

Reološka svojstva polimernih kompozita

Moržan, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:694943>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Moržan

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matej Moržan

REOLOŠKA SVOJSTVA POLIMERNIH KOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2018.

ZAHVALA

Zahvaljujem prof. dr. sc. Mireli Leskovic na izvrsnom mentorstvu i stručnim savjetima kojima je oblikovala ideju i uvelike mi pomogla pri izradi ovog završnog rada. Također veliko hvala dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić neposrednoj voditeljici na velikoj pomoći i strpljenju te izdvojenom vremenu za moje upite tijekom izvođenja i pisanja rada.

Posebnu zahvalu posvetio bih svojoj obitelji bez čijeg odricanja i velike podrške ne bih dospio ovoliko daleko.

SAŽETAK

Polimerni kompoziti danas predstavljaju skupinu materijala koji pronalaze vrlo široku primjenu. Njihov razvoj i neka buduća primjena nisu mogući bez karakterizacije. Između ostalih, reološke karakteristike materijala predstavljaju glavne čimbenike za njegovu buduću specifičnu primjenu. U ovom radu ispitivana su reološka svojstva polivinil acetatne disperzije, uz dodatak različitih masenih udjela ($\varphi = 1, 3$ i 5%) punila. Korišteno je sintetsko nanopunilo pirogena silika obrađene i neobrađene površine, a viskoznost PVAc disperzije te kompozitnih sustava PVAc/nano-SiO₂ određivana su na reometru RheolabQC. Rezultati su pokazali da dodatak punila povećava viskoznost PVAc disperzije te da viskoznost ovisi o koncentraciji i obradi površine punila. Reološko ponašanje polimernih kompozita u ovisnosti o temperaturi u skladu je s dosadašnjim saznanjima; povišenjem temperature dolazi do smanjenja viskoznosti.

Ključne riječi: PVAc, disperzija, kompozit, pirogena silika, reološka svojstva

ABSTRACT

Today, polymer composites represent a group of widely used materials. Their development and future usage are not possible without characterization. Among other properties, rheological properties of the material are the main factors for its future specific application. In this paper, rheological properties of polyvinyl acetate dispersion with the addition of different weight ratio ($\varphi = 1, 3$ and 5%) of fillers were studied. Synthetic pyrogenic silica without and with surface modification nanofillers were used. Viscosity of PVAc dispersion and PVAc/nano-SiO₂ composite systems were measured on the rheometer RheolabQC. The results showed that the addition of the filler increases viscosity of the PVAc dispersion and that viscosity depends upon the concentration and surface modification of the filler. The influence of the temperature on the rheological behavior of polymer composites is in accordance with the present knowledge. So, a rise of temperature causes viscosity decreases.

Key words: PVAc, dispersion, composite, pyrogenic silica, rheological properties.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Reologija	2
2.1.1. Reologija polimera	4
2.1.2. Reometar	5
2.1.3. Reologija nanokompozitnih emulzija i suspenzija	7
2.2 Emulzijski adhezivi	9
2.2.1. Emulzijska polimerizacija vinil acetata (VAc).....	9
2.2.2. Svojstva i primjena PVAc emulzija	10
2.3. Polimerni nanokompoziti	10
2.3.1. Polimerne matrice.....	11
2.3.1.1. Plastomeri (Termoplasti).....	11
2.3.1.2. Duromeri (Duroplasti).....	11
2.3.1.3. Elastomeri.....	12
2.3.1.4. Termoplastični elastomeri	12
2.3.2. Nanopunila i obrada površine nanopunila	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.2. Određivanje suhe tvari PVAc disperzije	16
3.3. Termogravimetrijska analiza PVAc disperzije.....	16
3.4. Priprava PVAc/nano-SiO ₂ kompozita	17
3.5. Reološka svojstva PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO ₂	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Određivanje suhe tvari.....	20
4.2. Termogravimetrijska analiza PVAc disperzije.....	20
4.3. Određivanje količine dodane vode za sustav PVAc+5% R711	22
4.4. Utjecaj vremena miješanja na viskoznost sustava PVAc+5% R711	23
4.5. Utjecaj dodatka silika nanopunila na viskoznost PVAc disperzije	24
4.6. Utjecaj temperature na viskoznost PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO ₂	28
5. ZAKLJUČCI	31
6. LITERATURA	32

1. UVOD

Drvospoj je ljepilo za drvo izrađeno na bazi polivinil acetatne vodene disperzije. Koristi se za lijepljenje svih vrsta drva u industriji, obrtu i širokoj potrošnji. Najbolji rezultati postižu se kad je temperatura ljepila, drva i prostorije od 14°C do 30 °C.

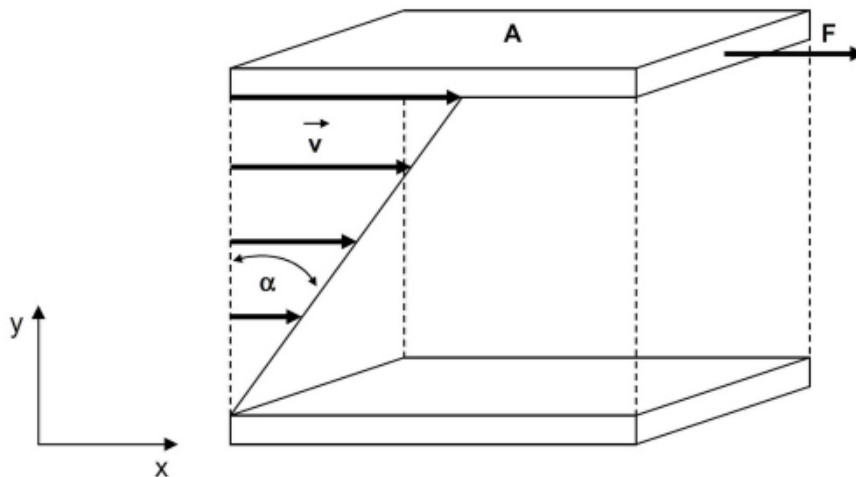
Svojstva polimernih materijala moguće je oblikovati u željenom smjeru dodatkom anorganske komponente tj. punila. Osim o svojstvima matrice, svojstva kompozitnog materijala značajno ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli veličina čestica punila, obliku čestica, specifičnoj površini punila, obradi površine punila, te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Istraživanja utjecaja nanopunila kojima je najmanje jedna dimenzija reda veličine nanometra omogućavaju nove pomake u području polimernih kompozita. Nanopunila zbog malih dimenzija i velike specifične površine mogu već pri malim udjelima imati značajan učinak na svojstva polimera.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj dvije vrste nano punila, površinski neobrađene (Aerosil A200) i površinski obrađene pirogene silike (Aerosil R711) različitih masenih udjela na reološka svojstva PVAc disperzije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Reologija

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem deformacija materijala i njihovog toka pod utjecajem sile. Koristi se u raznim područjima znanosti i inženjerstva kao što su polimerno, prehrambeno, kozmetičko, elektroničko inženjerstvo te mnoge druge grane inženjerstva. Ovisno o smjeru djelovanja sile na ispitivani materijal razlikuju se bitni slučajevi za reometriju kao što su: vlačno naprezanje, tlačno naprezanje i smično naprezanje. Učinak koji se javlja tijekom ispitivanja smičnog naprezanja kapljevine može se objasniti pomoću modela s dvije ploče (Slika 1). U ovom modelu kapljevine je smještena između dvije paralelne ploče površine A . Gornja ploča se pod utjecajem vanjske sile F giba konstantnom brzinom u odnosu na donju ploču. Nastalo smično naprezanje uzrokuje laminarni tok kapljevine brzine v koja se linearno smanjuje u smjeru mirujuće ploče.



Slika 1. Model s dvije ploče

Gradijent brzine još se naziva i smična brzina:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{dy}{dt} = \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\text{Deformacija: } \gamma = \frac{dx}{dy} = \operatorname{tg} \alpha \quad [-] \quad (2)$$

$$\text{Smična brzina: } \dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad [1/s] \quad (3)$$

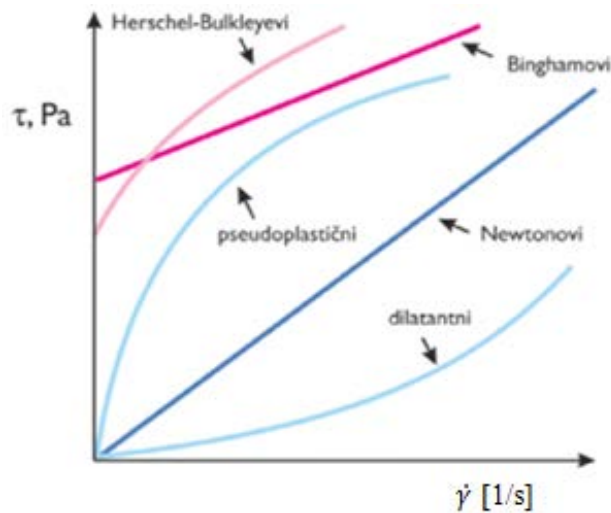
Djelovanjem sile na ploču površine A , nastaje smično naprezanje koje je sa smičnom brzinom povezano preko dinamičke viskoznosti.

$$\text{Smično naprezanje: } \tau = \frac{F}{A} = \dot{\gamma} \cdot \eta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

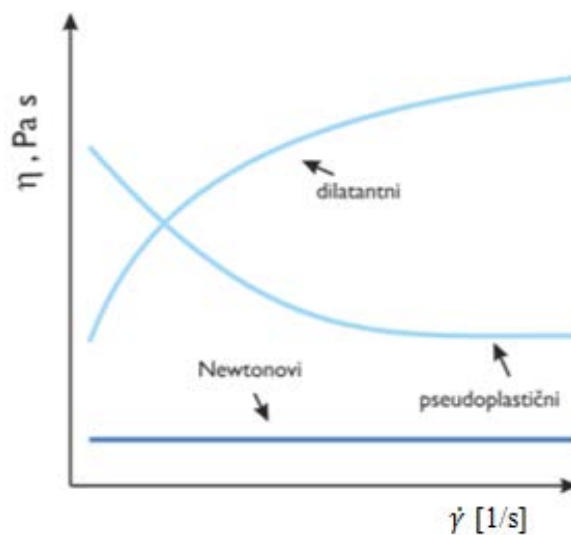
$$\text{Dinamička viskoznost: } \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (5)$$

Karakteristike tečenja opisuju se s dvije veličine; smično naprezanje i smična brzina, dok je veza između tih veličina dinamička viskoznost. Osnovna reološka svojstva su elastičnost i plastičnost što je karakteristika čvrstih materijala te viskoznost koja je karakteristika kapljevitih materijala.

