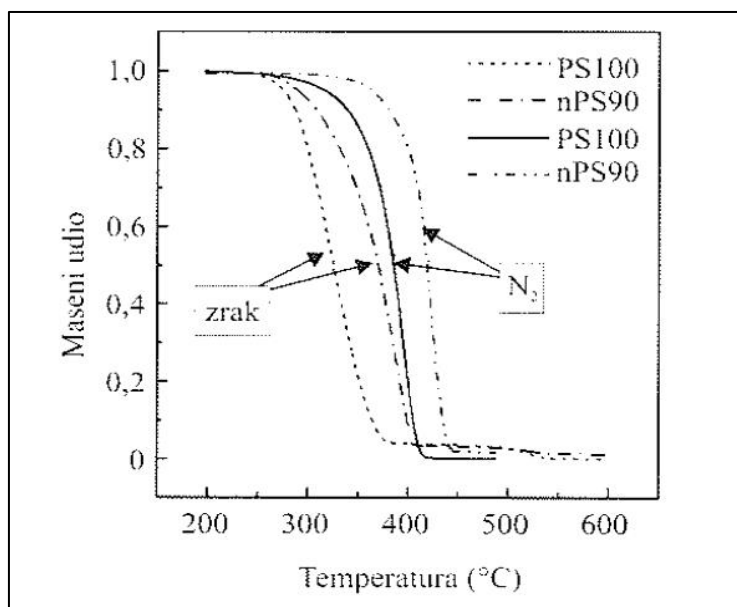
Slika 14. Prolaz UV zračenja kroz film premaza s obzirom na veličinu čestica UV apsorbera²²

Fufa i suradnici zaključili su da se dodatkom TiO_2 nanočestica u premaz smanjila promjena boje i kemijske promjene na površini premazanog drva tijekom ubrzanog izlaganja sunčevoj

svjetlosti i tekućoj vodi i utvrdili su smanjenje upojnosti pare premazanog drva s dodatkom TiO_2 nanočestica u premaz²³.

2.7. Toplinska stabilnost

Toplinska stabilnost ili postojanost odraz je procesa razgradnje koji se događaju u materijalu pri djelovanju povišene temperature. Najčešće se istražuje termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature. TGA se može provoditi u struji inertnog plina (neoksidativna razgradnja) ili u struji kisika ili zraka (oksidativna razgradnja)³. Dodatkom slojevitih nanopunila ostvaruje se najveći doprinos povećanju toplinske stabilnosti polimera (slika 15.).



Slika 15. TGA krivulje razgradnje polistirenskog nanokompozita sa slojevitim punilom u zraku i u dušiku²⁴

Slika 15. prikazuje TGA krivulje razgradnje polistirenskog nanokompozita sa slojevitim punilom u zraku i u dušiku. Krivulje razgradnje nanokompozita (nPS90) u zraku i u dušiku pomaknute su za 30-40 °C prema višim temperaturama u odnosu na čistu maticu PS100. Sredstvo za interkalaciju raspada se na 250 °C, a interkalirani ion, koji je nastao raspadom, veže se za PS maticu što znatno povećava toplinsku stabilnost²⁴.

Dosadašnje spoznaje koje objašnjavaju povećanje temperaturne razgradnje, odnosno povećanje toplinske stabilnosti polimera dodatkom nanopunila pripisuju se sniženju propusnosti plinova, tj. kisika dodatkom nanopunila čime je smanjena mogućnost oksidativne razgradnje. Slojevi punila djeluju kao izolatori i sprječavaju prolaz hlapljivih komponenti koje nastaju razgradnjom polimera. Osim toga, anorganska faza ili alkilamonium ion može djelovati kao terminator radikala, što sprječava daljnji raspad polimernih lanaca³. Na toplinsku stabilnost nanokompozita utječu intrinzička toplinska stabilnost polimera, udio nanopunila, vrsta organskog modifikatora punila, prisutnost kisika tijekom razgradnje te vrsta polimernog kompatibilizatora, ako je korišten u procesu pripreve³.

2.8. Utjecaj UV zračenja na polimerne materijale

Razgradnja polimera proces je kojim slabe njegova uporabna svojstva. Razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi izazvanih kemijskim ili fizičkim utjecajem. Fotokemijska razgradnja je razgradnja pod utjecajem svjetlosti i to elektromagnetskog zračenja valne duljine < 400 nm. Za cijepanje primarnih valentnih veza u polimernom lancu dovoljna je energija elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog područja. Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje molekula mora apsorbirati svjetlosnu energiju, što znači da u molekuli moraju postojati strukture koje apsorbiraju svjetlost u tom području elektromagnetskog spektra. Stupanj razgradnje ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu. Posljedice fotokemijske razgradnje su obojenje materijala, nastajanje mikronapuklina na površini, te slabljenje mehaničkih i električnih svojstava²⁵. Do ubrzanja fotokemijske razgradnje dolazi u prisustvu kisika, te se takva razgradnja naziva fotooksidacija. Inicijacija fotooksidacije ostvaruje se fotokemijskom razgradnjom, a nakon nje slijedi propagacija koja se odvija mehanizmom slobodnih radikala. Slobodni radikali nastali fotokemijskom razgradnjom reagiraju s kisikom te nastaju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i CO₂. Posljedica ovih reakcija je cijepanje dugih polimernih lanaca i smanjenje molekularne mase. Jednom kad započne reakcija, ona se nastavlja kao autokatalitička reakcija te se odvija i bez prisustva svjetla. Reakcijama fotooksidacije vrlo lako podliježu polimeri koji su vrlo otporni na utjecaj kisika²⁵.

3. Eksperimentalni dio

U okviru ovog istraživanja provedena je emulzijska polimerizacija u svrhu pripreme PAK emulzije i *in situ* emulzijska polimerizacija za pripravu PAK/TiO₂ sustava. Iz navedenih emulzija pripremljeni su filmovi te su ispitivana njihova toplinska svojstva.

3.1. Materijali

Tablica 1. Korišteni materijali

Monomeri	Metil-metakrilat (MMA) Butil-akrilat (BA)
Nanopunilo	Titanijev dioksid: CCR 200 Mn CCR 150
Disperzijski medij	Demineralizirana voda
Emulgator	Disponil FES 77 (SDS)
Inicijator	Amonijev persulfat (APS)

Korišteno nanopunilo je titanijev dioksid (TiO₂) u obliku koloidne disperzije rutilnog kristalnog oblika. Kako je navedeno u tablici, korištena su dvije vrste TiO₂ punila; CCR 200 Mn i CCR 150. Uzorak CCR 200 Mn sadrži mangan ugrađen u kristalnu rešetku TiO₂, što dodatno pojačava njegovo svojstvo UV apsorbera. Uzorak CCR 150 je površinski obrađen sa Fe₂O₃ i Al₂O₃ s ciljem stabilizacije suspenzije.

3.2. Postupci pripreme PAK/TiO₂ emulzija

Emulzijskom polimerizacijom sintetiziran je kopolimer metil-metakrilata i butil-akrilata (PAK) s omjerom monomera 50:50. PAK/TiO₂ emulzije pripremljene su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* postupkom pripreme s ciljem usporedbe utjecaja načina pripreme na svojstva filmova. PAK/TiO₂ sustavi pripremljeni su s punilom CCR 200 Mn s

koncentracijama punila od 0,5-2,0 % te emulzije s punilom CCR 150 u koncentraciji 0,7% masenog postotka u odnosu na masu monomera.

Tablica 2. Pripravljene uzorci PAK/TiO₂ emulzije s obzirom na postupak pripreme emulzije, vrstu i koncentraciju korištenog TiO₂

CCR 200 Mn TiO ₂		CCR 150 TiO ₂	
<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>	<i>In situ</i>
0,5%	0,5%	/	/
0,7%	0,7%	/	/
1,0%	1,0%	0,7%	0,7%
1,5%	1,5%	/	/
2,0%	2,0%	/	/

3.2.1. Postupak emulzijske polimerizacije PAK emulzije i *in situ* emulzijske polimerizacije PAK/TiO₂ emulzija

Kako je već ranije navedeno, postupak pripreme *in situ* polimerizacijom zasniva se na polimerizaciji monomera u prisutnosti nanočestica. Postupak započinje miješanjem monomera BA i MMA u omjeru 50:50 na magnetskoj miješalici. Nakon toga slijedi priprema predemulzije koja se sastoji od emulgatora (Disponil FES 77), vode, monomera i inicijatora (APS). U reaktor se stavi TiO₂ disperzija i voda te se sustav zagrijava na temperaturu 80-85 °C uz miješanje. Kad je postignuta željena temperatura počinje se dokapavanje predemulzije u reaktor u struji dušika kroz 3 h. Nakon završetka dokapavanja predemulzije, dodaje se pripremljena otopina APS-a u reaktor kako bi monomer u potpunosti polimerizirao te zatim slijedi stabilizacija koja traje 45 minuta. Na kraju procesa emulzija se ohladi na temperaturu od 40 °C i ispusti iz reaktora. Slika 16. prikazuje korištenu aparaturu prilikom pripreme emulzija. Aparatura kod emulzijske polimerizacije sastoji se od trogrlog reaktora, povratnog hladila, miješala, cijevi za uvođenje inertnog plina, uljne kupelji, termometra te lijevka za dokapavanje.

Postupak priprave čiste poliakrilatne emulzije (PAK) provodi se na isti način kao i in situ emulzijska polimerizacija samo se na početku procesa u reaktor ulije voda i umjesto disperzije TiO₂.



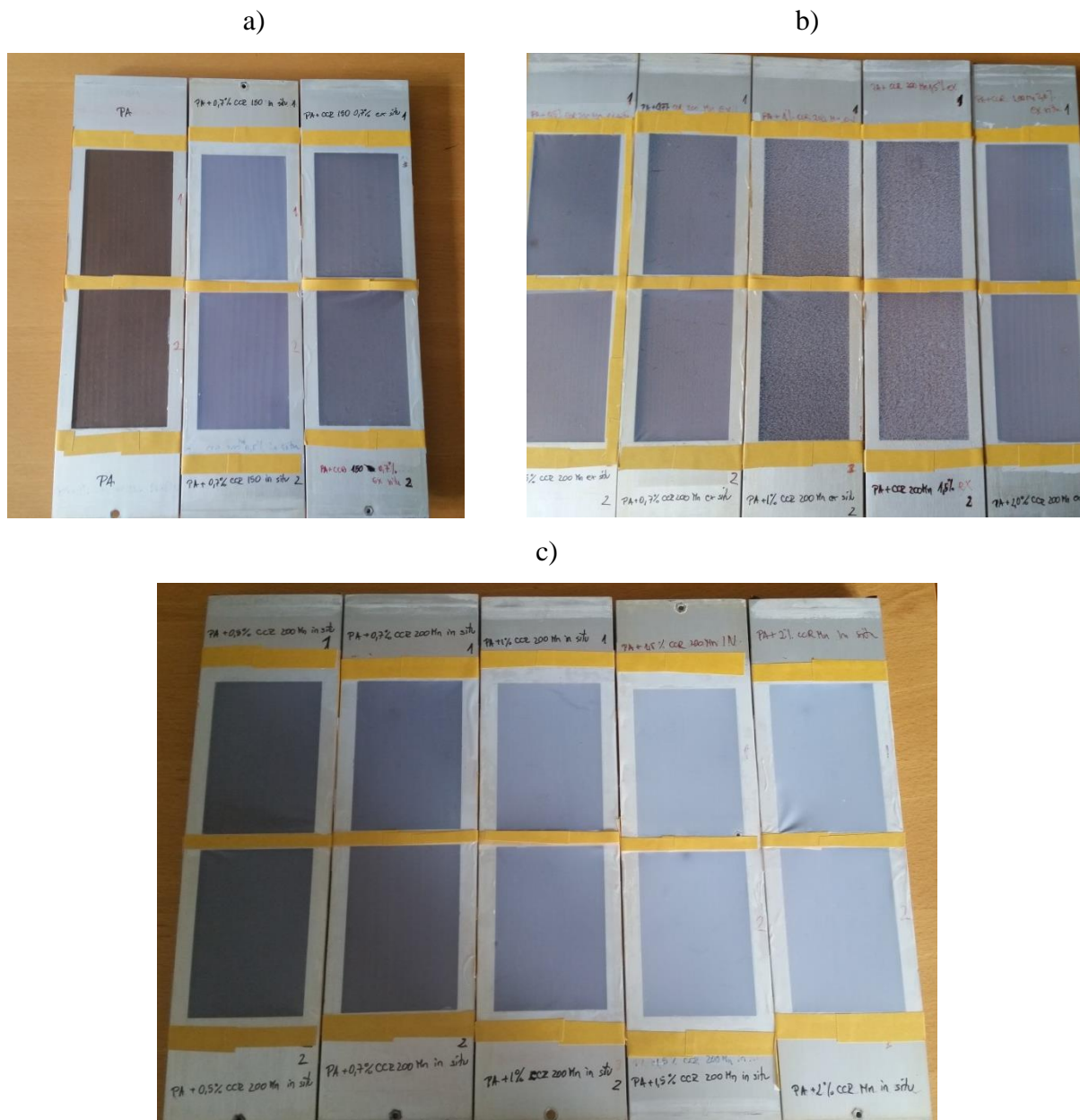
Slika 16. Aparatura korištena za provedbu emulzijske polimerizacije

3.2.2. *Ex situ* postupak priprave PAK/TiO₂ emulzija

Postupak *ex situ* priprave zasniva se na miješanju disperzije punila s čistom PAK emulzijom pripremljenom emulzijskom polimerizacijom. Miješanje se provodi na magnetskoj miješalici 1h na 250 min⁻¹.