Kapljevine mogu prema ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini pokazivati Newtonsko i ne-Newtonsko ponašanje. Za Newtonove fluide karakteristična je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini što na grafičkom prikazu predstavlja pravac (Slika 2) te njihova konstantna vrijednost viskoznosti (Slika 3). Za razliku od Newtonovih fluida, ne-Newtonovi fluidi pokazuju različita ponašanja prilikom promijene smične brzine. Ne-Newtonovi fluidi dijele se na viskoplastične i Ostwald de Waelleove fluide. Viskoplastični fluidi mogu se svrstati u dvije grane fluida; to su Herschel-Bulkleyevi i Binghamovi fluidi čija je glavna karakteristika granica tečenja do koje se vladaju kao čvrsta elastična tijela. Nadalje, Ostwald de Waelleove fluide karakterizira promjena viskoznosti prilikom promjene smične brzine koja se još naziva „prividna viskoznost“, a dijele se na dilatantne i pseudoplastične fluide. Dok se dilatantnim fluidima promjenom smične brzine povećava viskoznost, pseudoplastični fluidi pokazuju smanjenje viskoznosti za jednaku promjenu smične brzine što je karakteristično za polimerne taline i otopine (Slika 3)¹.



Slika 2. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za Newtonove i ne-Newtonove fluide

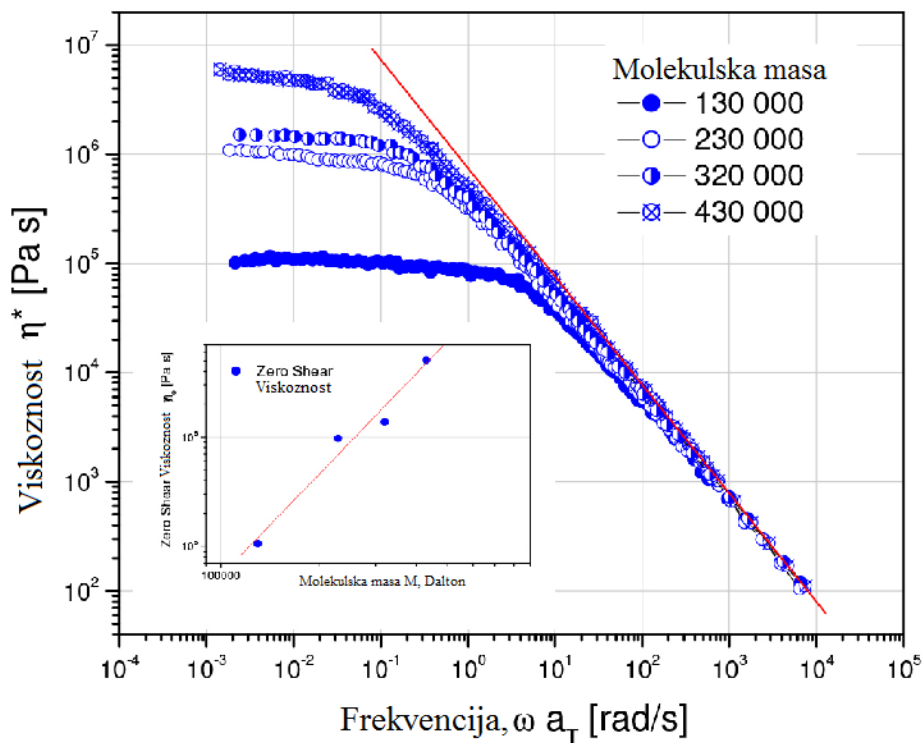


Slika 3. Ovisnost dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini za Newtonove i Ostwald de Waelleove fluide

2.1.1. Reologija polimera

Parametri koji imaju značajan utjecaj na reološka svojstva polimera su oblik i veličina čestica, koncentracija, privlačne sile među česticama te molekulska masa koja je zapravo glavni strukturni parametar ponašanja protočnosti polimera na temperaturama iznad temperature staklastog prijelaza (za amorfne materijale) ili tališta (za polukristalinične polimere). Za

polimere male molekulske mase u kojima zaplitanje lanca nije čimbenik, (zero shear) Newtonska viskoznost proporcionalna je molekulskoj masi polimera. Međutim, iznad kritične molekulske mase polimerni lanci se počinju upetljivati, a molekulska masa ima značajniji utjecaj na viskoznost (Slika 4). Reološka ispitivanja su stoga idealna za proučavanje velikih promjena viskoznosti za male promjene molekulske mase polimera².



Slika 4. Ovisnost viskoznosti o frekvenciji i molekulskoj masi polimera²

2.1.2. Reometar

Reometar je instrument koji se koristi za određivanje reoloških svojstava materijala. Za razliku od viskozimetra kojima je moguće mjeriti samo viskoznost, reometrima se može mjeriti viskoznost, tiksotropnost, smično naprezanje i smična brzina zbog čega imaju široku primjenu u petrokemijskoj, kozmetičkoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te u industriji plastike. Reometri se mogu svrstati u dvije glavne skupine; to su rotacijski i ekstenzijski reometri. Rotacijski reometri koji rade po Saerlovom načelu rade tako da mjerna posuda (cilindar) ostaje statična dok se mjerno vreteno rotira, a uzorak se stavlja između cilindra i mjernog vretena. Na taj način mjerno je vreteno prilikom rotacije u kontaktu s uzorkom koji ovisno o karakteristikama ima jači ili slabiji utjecaj na motor koji rotira vreteno

(Slika 5). Rheolab QC je kuglični rotirajući reometar i radi po Saerlovom načelu, a može unaprijed odrediti određeni okretni moment te mjeriti brzinu ili unaprijed odrediti određenu brzinu te mjeriti okretni moment. Okretni moment pomnožen s CSS faktorom daje smično naprezanje, a brzina pomnožena s CSR faktorom daje smičnu brzinu. CSS i CSR faktori ovise o geometriji vretena i cilindra. Ako su navedena dva parametra poznata, software reometra može izračunati viskoznost. Reometar na taj način prevodi fizička svojstva okretnog momenta i brzine u reološka svojstva smičnog naprezanja i smične brzine, a zatim izračunava viskoznost uzorka. Kako bi se izmjerila brzina i okretni moment Rheolab QC ima senzor velike optičke razlučivosti i jedinstveni sinkroni EC motor koji omogućava vrlo brze promjene smične brzine. Osim navedenoga, Rheolab QC također može mjeriti temperaturu pomoću uređaja za mjerenje temperature ili PT100³.



Slika 5. Princip mjerenja viskoznosti rotacijskim reometrom³

Ekstenzijski reometri kvantificiraju elongacijska svojstva tekućina ili polukrutih tvari, a pružaju vrijedne informacije o fizikalnim svojstvima materijala koje rotacijski reometri jednostavno ne mogu pružiti⁴.

Različite izvedbe samog uređaja ovise o tome u koje svrhe se koriste. Tako je za ispitivanje reoloških svojstava emulzija/disperzija neophodan koncentrični cilindar s vretenima različitih geometrija ovisno o viskoznosti uzorka. Manja vretena služe za

ispitivanje uzoraka velikih viskoznosti dok se veća koriste za uzorke manjih viskoznosti (Slika 6)³.



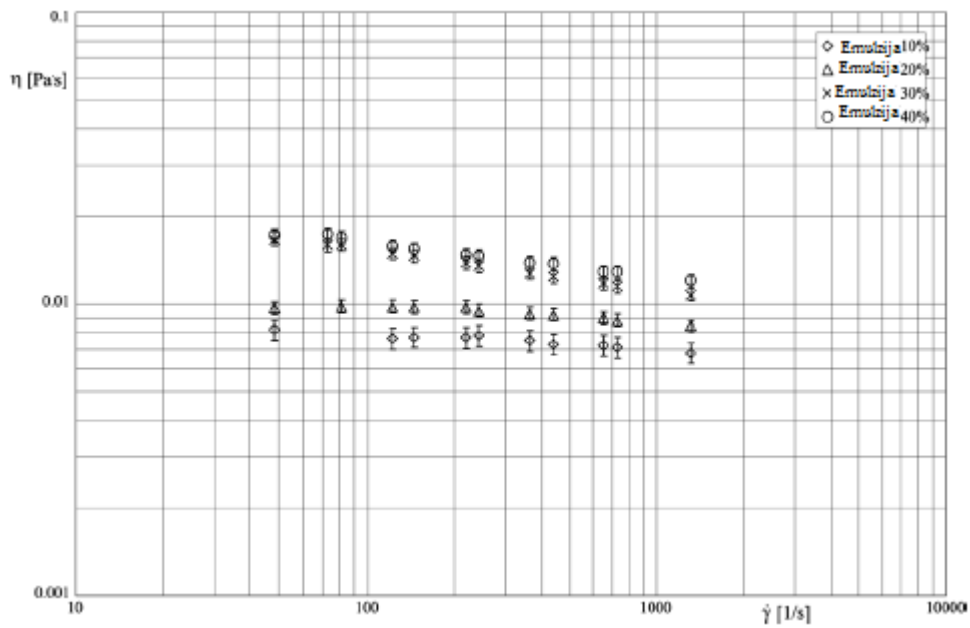
Slika 6. Vretena i cilindri³

Tablica 1. Volumen punjenja za odgovarajući cilindar³

Cilindar	Volumen punjenja /mL
CC10/QC-LTD	1
CC17/QC-LTD	4,8
CC27/QC-LTD	19
CC39/QC-LTD	56

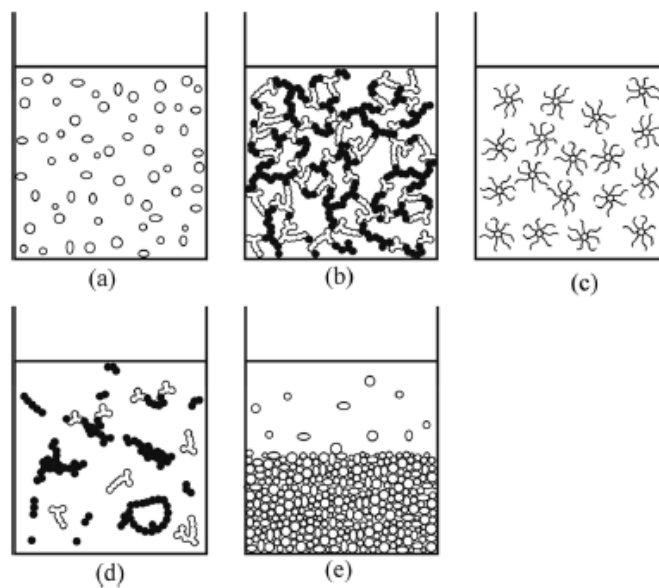
2.1.3. Reologija nanokompozitnih emulzija i suspenzija

Emulzija se sastoji od kapljica jednog fluida dispergiranih u drugom koji se još naziva i kontinuirana faza. Mnogi prehrambeni proizvodi se nalaze u obliku emulzija čija su reološka svojstva važna radi postizanja stabilnosti proizvoda. Emulzije pokazuju ne-Newtonske karakteristike promjenom viskoznosti za određenu promjenu smične brzine, a viskoznost im raste porastom koncentracije disperzne faze (Slika 7).



Slika 7. Krivulja viskoznosti za emulzije⁵

Za razliku od emulzija, suspenzije se sastoje od krutih čestica dispergiranih unutar kontinuirane kapljevite faze. Reološko ponašanje suspenzija ovisi o strukturi krutih čestica, odnosno o njihovom međudjelovanju zbog čega razlikujemo razrijeđene sustave bez međučestičnog djelovanja (Slika 8a), stabilne sustave (Slika 8b), flokulirane sustave sa formiranom strukturom (Slika 8c), djelomično stabilne sustave koji grade „mrežu“ (Slika 8d) te sustave sedimentacijske strukture (Slika 8e)⁵.



Slika 8. Struktura čestica u suspenzijama⁵

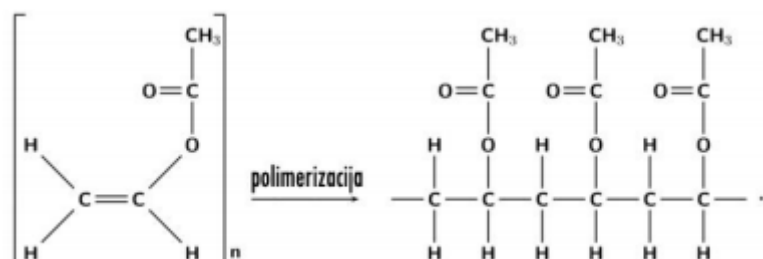
2.2 Emulzijski adhezivi

Emulzijski adhezivi su emulzije prirodne i sintetičke gume te polivinil acetata (PVAc), akrilata i različitih umjetnih smola u organskim otapalima i vodi. Imaju višenamjensku ulogu u proizvodnji namještaja, tapetarstvu, građevinarstvu, papirnoj industriji te u drvenoj industriji, a koriste se za vezivanje plastike, drva, metalnih površina, keramike, betona i stakla. Najrašireniji postupak polimerizacije za pripremu adheziva je emulzijska polimerizacija⁶.

2.2.1. Emulzijska polimerizacija vinil acetata (VAc)

Emulzijska polimerizacija je sa znanstvenog, tehnološkog i komercijalnog gledišta vrlo važna reakcija kojom se tekući monomeri (ili monomeri prevedeni u tekuće stanje) inače netopljivi u vodi dovedu u stanje emulzije pomoću emulgatora i pojavljuju se u emulziji kao sferične čestice veličine 1-10 μm . Za vrijeme polimerizacije pod utjecajem topline i prikladnog katalizatora, srednja veličina čestica smanji se za 1/10 početne veličine, a polimer se obično dobiva u formi vrlo stabilne emulzije nazvane lateks^{7,8}. Glavne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, voda, inicijator i površinski aktivna tvar (emulgator).

Neke od glavnih karakteristika emulzijske polimerizacije su: učinkovit prijenos topline, niska viskoznost sustava, velike brzine polimerizacije te postizanje velike molekulske mase. Emulzijskom polimerizacijom vinil acetata uz prisutnost polivinil alkohola kao zaštitnog koloida dobiva se polivinil acetatno ljepilo (PVAc) (Slika 9). PVAc je prvi sintetski lateks proizveden u komercijalne svrhe i najčešće je upotrebljavani polimer za proizvodnju adheziva⁹.



Slika 9. Polimerizacija vinil acetata

Brzina reakcije emulzijske polimerizacije vinil acetata relativno je velika, pa se provodi ili postupnim dodavanjem monomera i dijela inicijatora ili pri temperaturi vrelišta monomera. Emulzijskom polimerizacijom nastaje polimer velike molekulske mase koja se smanjuje dodavanjem prijenosnika rasta lanca; aldehida, tiola i ugljikovog tetraklorida¹⁰. Kopolimerizacijom VAc-a s etilenom, akrilnim esterima ili vinil kloridom moguća je kontrola svojstava gotovog proizvoda.

2.2.2. Svojstva i primjena PVAc emulzija

Polivinil acetat je polimer vinil-acetata s kemijskom formulom $(C_4H_6O_2)_n$ i spada u grupu termoplastičnih materijala koji mogu biti reverzibilno deformirani unutar određenog temperaturnog intervala. PVAc emulzije imaju povoljan viskozitet, dobru adheziju, mogućnost strojnog i ručnog nanošenja. Na tržištu se nalaze po niskim cijenama i imaju dug rok trajanja. Ne zahtijevaju pripremu i lako se nanose na većinu materijala. Koriste se u mnogim granama industrije posebno u tekstilnoj i drvnoj industriji. PVAc emulzije karakteristične su za ručnu proizvodnju i proizvodnju malih naklada u završnim grafičkim doradnim procesima¹¹.

2.3. Polimerni nanokompoziti

Kompozit je materijal koji se sastoji od dva ili više materijala te ima različita svojstva u odnosu na pojedinačne sastavne komponente. Sastoji se od matrične faze koja je kontinuirana i disperzne faze koja služi kao pojačanje. Nanokompoziti se sastoje od jedne ili više faza čija je jedna dimenzija nano veličina koja se još nazivaju i nano punila, a ugrađeni su u metalne, keramičke ili polimerne matrice. Razvoj polimernih kompozita ojačanih s nano punilima postaje multidisciplinarna istraživačka aktivnost. Nanokompoziti zbog poboljšanih mehaničkih, fizikalnih i toplinskih svojstava mogu uvelike povećati primjenu polimera u nekoliko industrijskih područja. Prednosti nanokompozita nad uobičajenim polimernim kompozitima jest znatno veća specifična površina nano punila koja pospješuje međudjelovanje polimera i punila, morfologija kompozita, nanopunila ne zakreću svjetlost pa je moguće dobiti transparentan kompozitni materijal¹².

2.3.1. Polimerne matrice

Uloga matrice je razdjeljivanje i prenošenje opterećenja na punilo ili ojačavalo, njihova zaštita od vanjskog utjecaja te uklanjanje smičnog naprezanja kompozita. Polimeri, a ujedno i polimerne matrice, mogu se svrstati u tri grane polimera koje se razlikuju svojim ponašanjem pri povišenim temperaturama; to su plastomeri, duromeri, elastomeri i termoplastični elastomeri.

2.3.1.1. Plastomeri (Termoplasti)

Plastomeri su građeni iz linearnih ili razgranatih makromolekula koje su međusobno povezane slabim Van der Waalsovima vezama. Pri rastu temperature iznad staklastog prijelaza omekšavaju te se na taj način mogu preoblikovati, a pri opadanju temperature se skrućuju. Lako se prerađuju u najrazličitije proizvode: protiskivanjem (vlakna, folije), lijevanjem u kalupe (posude i veći proizvodi), itd. Otapaju se u različitim otapalima, a otopine su im vrlo viskozne (npr. ljepilo za papir koje nakon što otapalo ishlapi lijepi papir). Zbog slabih međumolekulskih veza mogu se lako reciklirati.

2.3.1.2. Duromeri (Duroplasti)

Duromeri su umreženi polimeri čije su makromolekule povezane kovalentnom vezom. Postupcima polimerizacije ne polimeriziraju do kraja (do umrežavanja) nego samo do I. stupnja, pa su kao sirovina slični plastomerima. Proizvodi se oblikuju iz još neumreženog polimera kojima se dodaju niskomolekulski spojevi, ubrzivač i katalizator koji služe za umrežavanje makromolekula (Slika 10). Pri zagrijavanju vrlo malo omekšaju ili uopće ne omekšaju, već se umrežavaju. Ne mogu se plastično oblikovati i ponovno preoblikovati jer zagrijavanjem dolazi do njihove termodegradacije, odnosno do kidanja kovalentnih veza između makromolekulama.



Slika 10. Umrežavanje duromera¹³

2.3.1.3. Elastomeri

Elastomeri su prostorno umrežene makromolekule. Za elastomerni materijal je karakteristično da na sobnoj temperaturi može biti višestruko produljen, najmanje dvostruko od svoje početne duljine, a nakon prestanka naprežanja, vraća se na svoju početnu duljinu. Elastomeri su netopljivi, netaljivi, bubre i mogu se oblikovati prije dovršenja umrežavanja, odnosno vulkanizacije, u omekšanom stanju¹³.

2.3.1.4. Termoplastični elastomeri

Termoplastični elastomeri predstavljaju skupinu polimera koji se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera. Najpoznatiji predstavnici ove skupine su ionomeri. Ionomeri su po svojoj strukturi linearni polimeri koji sadrže do 20% monomera s kiselinskim skupinama (karboksilnom, sulfonskom ili fosfornom) neutraliziranih metalom ili kvaternim amonijevim ionom koji omogućava poprečno povezivanje makromolekula. Mijenjanjem vrste monomera, odnosno ponavljanih jedinica u osnovnom lancu, ionskih skupina, kationa za neutralizaciju i prinosa neutralizacije ionomeri mogu biti pripremljeni za raznolike namjene¹⁴⁻¹⁶.

2.3.2. Nanopunila i obrada površine nanopunila

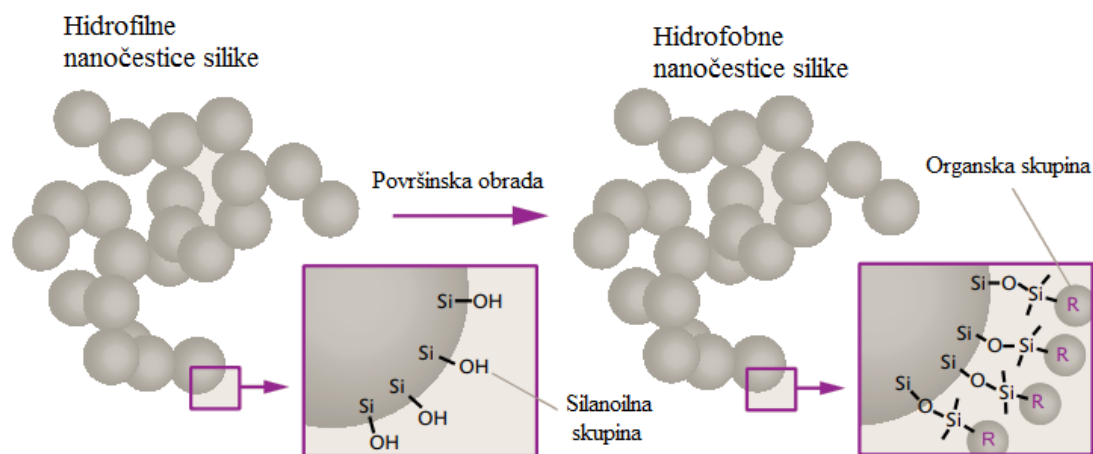
Nano čestice su čestice s minimalno jednom dimenzijom veličine nanometra u rasponu od 0.1 do 100 nm. Zbog svoje submikroskopske veličine, imaju jedinstvene karakteristike i pronalaze praktičnu primjenu u različitim područjima, uključujući medicinu, inženjerstvo, katalizu i zaštitu okoliša.