3.3. Priprava uzoraka filmova PAK/TiO₂ emulzija

Pripravljene emulzije nanese su na staklenu ploču pomoću aplikatora. Filmovi su sušeni 24 sata pri (23±2) °C i (50±5)% rvz. Za ispitivanje utjecaja UV zračenja u QUV uređaju filmovi su skinuti sa stakla i zalijepljeni na odgovarajuće metalne držače (slika 17.).



Slika 17. Pripremljeni filmovi PAK/TiO₂ emulzija;

- a) filmovi s punilom CCR 150 u usporedbi s čistim PAK filmom,
- b) filmovi s punilom CCR 200 Mn pripremljeni *ex situ* postupkom i
- c) filmovi pripremljeni s punilom CCR 200 Mn *in situ* emulzijskom polimerizacijom

3.4. Ubrzano (laboratorijsko) izlaganje PAK i PAK/TiO₂ filmova u QUV uređaju

Ubrzano izlaganje uzoraka filmova UV fluorescentnim lampama provođeno je QUV uređaju tvrtke *Q-Panel* opremljenom s osam UVA-340 fluorescentnih lampi (slika 18). QUV uređaj ima mogućnost reguliranja temperature ciklusa kondenzacije i temperature crnog tijela tijekom rada UV lampi, a tijekom prskanja moguće je regulirati protok vode. UVA-340 fluorescentne lampe simuliraju sunčevo UV zračenje s najvećim zračenjem na 340 nm⁴. Izlaganje uzoraka UV zračenju trajalo je 21 dan.



Slika 18. QUV uređaj tvrtke *Q-Panel*

3.5. Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ filmova

Istraživanje toplinskih svojstava obuhvaća diferencijalnu pretražnu kalorimetriju kojom je određena temperatura staklišta (T_g) i oksidacijsko indukcijska temperatura (OIT), termogravimetrijsku analizu kojom se određuje gubitak mase u ovisnosti o temperaturi i određivanje toplinske vodljivosti filmova.

3.5.1. Diferencijalna pretažna kalorimetrija (DSC)

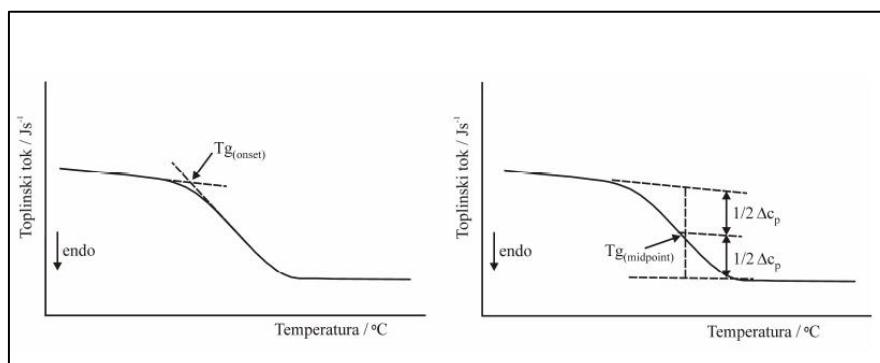
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je instrumentalna tehnika koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Za analizu su potrebne male količine uzoraka (nekoliko miligrama, $\square 10$). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka referentnog materijala programiranom brzinom. Mjeri se razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka (prazna Al posudica) u funkciji temperature. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom na DSC krivulji. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, C_p , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, ΔC_p , temperature faznih prijelaza (talište, T_t ; staklište, T_g ; kristalište, T_c), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c ; toplina taljenja, ΔH_t), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji)²⁶. Slika 21. prikazuje korišteni uređaj prilikom DSC analize.



Slika 19. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler toledo DSC 823^e

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem pri određenoj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda, a očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije. Prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta) s obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, ΔC_p , jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza (slika 20.). Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom

uzorka te se stoga zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklišta određuje iz drugog ciklusa zagrijavanja²⁶.



Slika 20. Određivanje staklišta iz DSC krivulje

Za određivanje vrijednosti T_g listići PAK i PAK/TiO₂ filmova stavljeni su u aluminijske posudice koje su hermetički zatvarane aluminijskim poklopcem. Zatim su ispitivani uzorak (aluminijska posudica s listićima filmova) i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica) toplinski tretirani prema unaprijed zadanom temperaturnom programu (tablica 3.).

Tablica 3. Program zagrijavanja i hlađenja uzoraka

Red. br. ciklusa	Raspon temperatura (°C)
1.	od -30 do 50
2.	izotermno 2 minute na 50
3.	od 50 do -30
4.	izotermno 3 minute na -30
5.	od -30 do 50

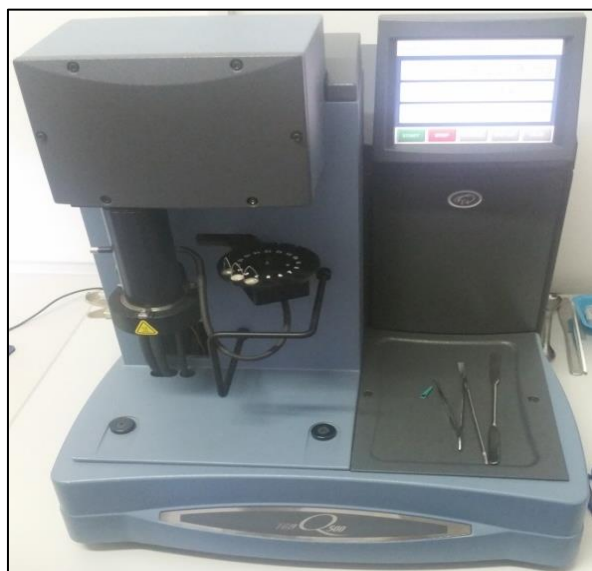
Brzina promjene temperature tijekom tretmana uzorka bila je 10 °C/min. Protok dušika bio je 50 mL/min. Toplinska svojstva filmova određivana su iz drugog ciklusa zagrijavanja.

Indukcijsko vrijeme oksidacije (izotermna OIT) i induksijska temperatura oksidacije (dinamička OIT) određuju koliko vremena se uzorak može zagrijavati na određenoj temperaturi ili do koje temperature se može kontinuirano zagrijavati u kisiku ili zraku prije

nego dođe do oksidacijske razgradnje. Prema HRN EN ISO 11357-6:2013 i izotermna OIT i dinamička OIT određuju se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i predstavljaju relativnu mjeru otpornosti materijala prema oksidaciji²⁷. Dinamička OIT određivana je u struji kisika do 550 °C na uzorcima mase \square 5 mg.

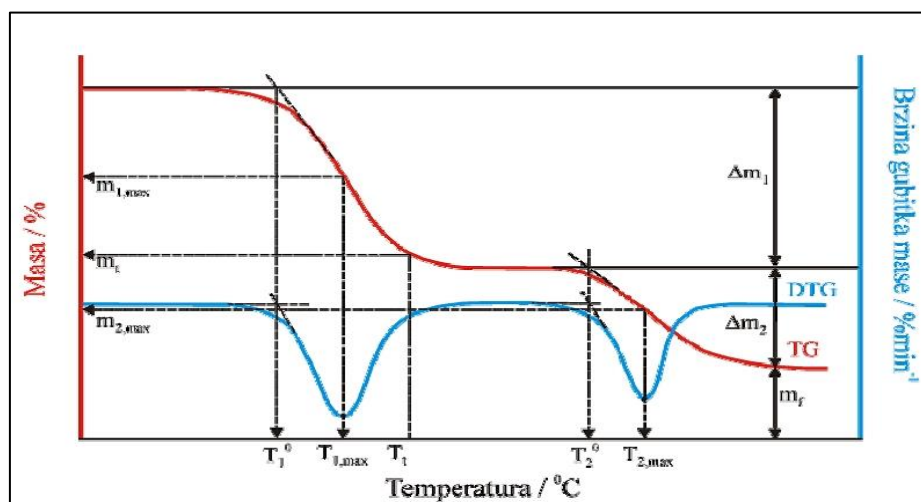
3.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5% - tnog ili 10% - tnog gubitka mase²⁸. Slika 21. prikazuje korišteni uređaj prilikom termogravimetrijske analize.



Slika 21. TGA uređaj tvrtke TA Instruments

Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 20.). Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka²⁶.



Slika 22. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja²⁶

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja (slika 22.) su:

T° - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / °C

T_{max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

α_m - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

m_f - konačna masa uzorka / g

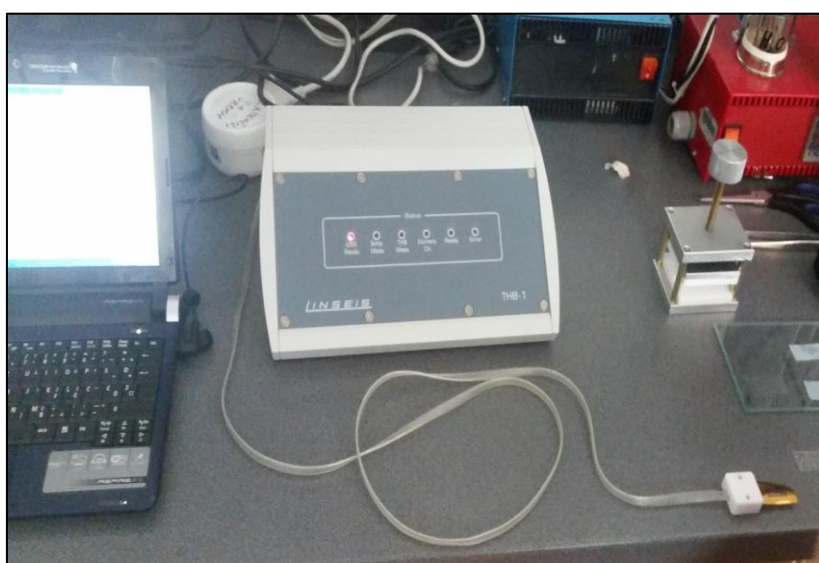
R_{max} – brzina gubitka mase uzorka / %

Δm – gubitak mase uzorka / g

Uzorci PAK i PAK/TiO₂ filmova stavljeni su u praznu platinsku posudicu i nakon stabilizacije od par minuta pokrenuto je programirano zagrijavanje. Uzorci su izlagani temperaturnom intervalu od 30 do 500 °C u struji dušika pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min.

3.5.3. Toplinska vodljivost i toplinska difuzivnost

Toplinska vodljivost kao svojstvo ima važnu ulogu u znanosti o materijalima, istraživanjima i slično, posebice u područjima gdje su zahtjevane visoke radne temperature. Definirana je kao sposobnost materijala da provodi toplinu²⁹. Toplinska difuzivnost je mjera prijenosa topline s jedne strane materijala na drugu²⁹. Listići PAK i PAK/TiO₂ filmova premoza dimenzija 2 x 4 cm stavljani su s obje strane mjerne pločice i zatim je mjerena toplinska vodljivost i difuzivnost na uređaju prikazanom na slici 23. Svaki uzorak mjeran je 9 puta.



Slika 23. Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti tvrtke *Linseis* model THB-1

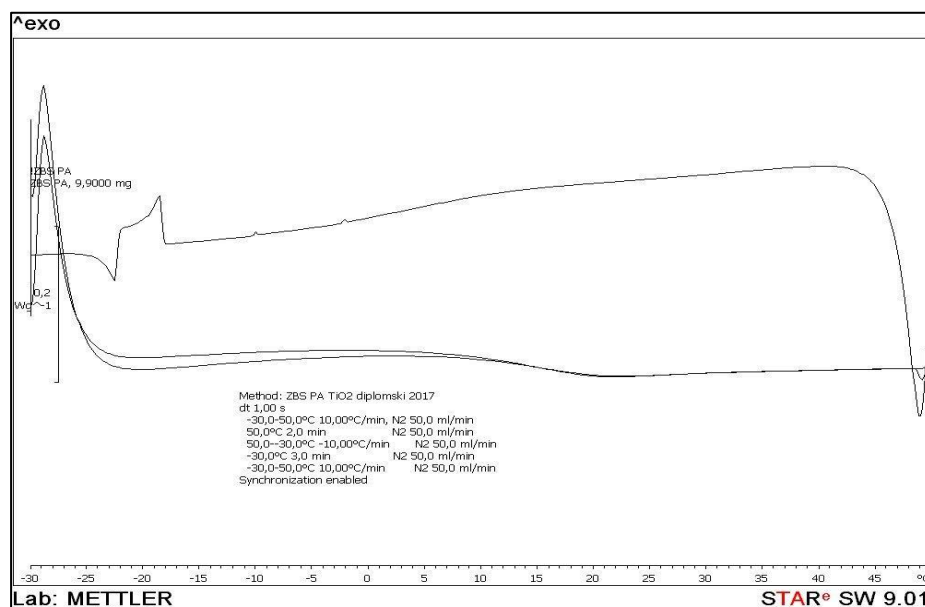
4. Rezultati i rasprava

4.1. Određivanje toplinskih svojstava

Toplinska svojstva materijala predstavljaju odgovor materijala na primijenjenu toplinu. Ispitivanje toplinskih svojstava daje informacije o tome kako materijali mijenjaju strukturu zagrijavanjem, kako prenose toplinu te na kojoj temperaturi mogu biti korišteni. Toplinska svojstva polimera određivana su pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), opisane u *poglavljju 3.4.1.*, tehnike termogravimetrijske analize (TGA), *poglavlje 3.4.2.* i određivanjem toplinske vodljivosti, *poglavlje 3.4.3.*

4.1.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

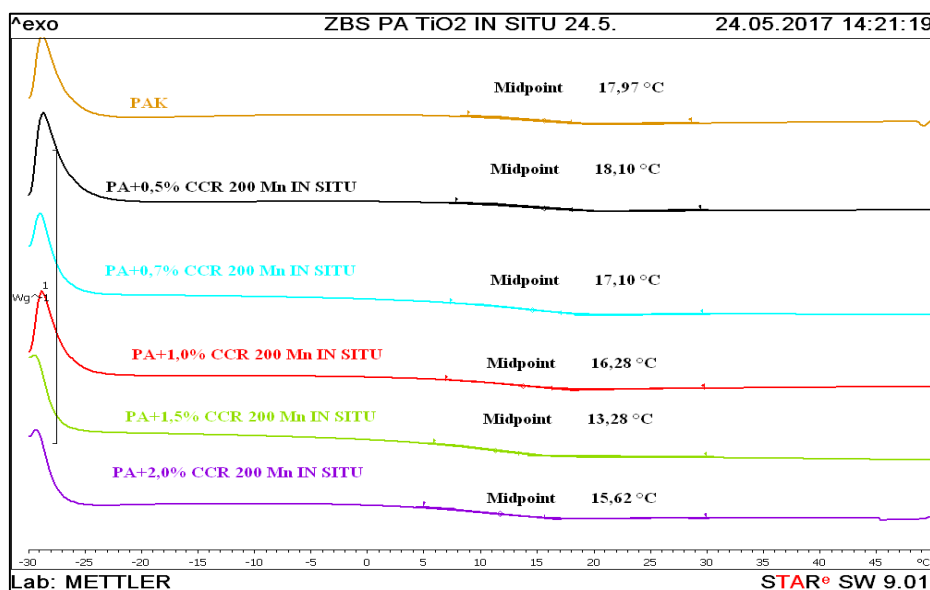
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određivane su temperature staklišta (T_g) i oksidacijsko induksijska temperatura (OIT) uzoraka. Na slici 24. prikazan je DSC termogram čiste poliakrilatne matrice iz kojeg je vidljivo da PAK nema kristalizaciju i taljenje što ukazuje na to da je amorfni polimer.