Postoje tri glavna fizikalna svojstva nano čestica, a sve su međusobno povezane: vrlo su pokretne u slobodnom stanju, odnosno, manje su sklone taloženju (npr. u nedostatku nekog drugog dodatnog utjecaja, nano čestice silicijevog dioksida promjera 10 nm imaju stupanj taloženja pod utjecajem gravitacije 0,01 mm / dan u vodi); imaju izrazito velike specifične površine (npr. standardna čajna žličica ili oko 6 ml silicijevih nano čestica promjera 10 nm ima veću površinu od desetak teniskih igrališta) i mogu pokazati ono što je poznato kao kvantni učinak. Osim toga, nano čestice se mogu podijeliti kao tvrde (npr. titanijev dioksid, silicijev dioksid i fuleren) ili kao mekane (npr. Liposomi, vezikuli i nanokapljice), stoga nano čestice imaju širok raspon pripravaka, ovisno o namjeni ili proizvodu¹⁷.

Silika punilo predstavlja amorfnu nanopunilo i dijeli se na koloidnu i pirogenu siliku koje se značajno razlikuju u morfologiji čestica. Pirogena nanosilika je amorfnu, hidrofilnu sintetski materijal sfernih čestica veličine 5- 50 nm koje su sklone agregaciji i često služe kao sredstvo za ugušćivanje/tiksotropiranje emulzija. Koloidna silika je suspenzija finih amorfnih i sfernih čestica, obično u vodenoj fazi. Pirogena i koloidna silika često se koriste kao anorganske komponente u polimernim materijalima zbog kemijske stabilnosti, velike specifične površine te lake dostupnosti. Ukoliko su silika čestice jednoliko raspodijeljene i dispergirane u polimernoj matrici može se postići poboljšanje mehaničke čvrstoće, krutosti, udarne žilavosti i optičkih svojstava polimernog materijala. Zbog silanolnih skupina na površini, nanočestice silike su hidrofilne¹⁸.

Kako bi se poboljšala ili promijenila raspodijeljenost nanočestica u sustavu, povećala njihova površinska aktivnost te promijenila određena fizikalna, kemijska i mehanička svojstva, nano čestice je potrebno modificirati raznim fizičkim i kemijskim metodama. Površinskom obradom nanočestica silike može se postići hidrofobno ponašanje reakcijom hidrofilnih silanolnih skupina s organskim skupinama (Slika 11), nakon čega su te organske skupine tako čvrsto vezane na površinu (putem kovalentnih veza) da se mogu ukloniti samo postupkom kao što je termička razgradnja¹⁹. Nadalje, površinska kemijska modifikacija nanočestica ima vrlo važnu ulogu i u smanjenju aglomeracije. Zbog adsorpcije modifikatora

ili vezivanja na površini čestica, smanjuju se površinske sile hidroksilnih skupina te se vodikove veze među česticama eliminiraju kako bi se spriječilo stvaranje veza kisikovog mosta tijekom sušenja nano čestica, čime se sprječava aglomeracija²⁰.



Slika 11. Površinska obrada hidrofilnih nano čestica silike u hidrofobne nano čestice silike¹⁹

Organofunkcionalne skupine silana reagiraju s polimernom matricom ovisno o reaktivnosti funkcionalne skupine. Najčešće organofunkcionalne skupine silana su: amino, merkaptio, glicidoksi, vinil i metakriloksi skupine. Silani i njihove ciljne polimerne matrice navedene su u tablici 2²¹.

Tablica 2. Različite vrste silana²¹

Struktura	Funkcionalna skupina	Ciljna matrica
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Amino	Epoksi Polietilen Butilna guma Poliakrilat PVC
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinil	Polietilen Polipropilen Poliakrilat
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Metakril	Polietilen Poliester
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Merkapto	Prirodna guma PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glicidoksi	Epoksi Butilna guma Polisulfid
$R_2-Si-Cl_2$	Klor	Polietilen PVC
VTS grafted plastics	Vinil	Polipropilen Polietilen
$(RO)_3Si-R''-N_3^b$	Azid	Polipropilen Polietilen Polistiren
$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Alkil	Polietilen Prirodna guma

^a R = -metil ili etil

^b R'' = -C₆H₄-SO₂-.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za pripravu kompozitnih sustava PVAc/nano-SiO₂ korišteni su sljedeći materijali:

Polivinil acetatna disperzija komercijalnog naziva DRVOSPOJ – ljepilo za drvo, proizvođača Chromos Svijetlost, Hrvatska. Drvospoj se koristi kao montažno ljepilo u industriji namještaja, građevinske stolarije slično, za lijepljenje svih vrsta drva. Gustoće je 0,98 – 1,02 kg/dm³, sadrži 70-72% suhe tvari, viskozitet je 13000 – 15000 mPa·s, HRN EN ISO 2555:2008 pri 20°C

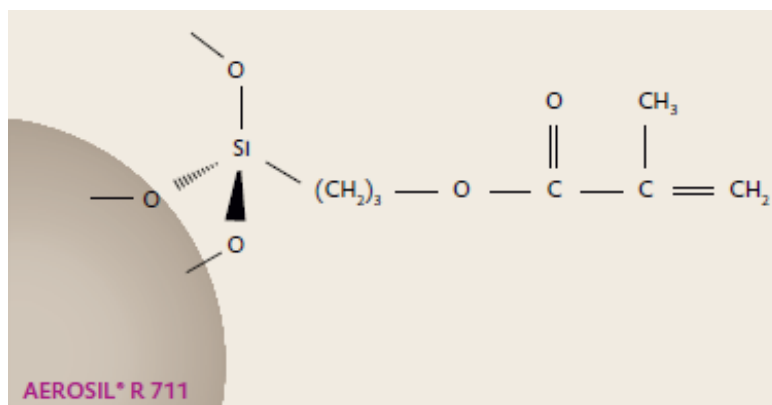
Nano punila:

1. Pirogena silika (nano-SiO₂) – amorfna, pirogena silika, površinski neobrađena - hidrofilna komercijalnog naziva Aerosil A200, prosječne veličine primarnih čestica 12 nm, proizvođača Evonik Industries AG, Njemačka

2. Pirogena silika (nano-SiO₂) – amorfna, pirogena silika, površinski obrađena metakrilsilanom - hidrofobna, komercijalnog naziva Aerosil R711 (Slika 12), proizvođača Evonik Industries AG, Njemačka

Tablica 3. Svojstva Aerosila A200 i R711¹⁹

Punilo	Specifična površina, m ² /g	pH vrijednost
A200	200±25	3,7-4,5
R711	150±25	4,0-6,0



Slika 12. Metakrilatna funkcionalna skupina na površini Aerosila R711¹⁹

3.2. Određivanje suhe tvari PVAc disperzije

Za određivanje mase punila potrebnog za pripremu kompozitnog sustava PVAc/nano-SiO₂ bilo je potrebno odrediti količinu suhe tvari PVAc disperzije. 5g PVAc disperzije sušeno je u sušioniku pri temperaturi od 105°C do konstantne mase kako bi prisutno otapalo, odnosno voda, isparila. Uzorak je vagan na analitičkoj vagi svakih pola sata do konstantne mase koja predstavlja masu suhe tvari i izračunava se kao postotak suhe tvari:

$$\omega(\text{suha tvar}) = \frac{m(\text{suha tvar})}{m(\text{uzorak})}$$

3.3. Termogravimetrijska analiza PVAc disperzije

Termogravimetrijska analiza je metoda toplinske analize pomoću koje se mjeri količina i brzina promjene mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Uređaj termogravimetar sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i peći koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj atmosferi (argon ili dušik) ili reaktivnoj atmosferi (kisik ili zrak) (Slika 13)²². Rezultati TG analize mogu se prikazati kao gubitak mase u ovisnosti o temperaturi (ili vremenu), što onda predstavlja TG krivulja, ili kao brzina gubitka mase u ovisnosti o temperaturi, što predstavlja diferencijalnu (DTG) krivulju²³. TG krivulja pokazuje manje ili više oštih gubitaka mase uzorka koji su međusobno odijeljeni platoima konstantne mase. Moguće je dobiti različite oblike krivulje što ovisi o uvjetima eksperimenta, brzini zagrijavanja, obliku i masi ispitivanog uzorka te plinu koji protječe kroz pećnicu. Iz krivulje se može kvantitativno

odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, npr. sadržaj pojedine komponente u ispitivanom materijalu (različite hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal i sl.) ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena^{22,24}.



Slika 13. Termogravimetrijski uređaj TA Instruments Q500
na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije

Termogravimetrijska analiza 12,5 mg PVAc disperzije (komercijalnog DRVOSPOJA) provedena je u struji N₂ u temperaturnom području od 25°C do 900°C, brzinom zagrijavanja od 10 °C/min.

3.4. Priprava PVAc/nano-SiO₂ kompozita

Nanokompoziti PVAc/nano-SiO₂ s udjelom punila $\varphi = 1, 3$ i 5% Aerosila 200 ili Aerosila R711 pripremljeni su postupkom zamiješavanja na mehaničkoj miješalici, 60 minuta pri brzini od 300 okretaja u minuti na sobnoj temperaturi. Da bi se postigla što bolja dispergirano

punila u PVAc disperziji, punilo je dodavano u manjim obrocima uz konstantno miješanje. Kako je dodatak 5% Aerosila izrazito povećao viskoznost PVAc disperzije i umjesto disperzije nastala je pasta, u sve kompozitne sustave PVAc/nano-SiO₂ dodana je ista količina vode, 22 %, u odnosu na masu PVAc disperzije.

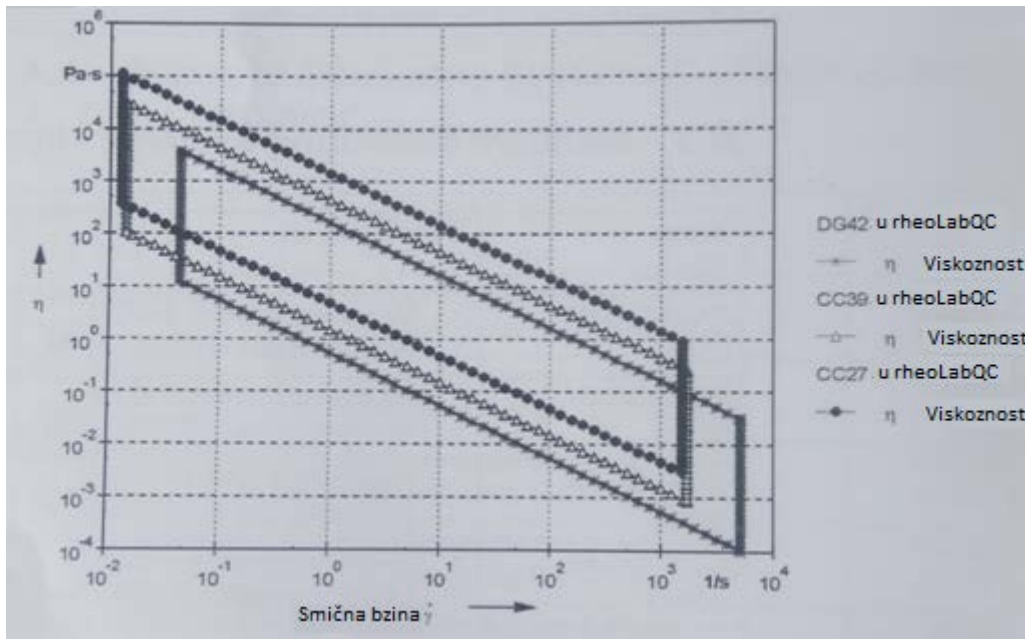
3.5. Reološka svojstva PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO₂

RheolabQC proizvođača Anton Paar, Austrija, rotacijski je reometar jednostavan za uporabu, istraživanje i razvoj (slika 14). RheolabQC idealan je za ispitivanje reološkog ponašanja emulzija i disperzija³.



Slika 14. RheolabQC

Ovisnost smičnog naprezanja o promjeni smične brzine PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO₂ određivana je u smjeru povećanja smične brzine od 0 s⁻¹ do 196 s⁻¹ i u smjeru smanjenja smične brzine od 196 s⁻¹ do 0 s⁻¹. Kod PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO₂ praćen je i utjecaj promjene temperature zagrijavanjem od 25°C do 50°C brzinom od 1°C/min i hlađenjem u istom temperaturnom intervalu. Za mjerenje je korišteno vreteno CC27 maksimalne brzine 500 s⁻¹ s mogućnošću mjerenja u temperaturnom području od -40°C do 300°C te područjem mjerenja viskoznosti prikazano na slici 15.



Slika 15. Područje mjerenja viskoznosti mjernih vretena DG42, CC39 i CC27

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje suhe tvari

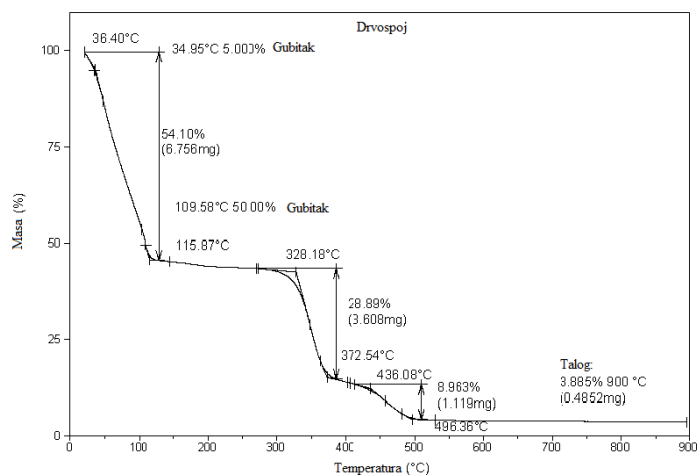
Poznavanje udjela ili količine suhe tvari u PVAc disperziji potrebno je za određivanje mase punila za pripremu kompozita PVAc/nano-SiO₂ s udjelima punila $\varphi = 1, 3$ i 5% . Masa suhe tvari određivana je tijekom 2h do konstantne mase (Tablica 4) iz čega je udio suhe tvari u PVAc disperziji iznosio 42,8%.

Tablica 4. Rezultati određivanja suhe tvari

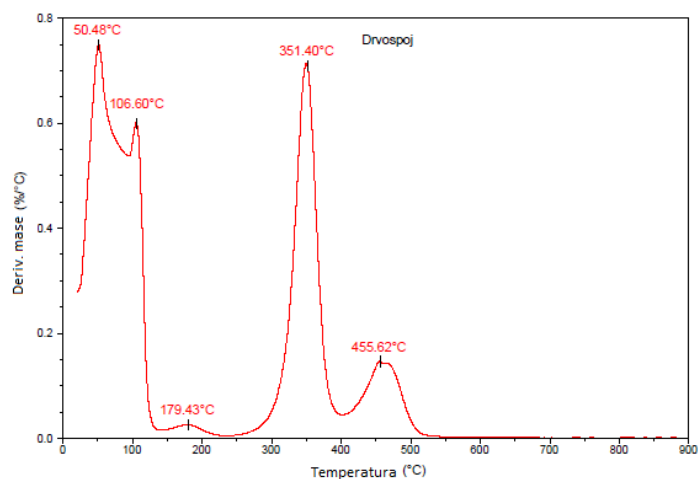
n	m (PVAc disperzija)	Vrijeme/min
1	5,0381	0
2	2,7544	30
3	2,1983	60
4	2,1540	90
5	2,1539	120

4.2. Termogravimetrijska analiza PVAc disperzije

Termogravimetrijska analiza koristi se za određivanje promjene mase uzorka u funkciji temperature ili vremena u kontroliranim uvjetima. Upotrebljava se kada je potrebno predvidjeti toplinsku stabilnost materijala, sastav, udio vode, sastav višekomponentnih sustava. Oblik krivulje ovisi osim o sastavu uzorka i o obliku uzorka, atmosferi u kojoj se provodi mjerenje (dušik ili zrak), protoku plina te brzini zagrijavanja. TG i DTG krivulje PVAc disperzije prikazane su na slici 16.



a)



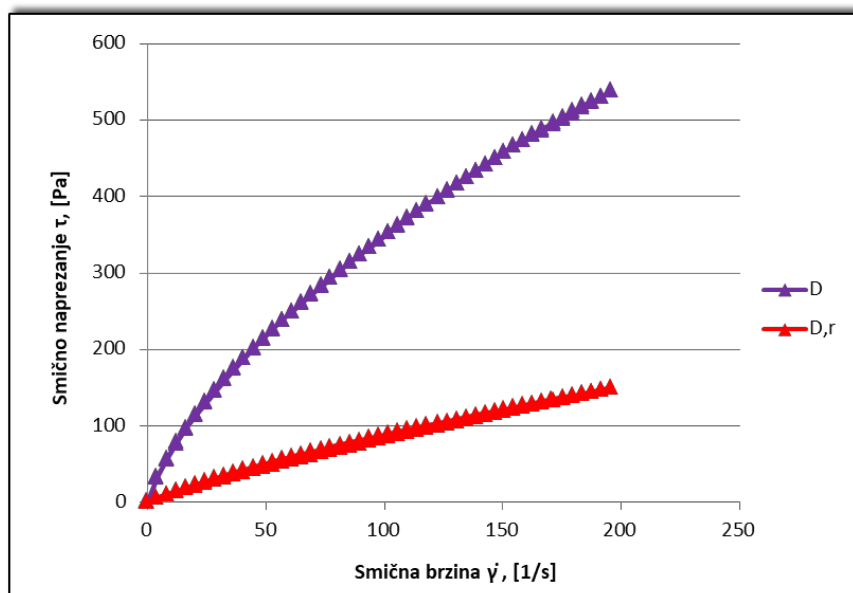
b)

Slika 16. a) TG i b) DTG krivulje PVAc disperzije

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se toplinska razgradnja PVAc disperzije odvija u nekoliko stupnjeva. U prvom stupnju degradacije između 35 i 116 °C primjećuje se najznačajniji gubitak mase koji predstavlja gubitak otapala odnosno vode u PVAc disperziji koja iznosi 54 %. Stupanj degradacije, između 328 °C i 372 °C, odgovara deacetilaciji PVAc-a koja se prema literaturi^{25,26} odvija u temperaturnom području 300-400 °C, budući da su u tom području (NMR analizom²⁵) pronađeni manji fragmenti koji odgovaraju molekuli octene kiseline. Također, tijekom ovog koraka i (CH)_n fragmenti isparavaju iz polimernog materijala. Tijekom procesa deacetilacije nastaju molekule poput benzena, derivati toluena i naftalena što ukazuje na reakcije razgradnje krajeva glavnog lanca polimera. Nastajanje aromatskih hlapljivih sastojaka usporava se na kraju procesa. Nakon deacetiliranja nastaje stabilni produkt, nezasićeni materijal; polien. Nastali polieni degradiraju u slijedećem degradacijskom stupnju u temperaturnom području 436-496 °C preko reakcija cijepanja lanaca. Od 500 °C do 900 °C gubitak mase uzorka je oko 4% te se stoga može pretpostaviti da u PVAc vodenoj disperziji postoje male količine dodataka poput punila^{25,26}.

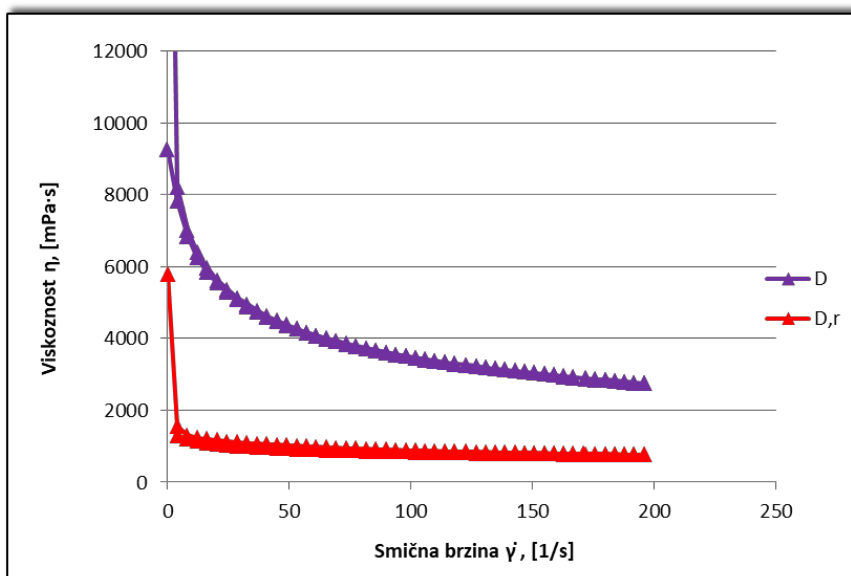
4.3. Određivanje količine dodane vode za sustav PVAc+5% R711

Zbog prevelike viskoznosti kompozita PVAc+5% R711 koju nije bilo moguće mjeriti dostupnom aparaturom, sustav se morao razrijediti određenom količinom vode. Zbog očekivane veće viskoznosti kompozita s hidrofobnim, površinski obrađenim punilom R711 od neobrađenog punila A200, količina vode koja će biti dodana svim kompozitima, kao i čistoj PVAc disperziji određena je za kompozit s najvećom koncentracijom (5%) punila Aerosil R711. Metodom pokušaja i pogrešaka utvrđeno je da je minimalna količina vode potrebna za nesmetano mjerenje viskoznosti 16,5 g na 75,0 g PVAc disperzije, tj. 22% vode. Sve manje količine vode od toga rezultirale su previskoznim sustavom poput paste. Na slici 17. prikazana je ovisnost smično naprezanje, τ o smičnoj brzini, $\dot{\gamma}$ komercijalne PVAc disperzije (DRVOSPOJ, D) i PVAc disperzije razrijeđene s 22% vode (D,r).