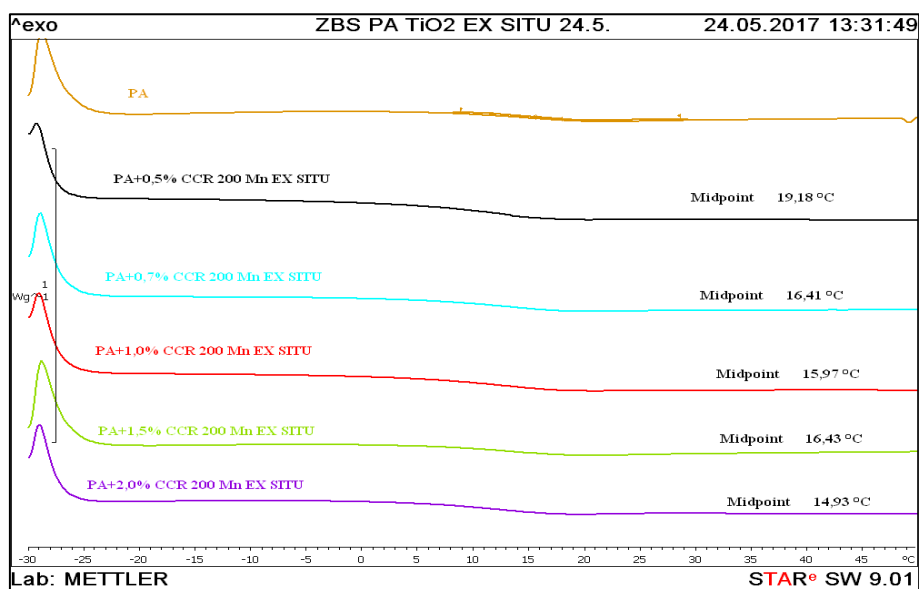
Slika 24. DSC krivulja čiste poliakrilatne matrice (PAK)

Staklište je temperatura pri kojoj materijal prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. Premazi u staklastom stanju tvrdi su i kruti, a prijelazom u viskoelastično stanje postaju

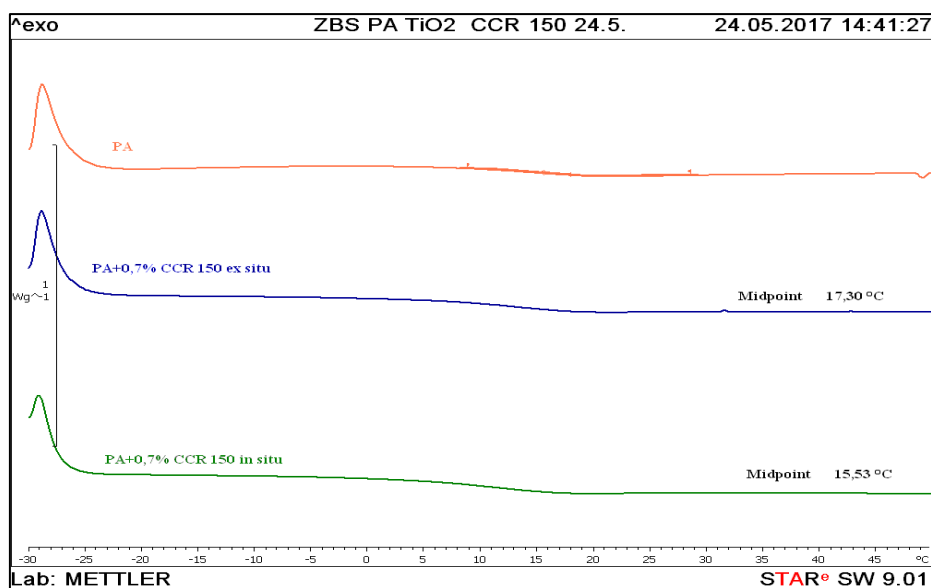
elastični i prikladni za primjenu. Na slikama 25.-27. te u tablici 4. prikazani su rezultati DSC analize uzoraka **prije izlaganja UV zračenju**.



Slika 25. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom **prije izlaganja UV zračenju**



Slika 26. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *ex situ* metodom **prije izlaganja UV zračenju**



Slika 27. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 prije izlaganja UV zračenju

Tablica 4. Vrijednosti temperatura staklišta svih uzoraka PAK/TiO₂ prije izlaganja UV zračenju

uzorci	$T_g / ^\circ\text{C}$			
PAK	17,97			
	<i>in situ</i> CCR 200 Mn	<i>ex situ</i> CCR 200 Mn	<i>in situ</i> CCR 150	<i>ex situ</i> CCR 150
PAK/TiO ₂ 0,5%	18,10	19,18	-	-
PAK/TiO ₂ 0,7%	17,10	16,41	15,53	17,30
PAK/TiO ₂ 1,0%	16,28	15,97	-	-
PAK/TiO ₂ 1,5%	13,28	16,43	-	-
PAK/TiO ₂ 2,0%	15,62	14,93	-	-

Prije izlaganja UV zračenju gotovo svi sustavi ostvarili su vrijednosti T_g bliske staklištu čiste poliakrilatne matrice (slike 25-27). Promjene temperatura staklišta dodatkom nanopunila unutar su 2-3 °C prema višim i nižim temperaturama, čime se može zaključiti da nanopunilo

neovisno o načinu pripreme uzoraka, vrsti punila i koncentraciji nije utjecalo na staklište PAK matrice prije izlaganja UV zračenju. Može se pretpostaviti da je taj rezultat posljedica male količine nanopunila TiO_2 i velike fleksibilnosti poliakrilatne matrice uzrokovane butilakrilatom ili zbog slabih interakcija između matrice i punila. Jedini sustav koji je ostvario nešto veću razliku staklišta ($4,69\text{ }^\circ\text{C}$) u odnosu na poliakrilatnu matricu je PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn s 1.5% punila pripremljen *in situ* metodom.

Struktura i svojstva polimerne matrice na međupovršini matrica/punilo važni su faktori koji određuju svojstva polimernog kompozitnog materijala. Izraz površina, odnosno međupovršina definira dvodimenzionalno područje kontakta između dvije faze. Međutim, postupna promjena svojstava koja se javlja pri prijelazu iz jedne faze kompozitnog sustava u drugu, opisuje međupovršinsko područje (međufazni sloj ili međufaza) unutar kojeg se svojstva polimera razlikuju od svojstava polimera koji nije pod utjecajem punila. Trodimenzionalna priroda međupovršinskog područja usmjerava pozornost na raspodjelu sila u kompozitu. Međufazni sloj ima različita fizikalna svojstva od polimera koji nije pod utjecajem punila. Osnovni pristup koji opisuje konformacijska svojstva makromolekula u međufaznom sloju pretpostavlja da površina punila predstavlja zaštitnu barijeru koja ne dozvoljava makromolekulama polimerne faze da zauzmu isti broj konformacija kao makromolekule u masi. Ograničenja molekularne fleksibilnosti u međufaznom sloju posljedica su konformacijskih ograničenja povezanih s entropijskim faktorima. Prema rezultatima koje prezentira *Lipatov* dodatkom punila povećava se stupanj konformacijske središtenosti makromolekula u amorfnom području međufaznog sloja, a stupanj povećanja ovisi i o prirodi polimera. Istraživanja u različitim višefaznim polimernim sustavima pokazala su da je utjecaj dodatka punila na gustoću pakiranja makromolekula više izražen u kompozitnim sustavima u kojima polimerna faza ima višu vrijednost kohezijske energije i nižu fleksibilnost makromolekula.

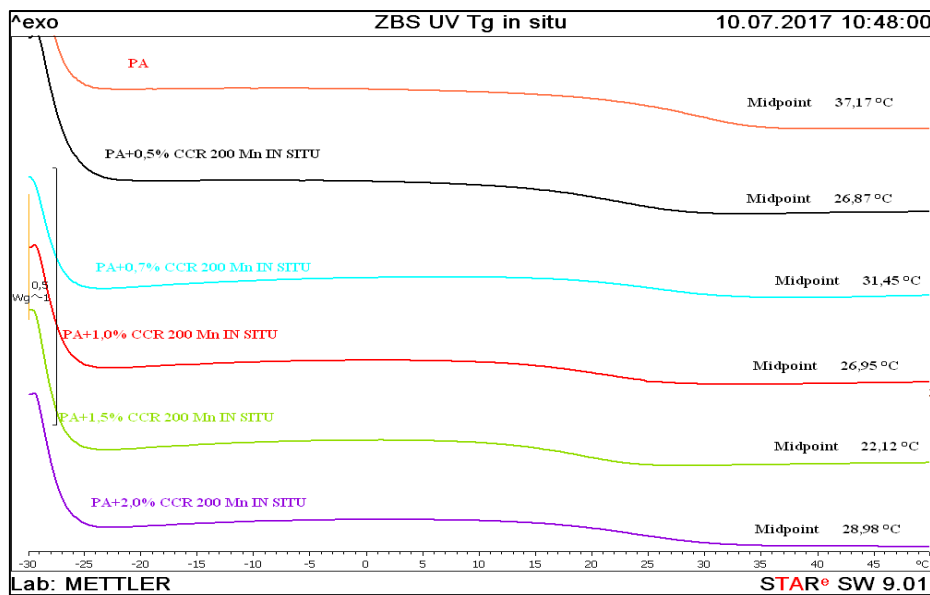
$$v = f(S, \sigma, \gamma_s / W_c) \quad (6)$$

gdje je v -udio matrice u međufaznom sloju, S -površina kontakta između faza sustava, σ -krutost lanaca polimerne faze, γ_s / W_c -omjer slobodne površinske energije punila i kohezijeskog termodinamičkog rada polimerne matrice.

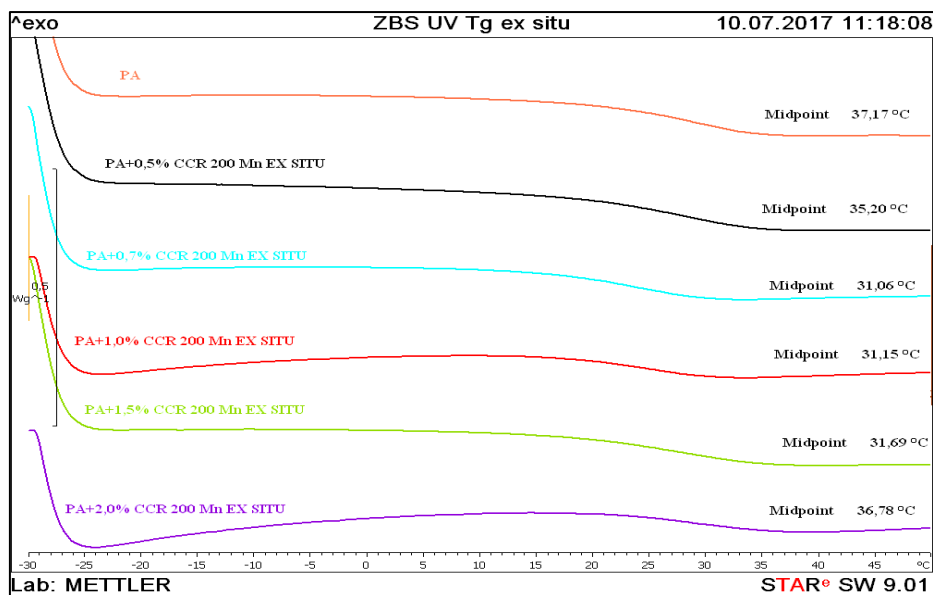
U sustavima u kojima polimerna matrica ima nisku vrijednost kohezijske energije, prijelaz makromolekula u međufazni sloj je nužan, ali ne i dovoljan uvjet, porasta T_g vrijednosti. Za

polimere s niskom vrijednošću kohezijske energije, prijenos makromolekula u međufazni sloj prividno ima samo neznatan utjecaj na njihova svojstva, i stoga temperatura staklastog prijelaza praktički ne ovisi o volumnom udjelu punila²⁹. Prijašnja istraživanja pokazala su da dodatak pirogene (do 2% masenih) i koloidne nanosilike (do 15% masenih) također nema utjecaja na T_g PAK matrice¹⁷.