Slika 17. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini nerazrijeđene (D) i razrijeđene PVAc disperzije (D,r)

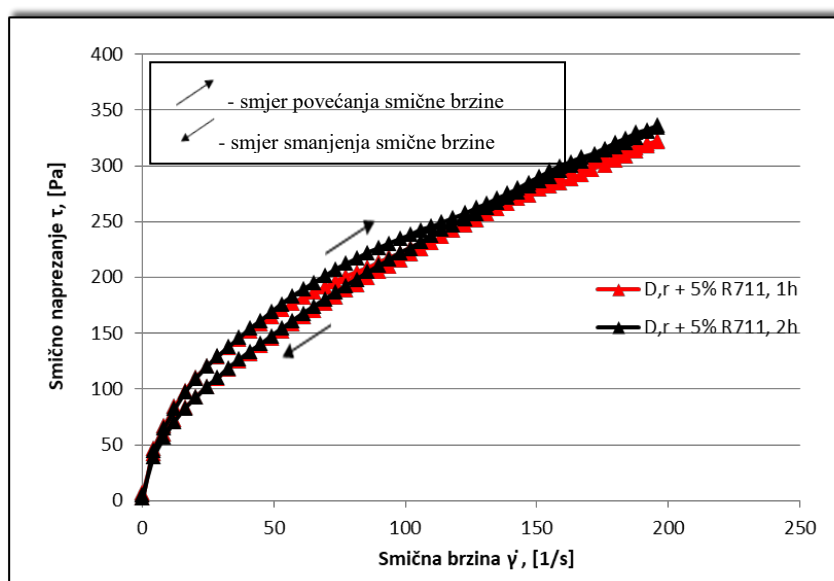
Vidljiva je značajna razlika reoloških svojstava nerazrijeđene i razrijeđene PVAc disperzije. Oba sustava ponašaju se kao pseudoplastični fluidi, međutim pseudoplastično ponašanje značajnije je izraženo za nerazrijeđenu PVAc disperziju (D). Nadalje, viskoznost razrijeđene PVAc disperzije (D,r) je znatno manja od viskoznosti nerazrijeđene PVAc disperzije (D), a ponašanje sustava kao Newtonovih fluida ($\eta = \text{konst.}$) se za razrijeđenu PVAc disperziju postiže već pri nižim vrijednostima smične brzine (Slika 18).



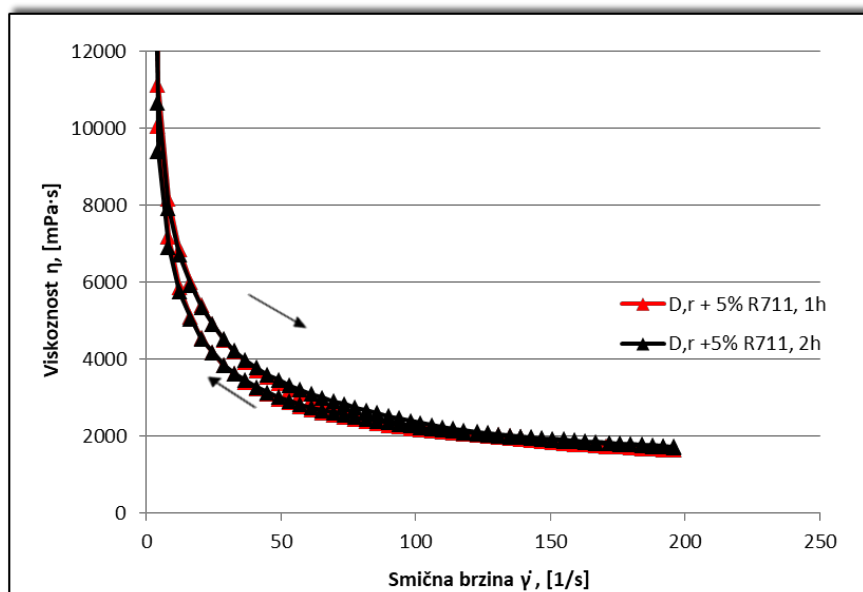
Slika 18. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini nerazrijeđene (D) i razrijeđene PVAc disperzije (D,r)

4.4. Utjecaj vremena miješanja na viskoznost sustava PVAc+5% R711

Za određivanje vremena miješanja potrebnog za pripravu kompozita PVAc disperzija/nano SiO₂, sustav razrijeđena PVAc disperzija D,r+5% R711 miješan je 1h i 2h nakon što je postepeno kroz 30 min dodana sva količina punila. Rezultati određivanja reoloških svojstva prikazani su na slikama 19. i 20.



Slika 19. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini sustava D,r+5% R711



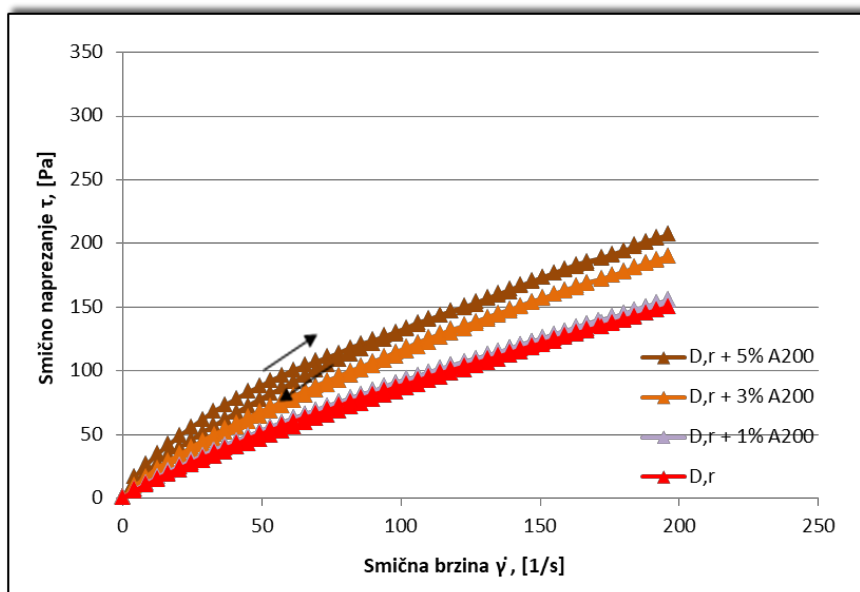
Slika 20. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini sustava D,r+5% R711

Iz slika 19. i 20. vidljivo je da su razlike u vrijednostima τ i η D,r+5% R711 sustava miješanog 1h i istog sustava miješanog 2h zanemarive, stoga je kao vrijeme miješanja, tj. priprave kompozita PVAc/nano-SiO₂ odabran 1h.

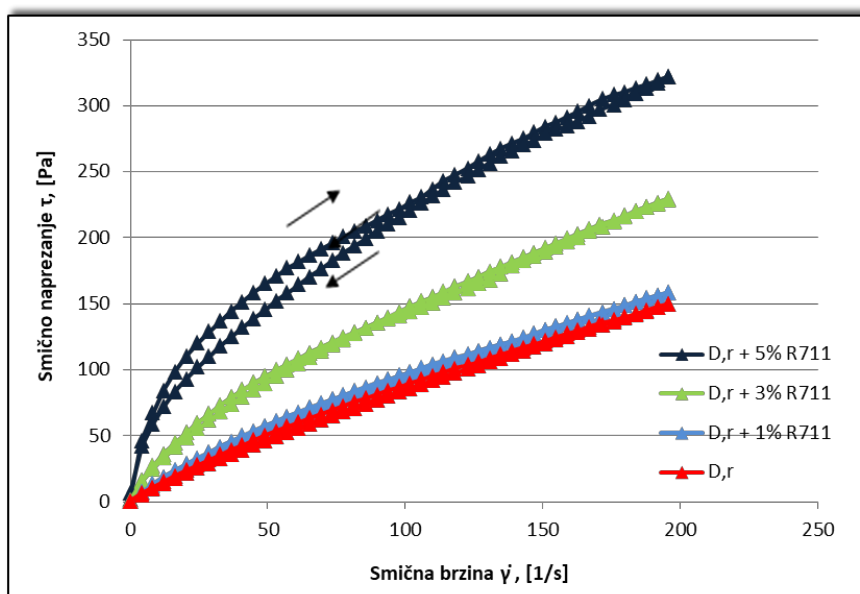
4.5. Utjecaj dodatka silika nanopunila na viskoznost PVAc disperzije

Razumijevanje reoloških svojstava polimera kroz laboratorijsko testiranje može pomoći u optimizaciji proizvoda i procesnih uvjeta, čime se štede troškovi i smanjuje na minimalnu mjeru potencijalni otpad. Reologiju materijala treba kontrolirati unutar određenog raspona kako bi se osigurao nesmetani radni proces. Utjecaj strukture na reologiju važan je za razvoj polimera tijekom obrade. Dodatkom punila polimernim matricama, nastali polimerni kompoziti mogu imati znatno drugačija reološka svojstva od čistih matrica. Silika nanopunilo se na primjer koristi za povećanje viskoznosti emulzija zbog svog tiksotropnog svojstva.²⁷

Ovisnost smičnog napreznja o smičnoj brzini PVAc disperzije te kompozitne sustave PVAc disperzija+A200 i PVAc disperzija+R711 prikazana je na slikama 21. i 22.



Slika 21. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini kompozitnih sustava PVAc+A200

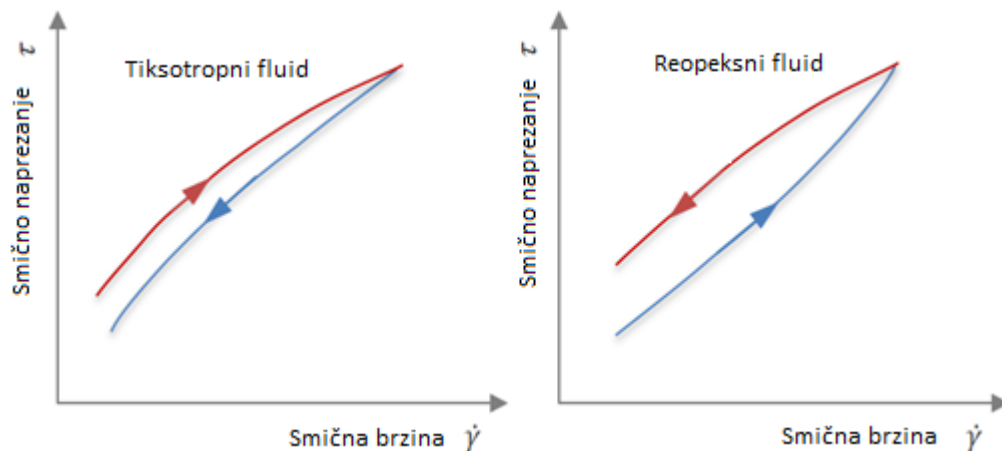


Slika 22. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini kompozitnih sustava PVAc+R711

Rezultati ispitivanja pokazali su da PVAc disperzija kao i kompoziti PVAc+silika ne pokazuju Newtonsko ponašanje, tj. linearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini. Iz slika 21. i 22. vidljivo je da PVAc disperzija kao i kompoziti s obje vrste silika nanopunila (A200 i R711) pokazuju ne-Newtonsko pseudoplastično ponašanje. Za Newtonske fluide karakteristično je da povećanjem smične brzine nema promjene viskoznosti dok za pseudoplastične fluide povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja viskoznosti.

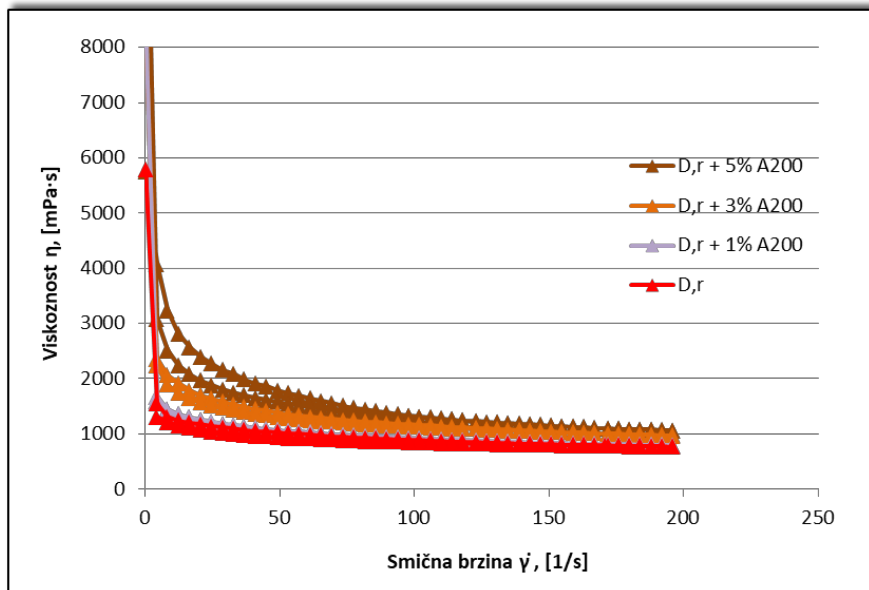
Dodatak 1% neobrađene silike A200 nema gotovo nikakav utjecaj na reologiju PVAc disperzije (slika 21.), dok dodatak većih udjela A200 utječe na reologiju PVAc disperzije. Kod kompozita PVAc+R711 dodatak već i 1% punila R711 značajno utječe na reologiju PVAc disperzije. Dodatak obrađene silike (Aerosil R711) ima značajno veći utjecaj na reologiju PVAc disperzije u odnosu na dodatak neobrađene silike (Aersoil 200) pri istoj koncentraciji punila.

Kod dodatka 5% neobrađenog i obrađenog silika nanopunila dolazi do pojave histereze na dijagramu ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini (slike 21. i 22). Viskoznost ovih fluida vremenski je ovisna tj. ovisi o smjeru povećanja ili smanjenja smične brzine. Kad je viskoznost fluida veća u smjeru povećanja smične brzine u odnosu na smjer smanjenja smične brzine govori se o tiksotropnim fluidima, a kad je viskoznost fluida manja u smjeru povećanja smične brzine onda su ti fluidi reopeksni (Slika 23.). Takvo ponašanje je posljedica stvaranja polimerne mreže koja može biti razorena (tiksotropija) ili može nastati (reopeksija) tijekom miješanja. Reopeksija je mnogo rjeđi fenomen, specifičan je za nastanak gela kod polimernih sustava uslijed umjerenog miješanja.²⁸

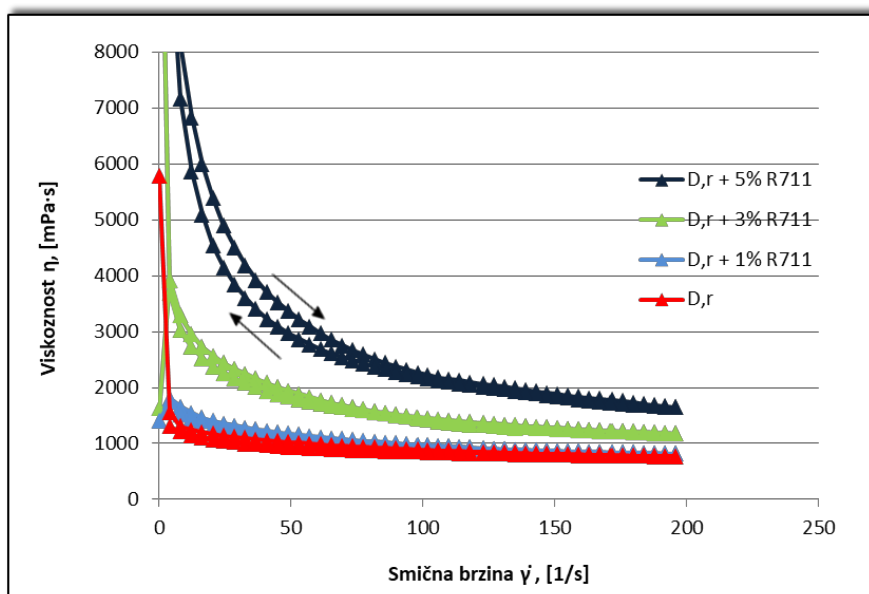


Slika 23. Prikaz ponašanja tiksotropnog i reopeksnog fluida

Na slikama 24.i 25. prikazana je ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini PVAc disperzije te kompozitnih sustava PVAc +A200 i PVAc+R711.



Slika 24. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini kompozitnih sustava PVAc+A200



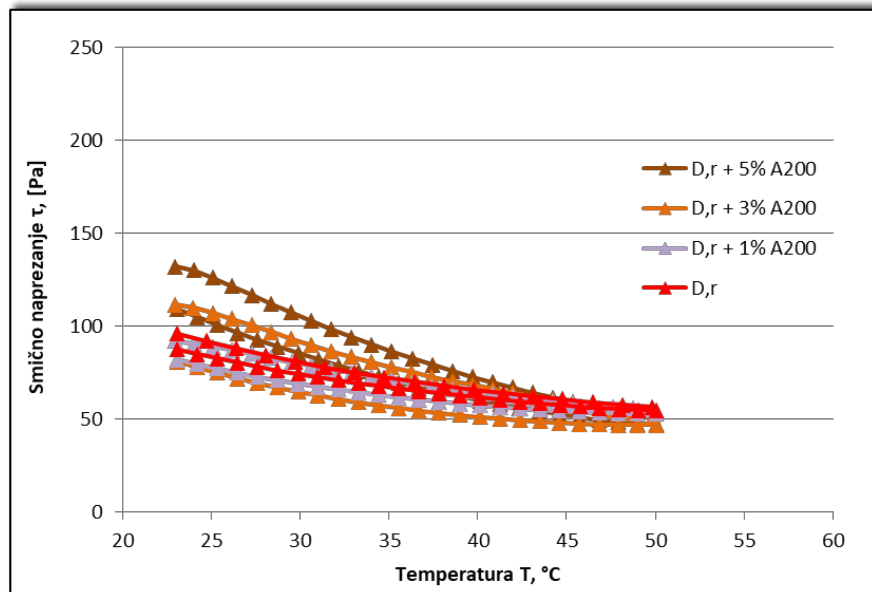
Slika 25. Ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini kompozitnih sustava PVAc+R711

Kompozitni sustav s punilom R711 ima veće vrijednosti η od kompozitnog sustava s punilom A200. Štoviše, PVAc sustav s 3% punila R711 (D,r+3% R711) pokazuje veću viskoznost od 5%-tnog sustava s punilom A200 (slike 24. i 25.). Rezultat toga mogu biti jače interakcije između površinski obrađene silike s PVAc matricom.

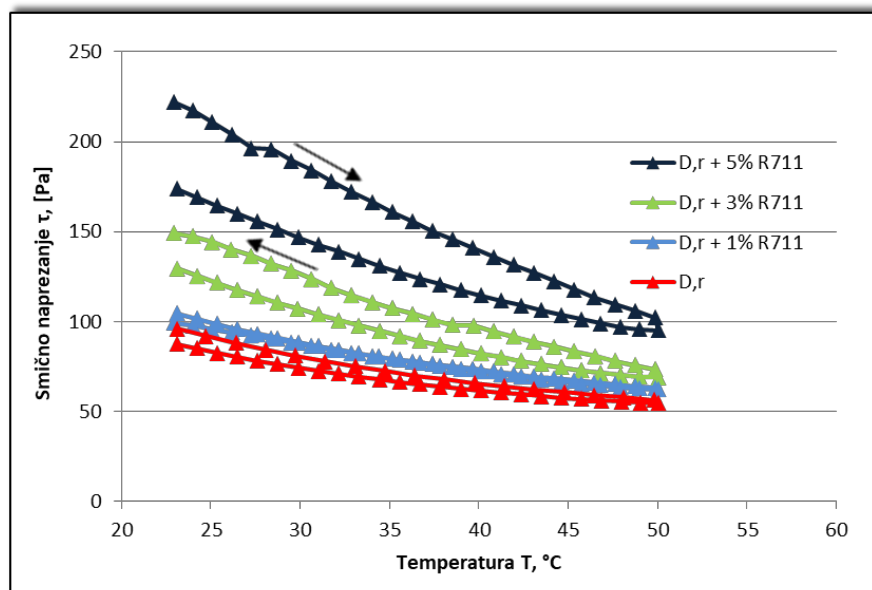
4.6. Utjecaj temperature na viskoznost PVAc disperzije i kompozita

PVAc/nano-SiO₂

Ovisnost smičnog napreznja o promjeni temperature PVAc disperzije te kompozitnih sustava PVAc+A200 i PVAc+R711 prikazana je na slikama 26. i 27.