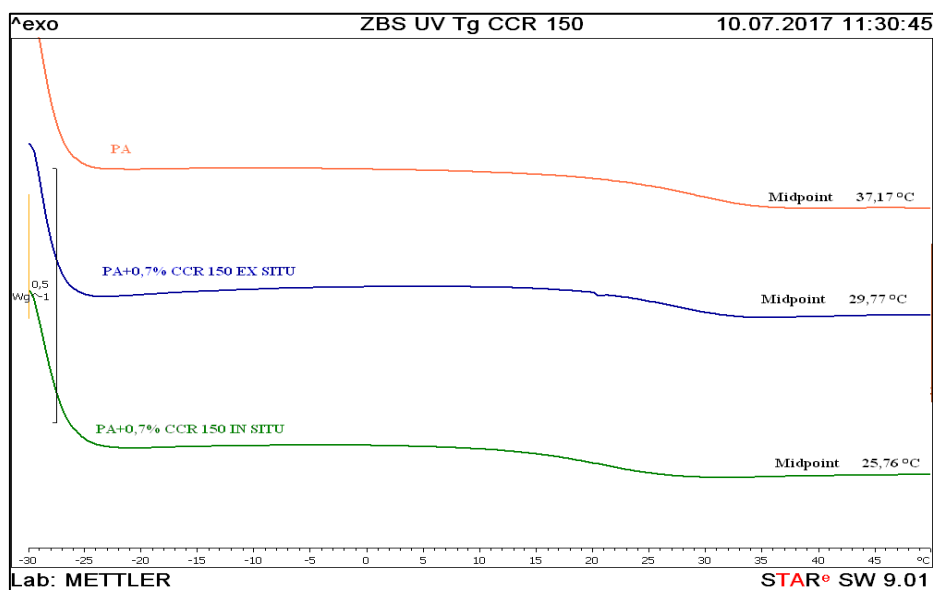
Na slikama 28.-31. prikazani su rezultati DSC analize uzoraka **nakon izlaganja UV zračenju**.



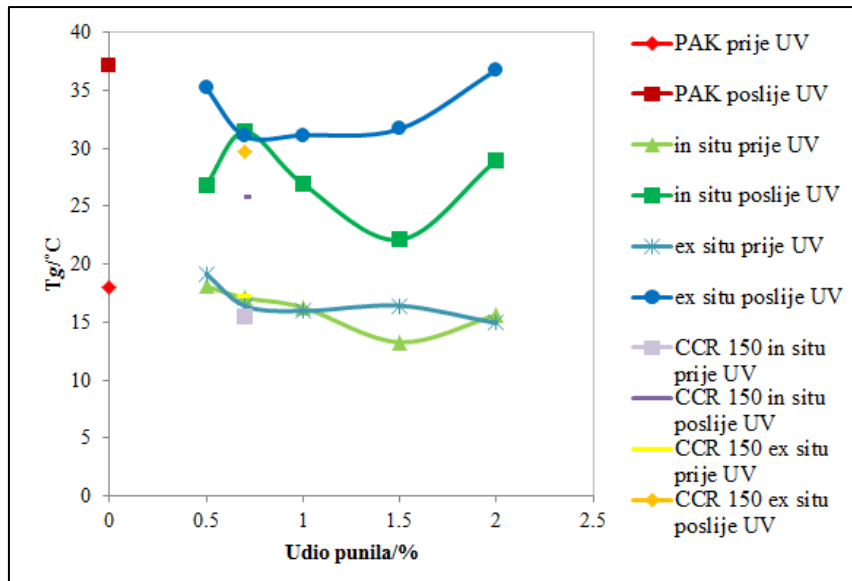
Slika 28. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom **nakon izlaganja UV zračenju**



Slika 29. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *ex situ* metodom nakon izlaganja UV zračenju



Slika 30. DSC krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 nakon izlaganja UV zračenju



Slika 31. Usporedba T_g vrijednosti svih uzoraka **prije i nakon izlaganja UV zračenju**

Nakon izlaganja UV zračenju dolazi do porasta vrijednosti staklišta čiste PAK matrice za 20 °C. Kod sustava koji sadrže TiO_2 u cijelom rasponu koncentracija 0,5-2,0 % te neovisno o načinu pripreme nanokompozita i vrsti TiO_2 punila također dolazi do povećanja staklišta nakon UV zračenja, međutim kod nekih PAK/ TiO_2 sustava značajno manje nego kod PAK matrice. (slika 31.).

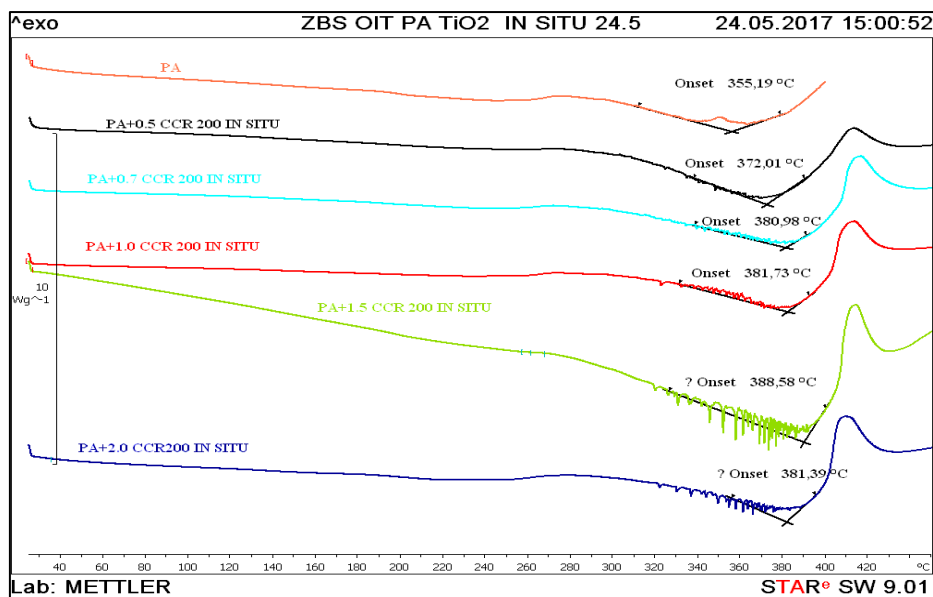
Ako se nakon provedenog UV zračenja usporede T_g vrijednosti PAK/ TiO_2 filmova s punilom CCR 200 Mn ovisno o načinu pripreme emulzija (*in situ* i *ex situ*) vidljivo je da kod filmova pripremljenih *in situ* metodom dolazi do manjeg povećanja staklišta u odnosu na filmove pripremljene *ex situ* metodom (slika 31.). Najmanje povećanje pokazao je uzorak s 1,5% punila pripremljen *in situ* metodom, čije je staklište u odnosu na čisti PAK niže za čak 15°C. Također, navedeni uzorak bio je jedini koji je pokazao utjecaj nanopunila na staklište prije izlaganja UV zračenju.

Kod PAK/ TiO_2 sustava koji sadrže punilo CCR 150 (slika 30.) pripremljenih *in situ* metodom, nakon UV zračenja došlo je do manjeg povećanja staklišta u odnosu na sustav pripremljen *ex situ* metodom. Ako se usporedi utjecaj dvije vrste TiO_2 punila na T_g PAK-a vidljivo je da sustavi koji sadrže punilo CCR 150 imaju manje povećanje staklišta nakon UV zračenja u odnosu na sustave s punilom CCR 200 Mn.

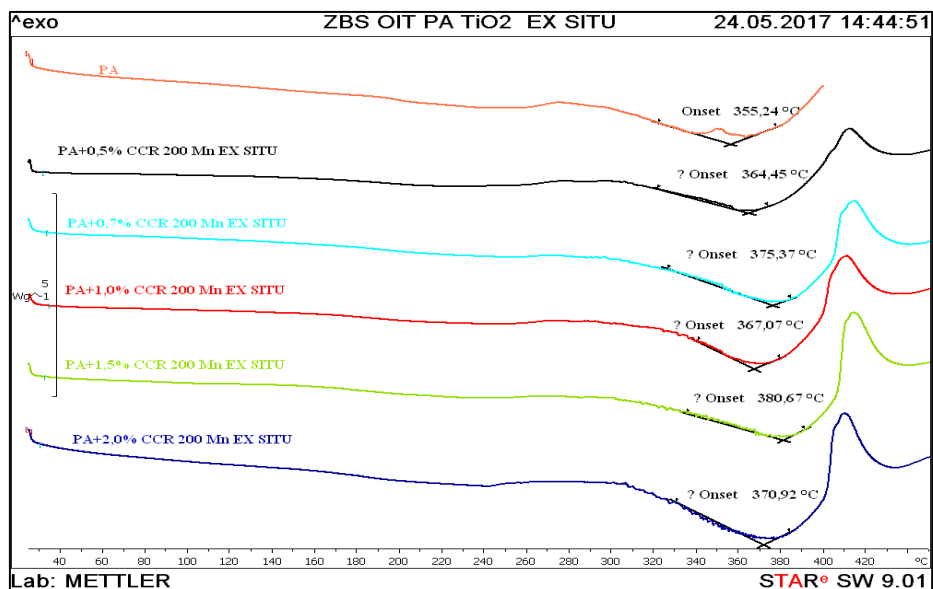
Nakon izlaganja UV zračenju uočeno je da su uzorci pripremljeni *ex situ* metodom kao i čista PAK matrica, jako kruti, lomljivi i pucaju poput stakla. Takvo ponašanje posljedica je vrijednosti njihovog T_g koja je viša od sobne temperature, stoga se nalaze u staklastom stanju, za razliku od PAK/TiO₂ uzoraka pripremljenih *in situ* metodom čije je staklište oko sobne temperature te se nalaze u viskoelastičnom stanju. Takvi materijali pri sobnoj temperaturi nisu kruti ni lomljivi, što je bitno u primjeni ovih sustava kao premaza.

Istraživanje koje je pratilo utjecaj nanopunila TiO₂ na svojstva vodenih poliakrilatnih premaza pokazalo je različite rezultate vrijednosti staklišta uzoraka s obzirom na količinu punila i vrstu izlaganja (prirodno ili ubrzano izlaganje)⁴. Ubrzanim izlaganjem UV zračenju došlo je do porasta staklišta svih uzoraka uključujući i osnovni premaz bez nanopunila. Također, prijašnja istraživanja koja su pratila utjecaj UV apsorbera u premazima na vrijednosti staklišta, pripisuju povećanja staklišta nakon djelovanja UV zračenja povećanju stupnja umreženosti komponenti premaza koje smanjuju pokretljivost makromolekula polimera te gubitku komponenti premaza male molekulske mase^{30,31}. Umrežavanje premaza može uzrokovati utezanje uslijed čega se smanjuje njegova elastičnost³². S obzirom da je kod uzoraka pripremljenih *in situ* metodom došlo do manjeg porasta staklišta, može se zaključiti da je apsorpcija UV zračenja bila izraženija te da je time efekt umrežavanja smanjen.

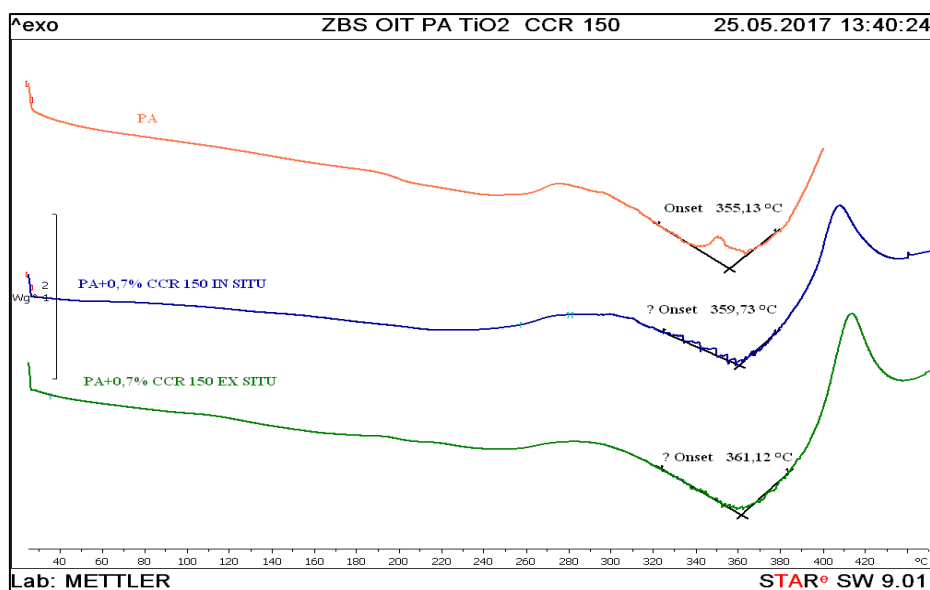
Oksidacijsko indukcijska temperatura određuje do koje temperature se uzorak može kontinuirano zagrijavati u kisiku prije nego dođe do oksidacijske razgradnje. Polimeri se dosta razlikuju u otpornosti prema oksidaciji, ovisno da li su zasićeni ili ne, s tim da su zasićeni otporniji prema oksidaciji. Oksidacijska razgradnja se manifestira estetski, kao gubitak sjaja, promjena obojenosti, površina postaje praškasta ili puca, što je popraćeno i gubitkom mehaničkih svojstava³³. Poželjno je za primjenu da su OIT premaza što većih vrijednosti. Na slikama 32.-34. i tablici 5. prikazane su OIT krivulje uzoraka **prije izlaganja UV zračenju.**