Slika 26. Ovisnost smičnog napreznja o temperaturi PVAc+A200 kompozitnih sustava

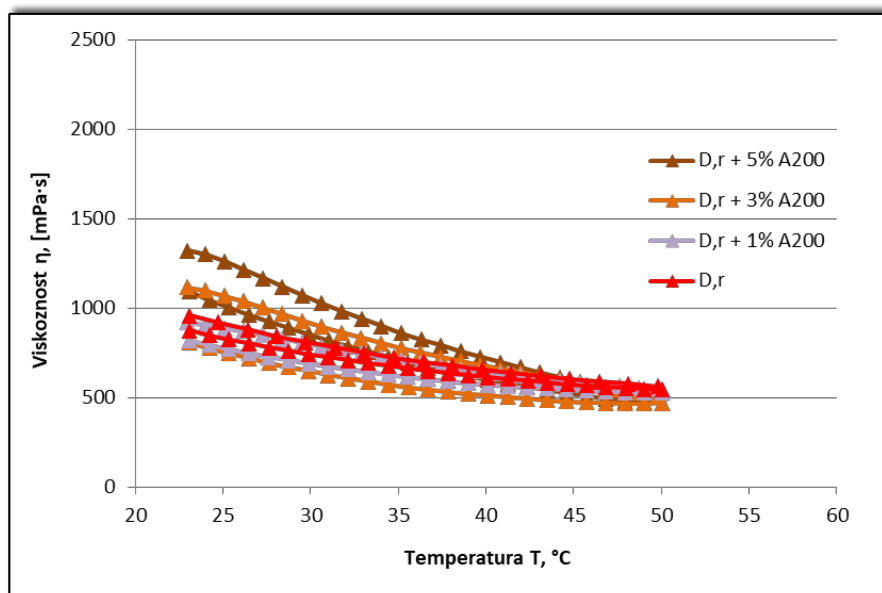


Slika 27. Ovisnost smičnog napreznja o temperaturi PVAc+R711 kompozitnih sustava

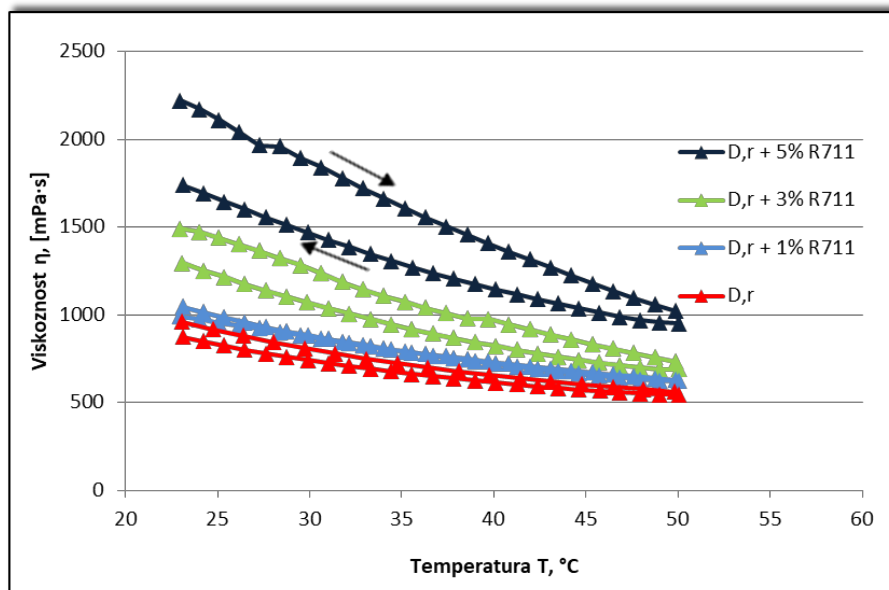
Iz dobivenih rezultata može se uočiti smanjenje smičnog napreznja povišenjem temperature te povećanje smičnog napreznja hlađenjem, što je u skladu sa literaturnim podacima za PVAc disperziju. Povećanjem temperature povećava se prosječna brzina molekula u disperziji i smanjuju se prosječne intermolekularne sile te je pri višim temperaturama vrijednost smičnog napreznja niža²⁹.

Dodatkom 1% neobrađene silike A200 nije došlo do znatnijih promjena u ovisnosti smičnog napreznja o temperaturi u odnosu na PVAc disperziju. Međutim, dodatkom većih koncentracija neobrađene silike A200 može se uočiti povećanje intervala smičnog napreznja za jednaku promjenu temperatura $[\frac{\Delta\tau}{\Delta T}(D,r + 5\%A200) > \frac{\Delta\tau}{\Delta T}(D,r + 3\%A200)]$. Nadalje, povećanjem koncentracije punila A200, razlike u vrijednostima smičnog napreznja na početku grijanja i na kraju hlađenja su sve veće i to tako da τ na početku grijanja ima veću vrijednost od τ nakon hlađenja iako je postignuta ista vrijednost temperature. Slično ponašanje je vidljivo i za sustave PVAc+R711, međutim promjena temperature značajnije doprinosi promjeni smičnog napreznja kompozita nego li je to slučaj s punilom A200.

Ovisnost viskoznosti o promjeni temperature za PVAc disperziju te kompozitne sustave PVAc disperzija + A200 i PVAc disperzija + R711 prikazana je na slikama 28. i 29.



Slika 28. Ovisnost viskoznosti o temperaturi PVAc+A200 kompozitnih sustava



Slika 29. Ovisnost viskoznosti o temperaturi PVAc+R711 kompozitnih sustava

Iz prikazanih rezultata očigledno je da su krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi identične krivuljama ovisnosti smičnog naprežanja o temperaturi.

Neznatna promjena viskoznosti kod 50°C kompozitnih sustava PVAc+A200 neovisno o količini punila u odnosu na značajan porast viskoznosti PVAc+R711 kompozita, osobito s 5% punila ukazuje na jače interakcije metakril silanom obrađenog punila s PVAc maticom.

Dobiveni rezultati ukazuju na značajniji utjecaj metakril silanom obrađene silike, R711 na reološka svojstva PVAc disperzije što je posljedica jačih interakcija metakrilnih skupina na površini punila s PVAc molekulama.

5. ZAKLJUČCI

- Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da se toplinska degradacija PVAc disperzije odvija kroz tri stupnja, a ostatak od 4% najvjerojatnije predstavlja količinu punila.
- Dostatno vrijeme miješanja PVAc disperzije i silika nanopunila za pripravu kompozita PVAc disperzija/nano-SiO₂ je 1h.
- Dodatkom silika nanopunila (Aerosil 200 i Aerosil R711) viskoznost kompozitnog sustava se povećava s povećanjem koncentracije punila u kompozitnom sustavu.
- Značajnije povećanje viskoznosti za istu koncentraciju punila utvrđeno je kod sustava u kojem je punilo obrađeno metakrilsilanom (Aerosil R711) zbog jačih interakcija između metakrilsilana i polimerne matrice PVAc.
- Određivanjem utjecaja promjene temperature na viskoznosti PVAc disperzije i kompozita PVAc/nano-SiO₂ utvrđeno je da se smično naprezanje i viskoznost smanjuju povećanjem temperature.
- Kompozitni sustavi s površinski obrađenom silikom R711 zbog snažnijeg međudjelovanja s polimernom matricom pokazuju veću promjenu viskoznosti s promjenom temperature nego sustavi s neobrađenom silikom A200.

6. LITERATURA

1. www.uni-stuttgart.de/mawi/aktuelles_lehrangebot/Lehrstuhl3/WS2016-17/mawiI/Rheology_Februar_2017.pdf (pristup 2. srpnja 2018.)
2. http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN013_V_1_U_Thermoplast.pdf (pristup 10. srpnja 2018.)
3. Paar A., Instructions and Safety Information, RheolabQC, Graz, 2018.
4. <http://www.kobis.hr/Prodajni-program/prodajni-program/oprema/reologija/ekstenzivni-reometri/> (pristup 1. rujna .2018.)
5. Ochowiak M., Broniarz-Press L., Rozanski J., Rheology and Structure of Emulsions and Suspensions, Journal of Dispersion Science and Technology, **33**:2 (2012) 177-184.
6. Ross C., Recommended mixing equipment for Emulsion Adhesives, Mixing Technology Insights, 249
7. Stipanelov Vrandečić N., Tehnološki proces organske industrije, 2013.
8. De Bruyn H., The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, 1999.
9. Gerhartz W, Executive Editor, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Adhesives, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1** (1985) 221-268.
10. Janović Z., Polimerizacija i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997
11. Novaković D., Obradni postupci povezivanja i spajanja materijala lepljenjem, brošura, 2011.
12. Abraham J, Sharika T., Soney C. G., Sabu T., Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites, Rheol: open access **1**:102 (2017)
13. Kladarić I., Materijali I- Polimeri
14. Utracki L.A., Commercial polymer blends. Springer US., London, 1998.
15. Hall C., Polymer Materials. J. Wiley & Sons, New York, 1991.
16. Favis B. D., C.B.B., Polymer Blends. Wiley, New York, 2000.
17. <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (pristup 13. srpnja 2018.)
18. Buhin, Z., Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-(metilmetakrilat)] / silika nanosustava, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

19. Evonik Industries AG, Technical Overview–AEROSIL–Fumed Silica, Hanau-Wolfgang, 2015
20. Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S. K., Koichi G., Sreekala M. S., Wiley-VCH, New York, 2013., str. 40.
21. Xie Y., Callum A.S. Hill, Xiao Z., Militz H., Mai C., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites: Part A* **41** (2010) 806–819.
22. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*. Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
23. Vaimakis T.C., *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Chemistry Department, Univeristy of Ioannina, P. O. Box 1186, Ioannina 45110, Greece.
24. Henies, P.J., *Thermal Methods of Analysis*. Chapman & Hall, Glasgow, 1995.
25. Rimez B., Rahier H., Van Assche G., Artoos T., Biesemans M., Van Mele B., The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability* **93** (2008) 800-810.
26. Rimez B., Rahier H., Van Assche G., Artoos T., Van Mele B., The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part II: Modelling the degradation kinetics, *Polymer Degradation and Stability* **93** (2008) 1222-1230.
27. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12099> (pristup 17. srpnja 2018.)
28. <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Viscosity3.html>. (pristup 2. rujna 2018.)
29. <https://physics.info/viscosity/> (pristup 2. rujna 2018)