Slika 32. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripravljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom prije izlaganja UV zračenju



Slika 33. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripravljenih *ex situ* metodom prije izlaganja UV zračenju



Slika 34. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 prije izlaganja UV zračenju

Tablica 5. Vrijednosti OIT prije izlaganja UV zračenju

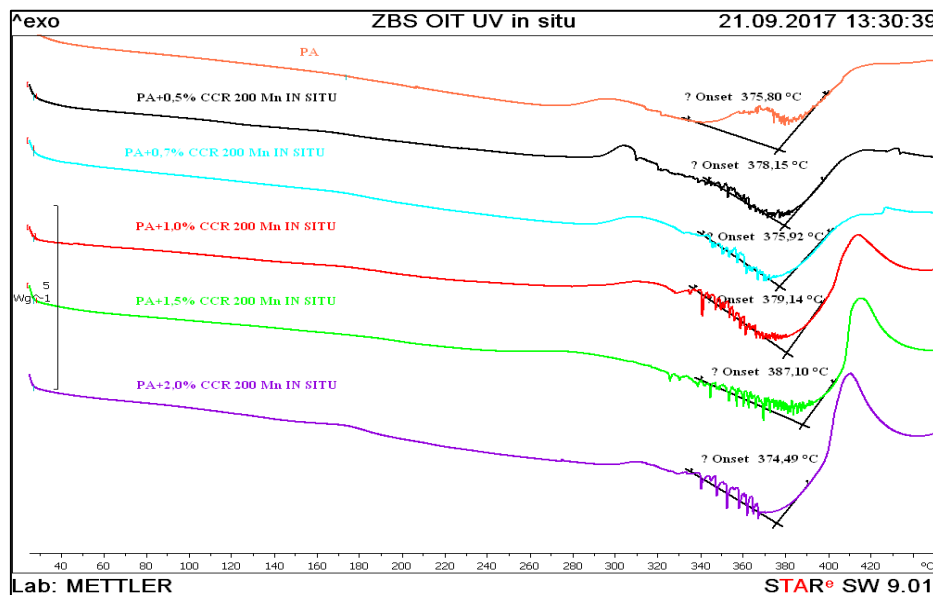
uzorci	OIT/ °C			
PAK	355,24			
	<i>in situ</i> CCR 200 Mn	<i>ex situ</i> CCR 200 Mn	<i>in situ</i> CCR 150	<i>ex situ</i> CCR 150
PAK/TiO ₂ 0,5%	364,45	372,01	-	-
PAK/TiO ₂ 0,7%	375,37	380,98	359,73	361,12
PAK/TiO ₂ 1,0%	367,07	381,73	-	-
PAK/TiO ₂ 1,5%	380,67	388,58	-	-
PAK/TiO ₂ 2,0%	370,92	381,39	-	-

Rezultati DSC analize pokazali su da svi sustavi s TiO₂ punilom bez obzira na način pripreve i obradu punila imaju veće vrijednosti OIT u odnosu na čistu PAK matricu, odnosno da dodatak TiO₂ u PAK matricu pomiče početak razgradnje na veće vrijednosti OIT temperatura. Usporedbom sustava koji sadrže punilo CCR 200 Mn (slika 32. i 33.) ovisno o

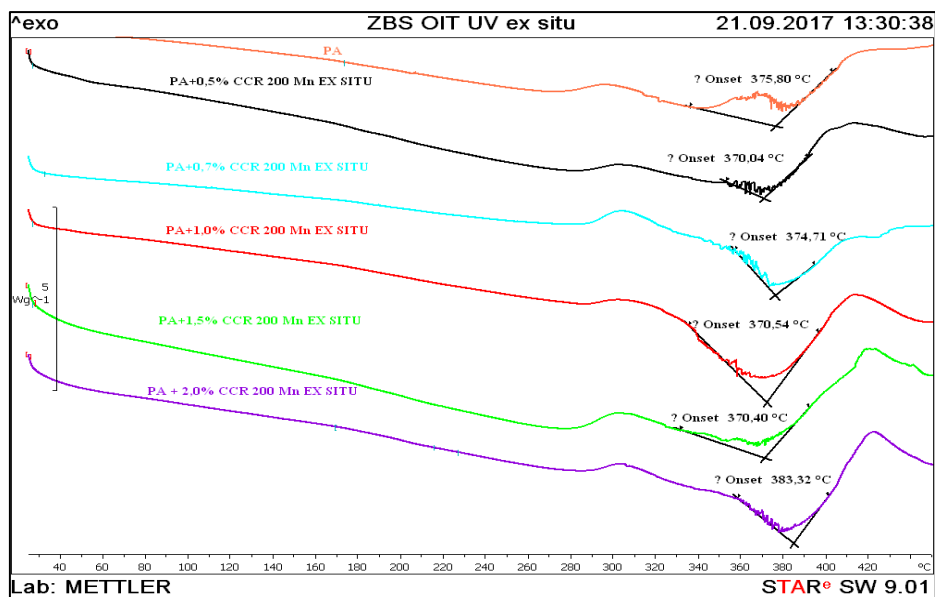
načinu pripreme nanokompozita, PAK/TiO₂ sustavi pripremljeni *ex situ* metodom ostvarili su veće vrijednosti OIT u odnosu na one pripremljene *in situ* metodom. Najveću OIT ostvario je uzorak s 1,5% punila pripremljen *ex situ* metodom koja je za 33 °C veća od OIT čiste PAK matrice. Zanimljivo je da su u oba načina pripreme najmanju vrijednost ostvarili uzorci s 0,5% punila, a najveću s 1,5% dodanog punila.

Uzorci s punilom CCR 150 (slika 34.) ostvarili su slične vrijednosti OIT neovisno o načinu pripreme. Ako se usporede sustavi s različitom vrstom titanijevog dioksida; CCR 150 i CCR 200 Mn vidljivo je da su OIT veće za 15-20 °C kod sustava s punilom CCR 200 Mn. Prisutnost nanopunila TiO₂ pomaknula je temperature oksidacijske razgradnje uzoraka prema većim vrijednostima što je i poželjno u primjeni. Prijašnja istraživanja toplinske stabilnost PMMA/TiO₂ kompozita pripremljenim *in situ* emulzijskom polimerizacijom pokazala su također pomak temperature početka razgradnje (ONSET) prema većim vrijednostima kod kompozitnih uzorka u usporedbi čistom PMMA matricom³⁴.

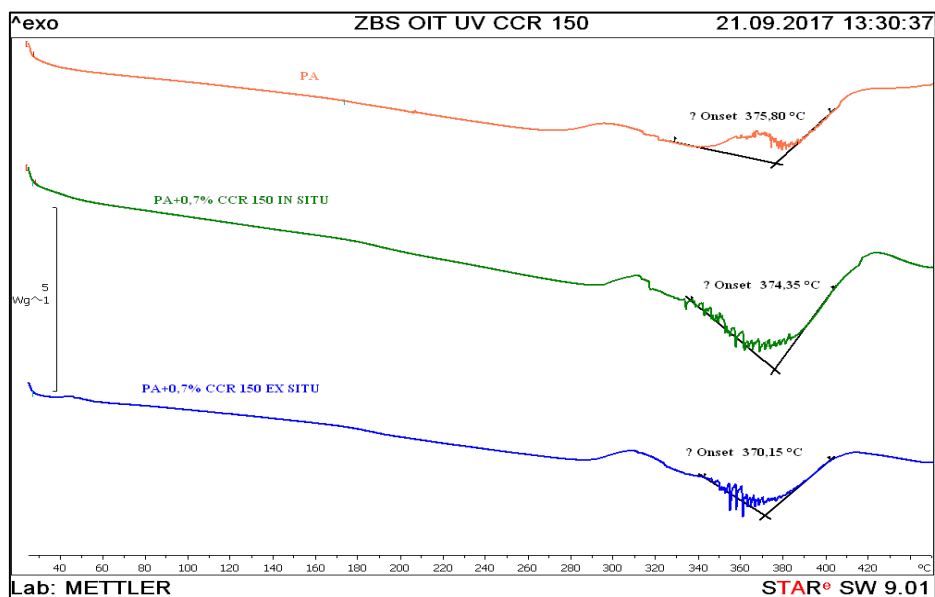
Na slikama 35.-37. i u tablici 6. prikazane su OIT vrijednosti PAK i PAK/TiO₂ filmova **nakon izlaganja UV zračenju**.



Slika 35. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom **nakon izlaganja UV zračenju**



Slika 36. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripravljenih *ex situ* metodom nakon izlaganja UV zračenju



Slika 37. OIT uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 nakon izlaganja UV zračenju

Tablica 6. Vrijednosti OIT nakon izlaganja UV zračenju

uzorci	OIT/ °C			
PAK	375,80			
	<i>in situ</i> CCR 200 Mn	<i>ex situ</i> CCR 200 Mn	<i>in situ</i> CCR 150	<i>ex situ</i> CCR 150
PAK/TiO ₂ 0,5%	378,15	370,04	-	-
PAK/TiO ₂ 0,7%	375,92	374,71	374,35	370,15
PAK/TiO ₂ 1,0%	379,14	370,54	-	-
PAK/TiO ₂ 1,5%	387,10	370,40	-	-
PAK/TiO ₂ 2,0%	374,49	383,32	-	-

Nakon izlaganja UV zračenju vrijednost OIT čiste poliakrilatne matrice povećana je za otprilike 20°C. Djelovanje UV zračenja odgodilo je fazu inicijacije, odnosno stvaranje polimernih radikala u materijalu, prema višim temperaturama. Poznata je primjena iniciranih razgradnji polimernih materijala kojima dolazi do njihovog umrežavanja te poboljšanja toplinske stabilnosti. Moguće je, s obzirom na rezultate OIT, da je izlaganjem UV zračenju došlo do umrežavanja čiste PAK matrice⁶.

Sustavi PAK/TiO₂ CCR 200 Mn pripremljeni *in situ* metodom (slika 35., Tablica 6.) imaju nakon UV zračenja slične ili više OIT vrijednosti od PAK matrice. Sustavi PAK/TiO₂ CCR 200 Mn pripremljeni *ex situ* metodom pokazuju i više i niže vrijednosti OIT od čiste PAK, ovisno o količini punila. Ako se usporede OIT vrijednosti PAK/TiO₂ sustava pripremljenih *in situ* metodom prije i nakon djelovanja zračenja vidljivo je da i kod tih sustava kao i kod PAK matrice dolazi do povećanja OIT nakon izlaganja UV zračenju. Za razliku od sustava pripremljenih *in situ* metodom, sustavi pripremljeni *ex situ* metodom (slika 36., tablica 6) ostvarili su niže OIT djelovanjem UV zračenja u usporedbi s njihovim vrijednostima prije djelovanja zračenja.

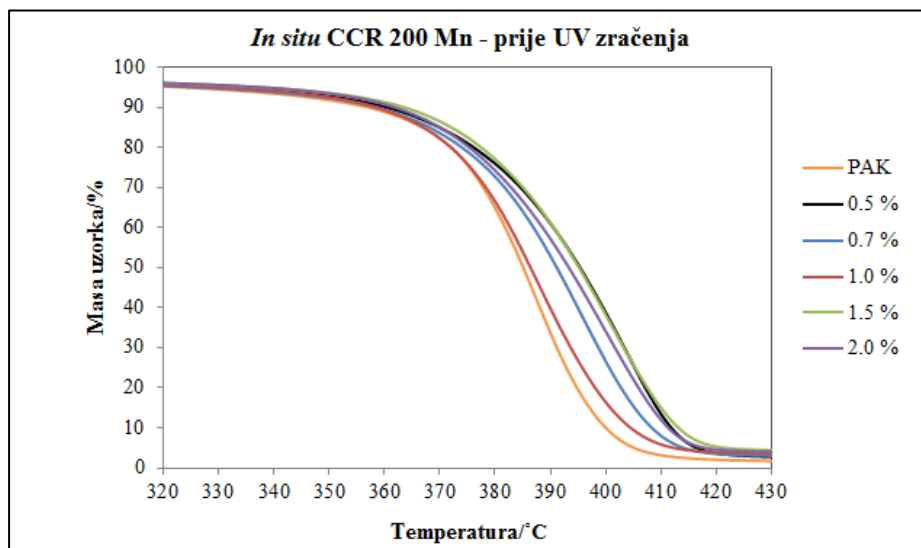
Kod PAK/TiO₂ sustava s punilom CCR 150 nakon UV zračenja dolazi do smanjenja OIT u odnosu na PAK nakon zračenja. Ako se usporede sustavi PAK/TiO₂ s CCR 150 prije i nakon zračenja vidljivo je da je nakon UV zračenja došlo do povećanja OIT.

UV zračenje je najodgovornije za pokretanje fotokemijske razgradnje premaza i stvaranje slobodnih radikala tijekom izlaganja vanjskim okolišnim uvjetima. Stupanj razgradnje ovisi o jačini i prirodi UV zračenja (UVA i UVB zračenje), sastavu veziva, te o međudjelovanju veziva i drugih spojeva u premazu. Treba napomenuti da, ako neki polimer u premazu nije osjetljiv na UV zračenje, on može biti osjetljiv na slobodne radikale nastale djelovanjem UV zračenja na druge komponente premaza⁴.

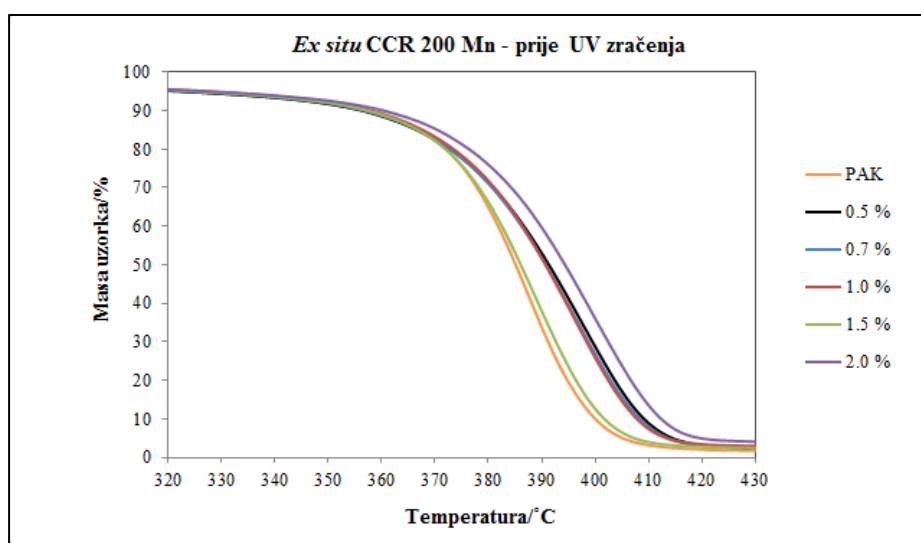
Kako je ranije navedeno izlaganjem polimernih materijala UV zračenju može doći do umrežavanja polimera, ali i stvaranja slobodnih polimernih radikala^{4,30,31}. Polimeri su uglavnom organskog porijekla te su stoga podložni razgradnji pod djelovanjem kisika, tzv. oksidacijskoj razgradnji. Izravan napad kisika na C-H i C-C veze u makromolekulama polimera nije moguć pri blagim uvjetima, ali ako zbog primjerice djelovanja topline ili ultraljubičastog zračenja (svjetlosti) dođe do stvaranja polimernih radikala, R*, reakcija oksidacije postaje moguća³³. Čista PAK matrica i PAK/TiO₂ CCR 200 Mn sustavi pripremljeni *in situ* metodom, kao i sustavi s punilom CCR 150 pokazali su povećanje OIT nakon izlaganja UV zračenju koja mogu biti pripisana učinku umrežavanja djelovanjem zračenja. Sustavi s punilom CCR 200 Mn pripremljeni *ex situ* metodom imaju OIT vrijednosti niže od vrijednosti prije izlaganja što može biti posljedica većeg broja prisutnih polimernih radikala u uzorcima zbog nedovoljne apsorpcije zračenja.

4.1.2. Rezultati termogravimetrijske analize

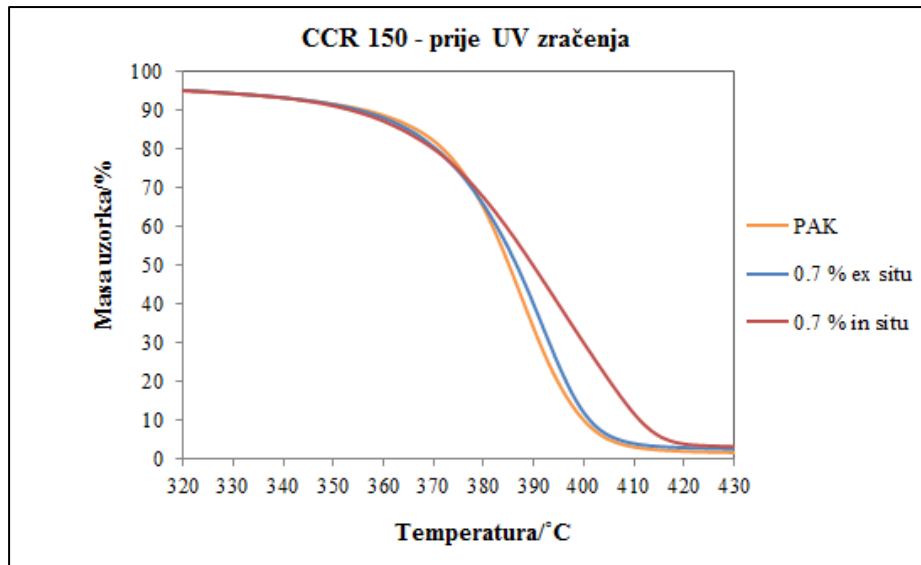
Toplinska stabilnost materijala određivana je i termogravimetrijskom analizom. Termogravimetrijska analiza omogućuje uvid u promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Ispitivana je promjena mase uzoraka u ovisnosti o temperaturi u struji dušika (neoksidativna razgradnja). Toplinska stabilnost materijala govori na kojoj temperaturi počinje razgradnja uzorka te kojom brzinom se uzorak razgrađuje pod utjecajem povišene temperature, što je važno za samu primjenu materijala. Na slikama 38.-42. te u tablici 7. prikazani su rezultati termogravimetrijske analize uzoraka **prije izlaganja UV zračenju**.



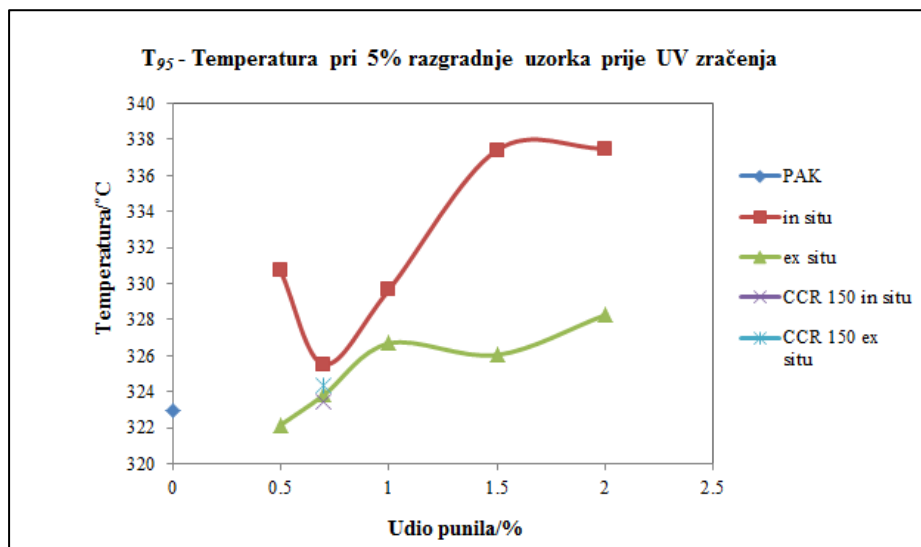
Slika 38. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom **prije izlaganja UV zračenju**



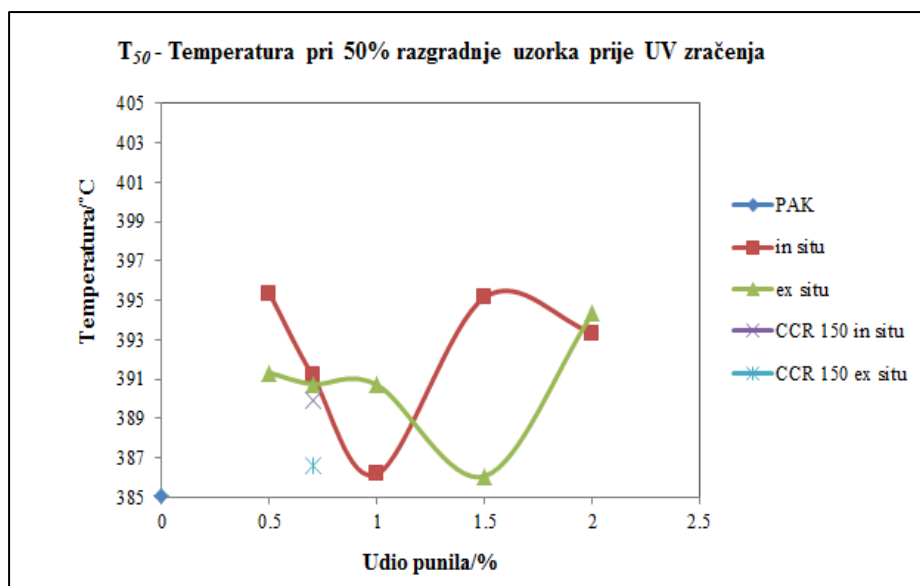
Slika 39. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *ex situ* metodom **prije izlaganja UV zračenju**



Slika 40. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 prije izlaganja UV zračenju



Slika 41. Usporedba temperatura pri 5 % razgradnje svih uzoraka prije izlaganja UV zračenju



Slika 42. Usporedba temperatura pri 50 % razgradnje svih uzoraka prije izlaganja UV zračenju

Tablica 7. Rezultati TGA analize svih uzoraka PAK/TiO₂ prije izlaganja UV zračenju

uzorci	Temperatura pri % mase						
	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
PA	322,96	356,95	377,87	385,10	391,19	400,03	1,072
<i>in situ</i>	Temperatura pri % mase						
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,5%	330,71	360,35	384,59	395,35	403,38	411,87	2,327
0,7%	325,53	358,42	381,72	391,17	398,70	408,35	2,507
1,0%	329,66	358,18	378,11	386,18	393,45	404,31	2,885
1,5%	337,41	363,5	385,04	395,17	403,28	413,18	3,782
2,0%	337,50	361,76	382,89	393,34	401,69	411,33	3,647
<i>ex situ</i>	Temperatura pri % mase						
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,5%	322,16	356,37	380,97	391,32	399,51	409,15	1,989
0,7%	323,83	356,86	380,71	390,75	398,73	408,41	2,018
1,0%	326,69	358,15	381,12	390,7	398,39	407,83	2,497
1,5%	326,05	357,35	378,25	386,07	392,66	401,72	1,828
2,0%	328,26	360,44	384,30	394,35	402,44	412,37	3,370
CCR 150	Temperatura pri % mase						
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,7% <i>ex situ</i>	324,35	355,7	377,67	386,62	393,13	401,26	1,977
0,7% <i>in situ</i>	323,45	353,99	378,41	389,91	400,01	411,25	2,819

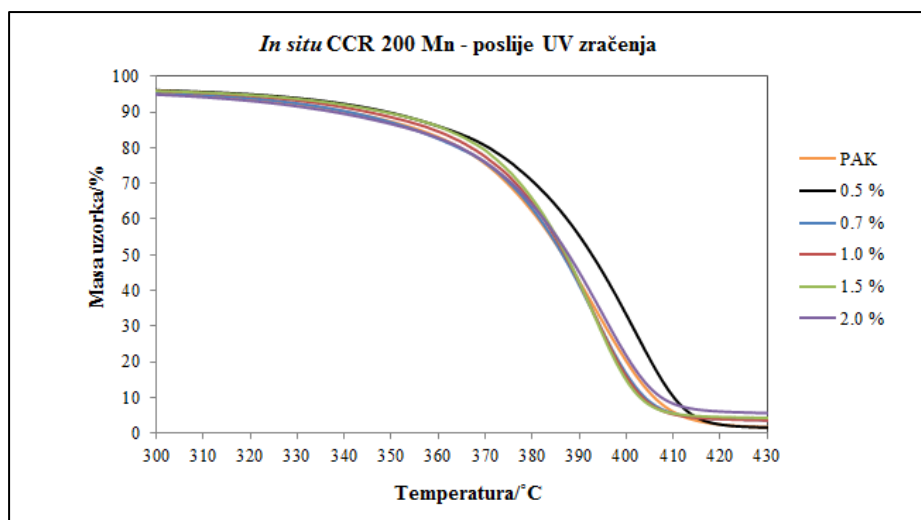
Prije djelovanja UV zračenja, PAK/TiO₂ sustavi s punilom CCR 200 Mn pokazuju poboljšanje toplinske stabilnosti u odnosu na čistu PAK matricu. Sustavi pripremljeni *in situ* metodom ostvaruju veće pomake prema višim temperaturama razgradnje od sustava pripremljenih *ex situ* metodom (slike 38. i 39.). *In situ* metodom postiže se bolja disperzija nanopunila što omogućuje punilu da ravnomjerno djeluje u masi uzorka i usporava njegovu razgradnju smanjenjem propusnosti plinova. Najveći pomak T₉₅ prema višim temperaturama razgradnje ostvaruju uzorci pripremljeni *in situ* metodom s 1,5 i 2,0% punila i to za 14,45 i 14,54 °C (slika 41.). Za nanokompozite pripremljene *ex situ* metodom dodatak TiO₂ punila u cijelom rasponu koncentracija kontinuirano povećava T₉₅.

Pri 50% razgradnje (slika 42.), kod svih uzoraka vidljivo je povećanje T₅₀ dodatkom TiO₂ punila neovisno o načinu pripreme. Dodatak punila i način pripreme nanokompozita nemaju pravilan utjecaj na T₅₀.

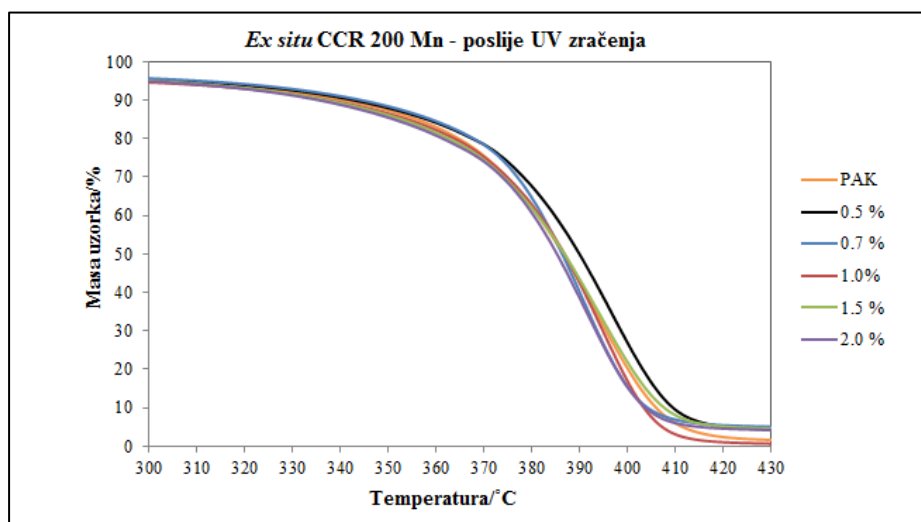
Na slici 41. i iz tablice 7. vidljivo je da dodatak punila CCR 150 neovisno o načinu pripreme na početku procesa toplinske razgradnje nema značajnijeg utjecaja na toplinsku stabilnost PAK matrice. Pri gotovo svim stupnjevima razgradnje uzorak (tablica 7.) PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 pripremljen *ex situ* metodom ima gotovo istu toplinsku stabilnost kao i čista PAK matrica. Kod razgradnje uzorka $\geq 50\%$ (slika 42.) bolju toplinsku stabilnost pokazuje uzorak pripremljen *in situ* metodom. Ako se usporede sustavi s 0,7 % dvije vrste punila CCR 150 i CCR 200 Mn vidljivo je da uzorci s punilom CCR 200 Mn pokazuju bolju toplinsku stabilnost.

Usporedbom DSC (OIT) i TGA rezultata prije izlaganja UV zračenju može se zaključiti da dodatak TiO₂ punila CCR 200 Mn i CCR 150 poboljšava toplinsku stabilnost PAK matrice kod oba načina pripreme nanokompozita i u cijelom rasponu koncentracija punila.

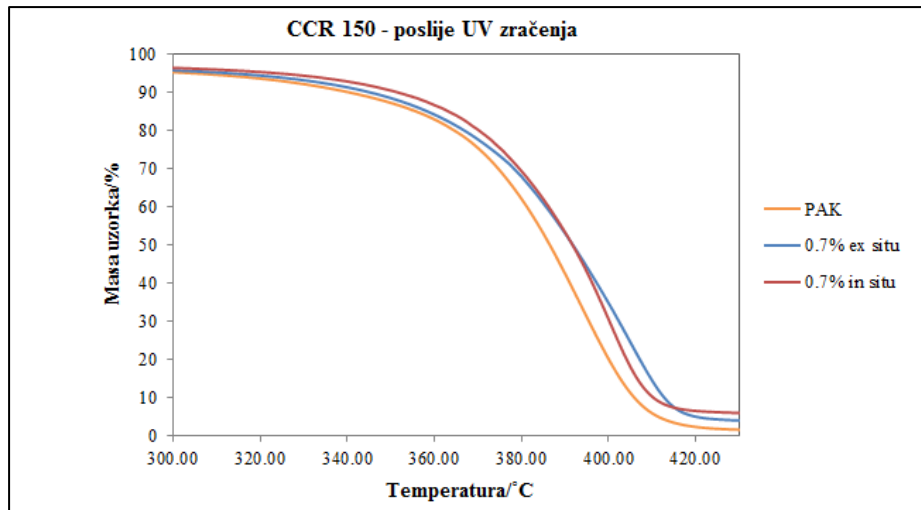
Na slikama 43.-47. te u tablici 8. prikazani su rezultati termogravimetrijske analize uzoraka **nakon izlaganja UV zračenju.**



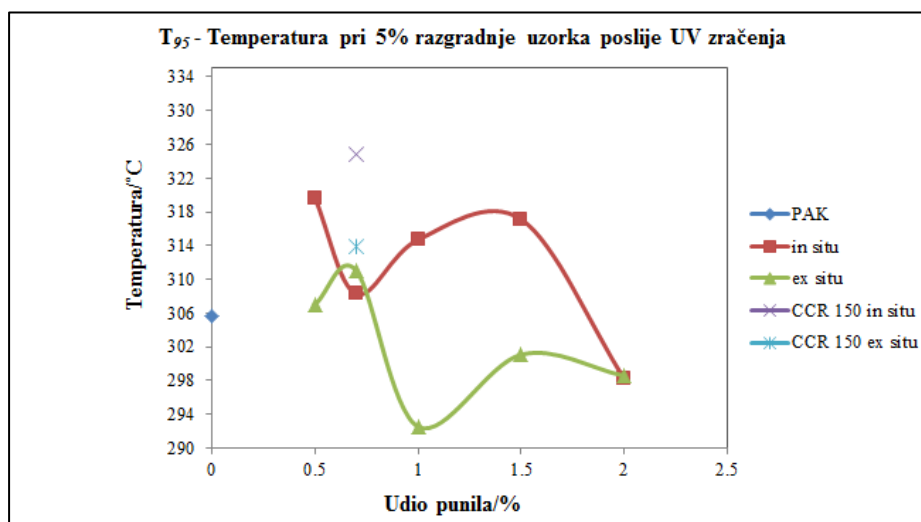
Slika 43. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom **nakon izlaganja UV zračenju**



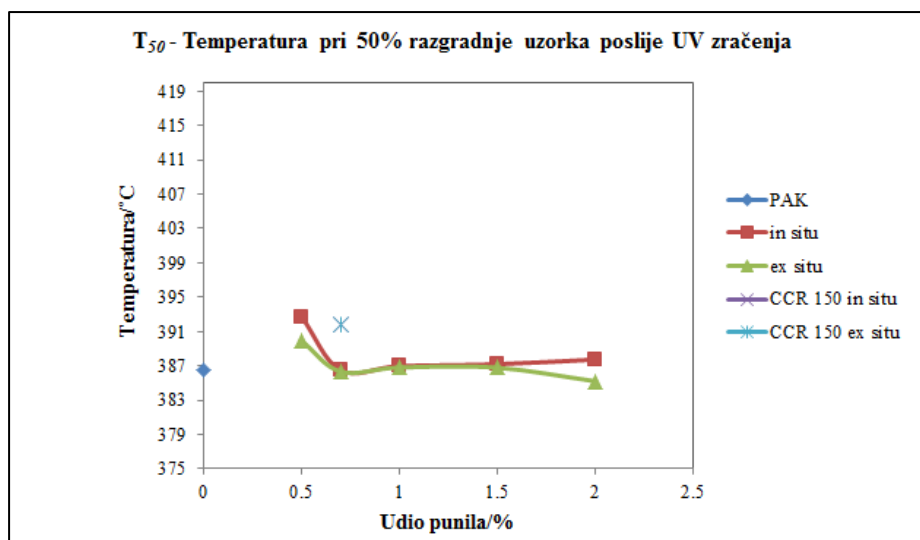
Slika 44. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 200 Mn pripremljenih *ex situ* metodom **nakon izlaganja UV zračenju**



Slika 45. Termogravimetrijske krivulje uzoraka PAK/TiO₂ s punilom CCR 150 nakon izlaganja UV zračenju



Slika 46. Usporedba temperatura pri 5 % razgradnje svih uzoraka nakon izlaganja UV zračenju



Slika 47. Usporedba temperatura pri 50 % razgradnje svih uzoraka nakon izlaganja UV zračenju

Tablica 8. Rezultati termogravimetrijske analize svih uzoraka PAK/TiO₂ nakon izlaganja UV zračenju

Temperatura pri % mase							
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
PAK	305,57	340,73	374,71	386,55	395,53	405,99	1,022
in situ							
Temperatura pri % mase							
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,5%	319,60	349,24	380,57	392,72	401,31	410,17	0,976
0,7%	308,28	341,03	375,26	386,48	394,44	404,01	3,083
1,0%	314,71	345,15	376,54	386,98	394,38	403,49	2,939
1,5%	317,11	348,63	377,42	387,21	394,20	402,96	3,686
2,0%	298,19	337,88	375,71	387,74	396,40	407,52	4,811
ex situ							
Temperatura pri % mase							
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,5%	307,04,	342,78	378,23	389,93	398,65	409,52	3,739
0,7%	311,03	344,41	376,96	386,33	393,63	404,23	4,370
1,0%	292,54	337,71	374,82	386,82	394,85	403,33	/
1,5%	301,09	337,03	374,08	386,80	396,13	407,69	3,966
2,0%	298,57	335,50	373,78	385,23	393,37	403,76	3,487
CCR 150							
Temperatura pri % mase							
uzorci	95%	90%	70%	50%	30%	10%	Ostatak % pri 480 °C
0,7% ex situ	313,93	345,48	378,35	391,85	402,41	412,86	3,259
0,7% in situ	324,76	351,78	379,58	391,77	400,23	410,38	5,188

Nakon izlaganja UV zračenju toplinska stabilnost PAK matrice pomiče se na niže temperature u odnosu na iste temperature prije provedbe tretmana zračenja. Sustavi PAK/TiO₂ CCR 200 Mn (slika 43.) pripremljeni *in situ* metodom nakon UV zračenja, pokazuju bolju toplinsku stabilnost na početku razgradnje (do 10%) od čiste PAK matrice. Sustavi PAK/TiO₂ CCR 200 Mn (slika 43.) pripremljeni *ex situ* metodom pokazuju ovisno o udjelu punila povećanje ili smanjenje toplinske stabilnosti na početku razgradnje (do 10%). Kod koncentracije punila od 2% kod PAK/TiO₂ *in* i *ex situ* na početku razgradnje temperature su niže u odnosu na PAK matricu što može biti posljedica aglomeracije većih količina punila čime dolazi do lakše propusnosti plinova. Nakon 10% razgradnje uzorka, TG krivulje su kod svih PAK/TiO₂ sustava neovisno o načinu pripreme gotovo identične krivulji čiste PAK matrice, izuzev sustava s 0,5% punila. U oba načina pripreme sustavi s 0,5% punila tijekom cijelog razgradnog procesa pomiču temperature razgradnje u usporedbi s čistom PAK matricom, što je izraženije kod sustava pripremljenog *in situ* metodom.

Ako se usporede TGA rezultati PAK/TiO₂ sustava s punilom CCR 200 Mn prije i nakon provedenog UV zračenja vidljivo je da su temperature na početku razgradnje nakon UV zračenja niže za oko 10°C, a kod PAK matrice ta je razlika 18°C.

Sustavi s punilom CCR 150 koje je površinski obrađeno sa Fe₂O₃ i Al₂O₃ (slika 45.), nakon izlaganja UV zračenju pokazuju veću toplinsku stabilnost od čiste PAK matrice tijekom cijelog razgradnog procesa. Značajno povećanje temperatura na početku toplinske razgradnje vidljivo je kod PAK/TiO₂ sustava pripremljenog *in situ* metodom. Sustav PAK/TiO₂ CCR 150 pripremljen *in situ* metodom pomaknuo je T₉₅ za 19,19 °C u odnosu na čisti PAK, što je ujedno i najveća vrijednost postignuta kod uzoraka nakon izlaganja UV zračenju. Ako se usporede temperature razgradnje za sustav PAK/TiO₂ CCR 150 pripremljen *in situ* metodom prije i nakon zračenja, vidljivo je da su temperature razgradnje vrlo slične neovisno o provedenom tretmanu zračenja. Iz rezultata TGA analize prije i nakon zračenja jedino (u odnosu na sve pripremljene sustave) na sustav PAK/TiO₂ CCR 150 pripremljen *in situ* metodom UV zračenje ne djeluje na smanjenje toplinske stabilnosti.

S obzirom na rezultate DSC (OIT) i TGA analize, prije izlaganja UV zračenju uzorci s punilom bez obzira na način pripreme te obradu punila, pokazuju veće vrijednosti OIT i bolju toplinsku stabilnost u odnosu na čistu PAK matricu. Nakon izlaganja UV zračenju, sustavi

PAK/TiO₂ pripravljeni *ex situ* metodom, kao i oni s punilom CCR 150, imaju niže vrijednosti OIT od čiste PAK matrice, ali bolju ili istu toplinsku stabilnost kao PAK matrica. Niže vrijednosti OIT uzoraka s punilom od PAK matrice, mogu biti objašnjene manjim umreženjem zbog apsorpcije UV zračenja, dok poboljšana toplinska stabilnost može biti posljedica smanjene propusnosti plinova uslijed prisutnosti punila u uzorcima.

Istraživanja utjecaja nanopunila na toplinsku stabilnost usmjerena su uglavnom na sustave sa slojevitim nanopunilima. Međutim, ugljikove nanocjevčice i istoosna nanopunila metala i metalnih oksida mogu također poboljšati toplinsku stabilnost. Općenito, najveći doprinos povećanju toplinske stabilnosti ostvaruje se dodatkom slojevitih nanopunila. Dosadašnje spoznaje koje objašnjavaju povećanje toplinske stabilnosti, pripisuju se sniženju propusnosti plinova. Slojevi punila djeluju kao izolatori i sprječavaju prolaz hlapljivih komponenti koje nastaju razgradnjom polimera³.

4.1.3. Rezultati toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti

Toplinska vodljivost je svojstvo materijala da provodi toplinu. Toplinska vodljivost, λ , definira se kao količina topline koja u jedinici vremena prođe kroz sloj materijala površine presjeka 1 m² i debljine 1 m okomito na njegovu površinu pri razlici temperature 1 K. Materijali s malom vrijednošću λ zovu se toplinski izolatori, a oni s velikom vrijednošću toplinske vodljivosti nazivaju se vodiči topline³⁵. Toplinska difuzivnost je mjera prijenosa topline s jedne strane materijala na drugu. To je omjer sposobnosti toplinske izolacije i sposobnosti očuvanja topline³⁵. U tablici 9. navedeni su rezultati analize toplinske vodljivosti svih uzoraka prije UV zračenja.

Tablica 9. Vrijednosti toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti
PAK/TiO₂ sustava **prije izlaganja UV zračenju**

PRIJE UV	Toplinska vodljivost [W/mK]	Toplinska difuzivnost [mm ² /s]
uzorci		
PA	0,2744	0,1279
in situ		
0,5%	0,2767	0,1115
0,7%	0,2689	0,1190
1,0%	0,2728	0,1108
1,5%	0,2688	0,1286
2,0%	0,2664	0,1348
ex situ		
0,5%	0,2703	0,1114
0,7%	0,2725	0,1238
1,0%	0,2769	0,1192
1,5%	0,2715	0,1251
2,0%	0,2678	0,1366
CCR 150		
0,7 % <i>ex situ</i>	0,2760	0,1154
0,7% <i>in situ</i>	0,2615	0,1435

Rezultati analize uzoraka prije UV zračenja nisu ukazali na značajnu promjenu toplinske vodljivosti, kao ni difuzivnosti kompozita (tablica 9.).

S obzirom na veliki broj mjerenja koje je istraživanje uključivalo, kao i krtost uzoraka nakon UV zračenja, samo je određenim uzorcima izmjerena toplinska vodljivost i difuzivnost. Ostali uzorci filmova nisu imali potrebnu površinu koju zahtijeva mjerenje (tablica 10.).

Tablica 10. Vrijednosti toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti
PAK/TiO₂ sustava **nakon izlaganja UV zračenju**

POSLIJE UV	Toplinska vodljivost [W/mK]	Toplinska difuzivnost [mm ² /s]
uzorci		
PA	0,2856	0,1113
in situ		
0,5%	/	/
0,7%	/	/
1,0%	/	/
1,5%	/	/
2,0%	/	/
ex situ		
0,5%	/	/
0,7%	0,2897	0,1238
1,0%	/	/
1,5%	0,2834	0,1139
2,0%	/	/
CCR 150		
0,7% <i>ex situ</i>	0,2894	0,1274
0,7% <i>in situ</i>	/	/

Nakon izlaganja UV zračenju toplinska vodljivost svih ispitivanih uzoraka povećala se za otprilike 0,01 W/mK u odnosu na njihovu vrijednost toplinske vodljivosti prije UV zračenja. Sustavi CCR 200 Mn i CCR 150 pripremljeni *ex situ* metodom s 0,7% punila ostvarili su slične vrijednosti toplinske vodljivosti koje su za otprilike 0,004 W/mK veće od toplinske vodljivosti čiste PAK matrice.

S obzirom na rezultate toplinske vodljivosti i difuzivnosti uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju, može se zaključiti da je količina punila u uzorcima bila nedovoljna da bi pokazala značajniji utjecaj.

Toplinska vodljivost, λ , može se promatrati kao difuzija fonona u pravcu temperaturnog gradijenta. U svom kretanju fononi se sudaraju s defektima, nečistoćama i drugim fononima te granicama zrna, što sve ograničava njihovo kretanje. U skladu s tim nanostrukture s visokom gustoćom granica zrna imat će manju toplinsku vodljivost u odnosu na makromaterijal³. Prijašnja istraživanja bavila su se utjecajem punila na toplinsku vodljivost u različitim vrstama polimernih materijala³⁶. Rezultati su pokazali najveću učinkovitost kod

punila na osnovi ugljika, pogotovo ugljikovih nanocjevčica koje su korištene kao punila u poli(dimetil-siloksan)-u (PDMS). Toplinska vodljivost PDMS-a na sobnoj temperaturi iznosi 0,25 W/mK, dok je toplinska vodljivost kompozita iznosila 7,5 W/mK.

5. Zaključci

- ✓ **Prije izlaganja UV zračenju** gotovo svi sustavi imaju staklišta slično staklištu čiste poliakrilatne matrice. Može se pretpostaviti da je taj rezultat posljedica male količine nanopunila TiO_2 i velike fleksibilnosti poliakrilatne matrice uzrokovane butilakrilatom ili zbog slabih interakcija između matrice i punila.
- ✓ **Nakon izlaganja UV zračenju** dolazi do porasta vrijednosti staklišta čiste PAK matrice i svih pripremljenih PAK/ TiO_2 . Ako se usporede T_g vrijednosti PAK/ TiO_2 filmova *in situ* i *ex situ* vidljivo je da kod filmova pripremljenih *ex situ* metodom dolazi do većeg povećanja staklišta u odnosu na filmove pripremljene *in situ* metodom, što se može pripisati smanjenom stupnju umreženja *in situ* pripremljenih sustava zbog bolje apsorpcije UV zračenja.
- ✓ Rezultati DSC analize **prije izlaganja UV zračenju** pokazali su da svi sustavi s TiO_2 punilom bez obzira na način pripreme i obradu punila imaju veće OIT vrijednosti u odnosu na čistu PAK matricu. Sustavi PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn pripremljeni *ex situ* metodom ostvarili su veće vrijednosti OIT od sustava pripremljenih *in situ* metodom. Sustavi s obrađenom površinom punila, CCR 150, ostvarili su niže vrijednosti OIT u odnosu na sustave s punilom CCR 200 Mn pri koncentraciji 0,7 % punila.
- ✓ **Nakon izlaganja UV zračenju** sustavi PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn pripremljeni *in situ* metodom imaju slične ili više OIT vrijednosti nakon UV zračenja od PAK matrice. Sustavi PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn pripremljeni *ex situ* metodom pokazuju i više i niže vrijednosti OIT od čiste PAK, ovisno o količini punila. UV zračenjem dolazi do povećanja vrijednosti OIT čiste PAK matrice i uzoraka PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* metodom u odnosu na OIT prije zračenja. Kod PAK/ TiO_2 CCR 200 Mn uzoraka pripremljenih *ex situ* metodom dolazi do sniženja OIT. Povećanje OIT može biti pripisano učinku umrežavanja materijala, dok sniženje kod sustava pripremljenih *ex situ* metodom može biti posljedica većeg broja prisutnih polimernih radikala u uzorcima zbog nedovoljne apsorpcije zračenja.

- ✓ Iz rezultata TGA analize **prije djelovanja UV zračenja**, sustavi s punilom CCR 200 Mn pokazuju poboljšanje toplinske stabilnosti u odnosu na čistu PAK matricu. Sustavi pripremljeni *in situ* metodom ostvaruju veće pomake prema višim temperaturama razgradnje od sustava pripremljenih *ex situ* metodom što može biti posljedica bolje dispergiranosti nanopunila koje usporava razgradnju smanjenjem propusnosti plinova. Dodatak punila CCR 150 neovisno o načinu pripreme nema znatnijeg utjecaja na početak toplinske razgradnje PAK matrice.

- ✓ **Nakon izlaganja UV zračenju**, čista PAK matrica pokazuje nižu toplinsku stabilnost. Sustavi PAK/TiO₂ CCR 200 Mn pripremljeni *in situ* metodom, pokazuju bolju toplinsku stabilnost na početku razgradnje (do 10%) od čiste PAK matrice, dok sustavi pripremljeni *ex situ* metodom imaju veću ili manju toplinsku stabilnost, ovisno o količini dodanog nanopunila. Nakon 10% razgradnje uzorka, TG krivulje su kod svih PAK/TiO₂ sustava neovisno o načinu pripreme gotovo identične krivulji čiste PAK matrice, izuzev sustava s 0,5% punila. Sustavi s punilom CCR 150 nakon izlaganja UV zračenju pokazuju veću toplinsku stabilnost od čiste PAK matrice tijekom cijelog razgradnog procesa.

- ✓ Dodatak nanopunila nije pokazao značajan utjecaj na toplinsku vodljivost i difuzivnost što može biti posljedica nedovoljne količine dodanog nanopunila.

6. Literatura

1. N. Donald, G. Robert, Chain Polymerization Part II, Comprehensive Polymer Science and Supplements **4**, (1989)
2. V. Shastry, Identification Of The Nucleation Locus In Emulsion Polymerization Processes, Doctoral thesis, University of South Florida, Tampa, 2004.
3. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017.
4. J. Miklečić, Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Zagreb, 2013.
5. X. Sheng, D. Xie, C. Wang, X. Zhang, L. Zhong, Synthesis and characterization of core/shell titanium dioxide nanoparticle/polyacrylate nanocomposite colloidal microspheres, Colloid Polym Sci **294** (2016), 463–469
6. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
7. F. Yilmaz, Polymer science, InTech, 2013.
8. M.A.Winnik, Latex film formation, Journal of Colloid and Interface Science **2** (1997), 192-199
9. V.I. Eliseeva, S.S. Ivanchev, S.I. Kuchanov, A.V. Lebedev, Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Plenum Publishing Corporation, New York 1981.
10. H. Mollet, A. Grubenmann, Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms, WILEY-VCH, 2001.
11. J. H. Schulman, E. G. Cockbain, Molecular interactions in oil/water interfaces, Trans. Faraday Soc. **35** (1940), 661.
12. J. Stauff, Kolloidchemie, Springer Verlag, Berlin, 1960.
13. N.Mandzy, E.Grulke, T.Druffel, Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions, Powder Technology **160** (2005), 121 – 126.
14. <http://www.pcimag.com/articles/97667-cost-saving-renewable-dispersant-technology>, pristupljeno 20. 9. 2017.
15. J.Jiang, G.Oberdorster, P.Biswas, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, Journal of Nanoparticle Research, **11** (2009) 77–89.
16. Z. Allouni, M.R. Cimpan, P.J. Hol, T. Skodvin, N.R. Gjerdet, Agglomeration and sedimentation of TiO₂ nanoparticles in cell culture medium, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **68** (2009) 83–87.

17. Z. Buhin, Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-metilmetakrilat)]/silika nanosustava, Doktorski rad, Zagreb, 2013.
18. E. Borgueat-Lami, Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, Wien, 2007.
19. E. Bourget-Lami, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids, American Scientific Publishers, Santa Clarita, 2004. str. 305-332.
20. N.S. Allen, M. Edge, A.Ortega, G.Sandoval, C. M.Liau, J. Verran, J.Stratton, R. B. McIntyre, Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles, *Polymer Degradation and Stability* **85** (2004), 927-946.
21. http://ej.iop.org/images/0953-8984/24/19/195503/Full/cm418730f1_online.jpg, pristupljeno 20. 5. 2017.
22. http://www.czech-in.org/enf2009/ppt/C3_Venturiny_Y.pdf, pristupljeno 20. 5. 2017.
23. S. M. Fufa, B. P. Jelle, P. J. Hovde, P. M. Rorvik, Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance, *Progress in Organic Coatings*, **75** (1-2) (2012) 72-78.
24. S. Vyazovkin i sur., Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of a Polystyrene-Clay Nanocomposite, *Macromol Rapid Commun*, **25** (2004), 498.
25. T. Rodinger, Toplinsko-mehanička analiza utjecaja nanočestica TiO₂ na otpornost i stabilnost nanokompozita na bazi poliestera, Diplomski rad, Zagreb, 2015.
26. A. Paić, Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Split, 2010.
27. HRN EN ISO 11357-6:2013 Plastika – Diferencijalna pretražna kalorimetrija – 6. dio: Određivanje indukcijskoga vremena oksidacije (izotermna OIT) i indukcijske temperature oksidacije (dinamička OIT)
28. T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
29. Y. S. Lipatov, Polymer Reinforcement, Chem. Tec. Publishing, Ontario (1995).
30. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin, Photostabilisation of the „wood-clearcoatings“ systems with UV absorbers: correlation with their effect on the glass transition temperature, *Journal of Physics: Conference Series* **40** (2006), 118-123.

31. L-P. Sung, S. Vicini, D.L. Ho, L. Hedhli, C. Olmstead, K.A.Wood, Effect of microstructure of fluorinated acrylic coatings on UV degradation testing, *Polymer* **45**(19) (2004.), 6639-6646.
32. D.R. Bauer, D.F. Mielewski, J.L. Gerlock, Photooxidation kinetics in crosslinked polymer coatings, *Polymer Degradation and Stability* **38**(1) (1992.), 57-67.
33. M. Erceg, *Struktura i svojstva polimera - laboratorijski priručnik za vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
34. M. Yang, Y. Dan, Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles, *Colloid Polym Sci* **284** (2005.), 243–250.
35. M. Jaković, I. Slaviček, *Analiza toplinskih svojstava građevinskih materijala primjenom metode vrućeg diska*, 2010. Rad za rektorovu nagradu.
https://apps.unizg.hr/rektorova/upload_2010/maja%20jakovic,%20ivana%20slavicek.pdf
pristupljeno 20. 8. 2017.
36. I-L. Ngo, S. Jeon, C. Byon, Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **98** (2016.), 219–226.

CURRICULUM VITAE

OSOBNI PODACI

Ime i prezime:

Maja Beloša

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

RADNO ISKUSTVO

06/2017 - DANAS

SHIMADZU d.o.o., Odjel Analitike

02/2017 – 06/2017

PLIVA HRVATSKA d.o.o., Kontrola kvalitete / TAPI

06/2016 – 12/2016

PLIVA HRVATSKA d.o.o., Proizvodnja - oprema

OBRAZOVANJE

2010. – 2017.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;

smjer: Kemijsko inženjerstvo

2005. – 2009.

II. Gimnazija, Zagreb (opća gimnazija)

1997. – 2005.

OŠ „Bogumil Toni“, Samobor

STRANI JEZICI

Engleski jezik: aktivno poznavanje u govoru i pismu

Njemački jezik: pasivno poznavanje u govoru i pismu