

# Utjecaj titanijevog dioksida na svojstva poliakrilatnih filmova

---

Jensch, Ruth Eva

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:438788>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Ruth Eva Jensch**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljača 2021.**

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

**Ruth Eva Jensch**

**Utjecaj titanijevog dioksida na svojstva poliakrilatnih filmova**

**DIPLOMSKI RAD**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

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

**Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić,**

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

**Zagreb, veljača 2021.**

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na stručnom vodstvu i prenesenom znanju prilikom izrade mog diplomskog rada. Zahvaljujem se kolegici Martini Zeljko za pomoć pri izvođenju eksperimentalnog dijela ovog rada i stručnim savjetima. Posebno zahvaljujem svojoj voljenoj obitelji, mami, tati, sestrama i baki na pruženoj ljubavi i podršci. Zahvaljujem i svojim dragim ljudima koji su mi olakšali studiranje i koji mi život čine ljepšim!*

## SAŽETAK

Poliakrilati (PAK) kao produkti emulzijske polimerizacije imaju široku primjenu u proizvodnji boja, premaza, adheziva i sl. Poliakrilat koji je ispitan u ovom radu je kopolimer metilmetakrilata i butilakrilata i koristi se kao zaštitni premaz za drvo. U svrhu očuvanja od UV zračenja premazu se dodaju nanočestice titanijevog dioksida koje mogu apsorbirati UV zračenje i time usporiti površinsku razgradnju drva. Sustavi PAK/TiO<sub>2</sub> pripremljeni su emulzijskom polimerizacijom na dva različita načina: *in situ* i *ex situ*. Pripremljeni su sustavi PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija s 1%, 2%, 3% i 4% TiO<sub>2</sub> u odnosu na masu monomera.

Kako bi se ispitaio utjecaj koncentracije titanijevog dioksida i načina pripreme na svojstva poliakrilatnih filmova provedena je karakterizacija filmova dobivenih iz emulzija koja uključuje: infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom signala, ispitivanje morfologije, UV – VIS spektroskopije, promjenu boje, ispitivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te ispitivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom (TGA).

Rezultati su pokazali da način pripreme emulzija nema utjecaj na raspodjelu punila, ali znatno utječe na dispergiranost odnosno stupanj aglomeracije punila. Uzorci dobiveni *ex situ* postupkom imaju lošiju dispergiranost i veće aglomerate. Uzorci filmova dobiveni *in situ* postupkom bolje apsorbiraju UV zračenje u odnosu na filmove dobivene *ex situ* postupkom i time bolje štite poliakrilatnu matricu od UV razgradnje. Vidjivi dio zračenja bolje propuštaju *ex situ* filmovi te imaju veću transparentnost. Promjena boje izraženija je kod *in situ* filmova te se povećava s porastom koncentracije TiO<sub>2</sub>. DSC tehnikom je utvrđeno da povećanje koncentracije TiO<sub>2</sub> kod oba načina pripreme dovodi do porasta temperature staklišta poliakrilata te da je ono izraženije u *ex situ* filmovima. Iz rezultata TGA utvrđuje se da dodatak TiO<sub>2</sub> neovisno o načinu pripreme povećava toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice u ranim i kasnijim fazama razgradnje.

**Ključne riječi:** poliakrilati, TiO<sub>2</sub>, *in situ* emulzijska polimerizacija, *ex situ*, FTIR, TGA, DSC, promjena boje, morfologija, UV – VIS spektroskopija

## ABSTRACT

Acrylic based polymers (PAKs) have wide application in the production of paints, coatings, adhesives etc. The polyacrylate investigated in this paper is a copolymer of methyl methacrylate and butyl acrylate and is used as a protective coating for wood. For protection against UV radiation, titanium dioxide nanoparticles, which can absorb UV radiation and thus slow the surface degradation of wood caused by exposure to UV rays, are added to the coating. PAK/TiO<sub>2</sub> are prepared by emulsion polymerization in two different ways: *in situ* and *ex situ*. PAK /TiO<sub>2</sub> emulsions with 1%, 2%, 3% and 4% TiO<sub>2</sub> by weight of monomers were prepared.

To examine the influence of titanium dioxide concentration and the method of preparation on the properties of polyacrylate emulsions, a characterization of films prepared from the emulsions was performed, including Fourier-transform infrared spectroscopy, morphology examination, UV - VIS spectroscopy, color change, thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA).

The results showed that the method of preparation does not have a significant effect on the distribution of fillers, but it significantly affects the degree of agglomeration. Samples obtained by the *in situ* process better absorb UV radiation compared to the systems obtained by the *ex situ* process and thus better protect the polyacrylate matrix from UV degradation. The visible part of radiation is better transmitted in *ex situ* films, which have greater transparency. The color change is more pronounced in films obtained by the *in situ* process and it increases with the increase of TiO<sub>2</sub> concentration. The DSC analysis has shown that the increase of TiO<sub>2</sub> concentration increases the glass transition temperature of polyacrylates and that the glass transition temperature increase is more pronounced in *ex situ* films. The results of the TGA indicate that the addition of TiO<sub>2</sub> regardless of the preparation method increases the thermal stability in the polyacrylate matrix in the beginning and later phases of degradation.

**Key words:** polyacrylates, TiO<sub>2</sub>, *in situ* emulsion polymerization, *ex situ*, FTIR, TGA, DSC, color change, morphology, UV – VIS spectroscopy

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Emulzijska polimerizacija .....	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije.....	2
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije.....	7
2.1.3. Stabilnost emulzija.....	9
2.2. Formiranje filma iz emulzije .....	10
2.3. Polimeri estera akrilne kiseline.....	11
2.3.1. Poli (metil-metakrilat) – PMMA .....	11
2.3.2. Poli (butil-akrilat) – PBA.....	12
2.4. Svojstva TiO <sub>2</sub> .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1. Materijali .....	14
3.2. Postupci pripreve PAK/TiO <sub>2</sub> emulzija .....	15
3.3. Postupak pripreve PAK/TiO <sub>2</sub> filmova.....	16
3.4. Karakterizacija filmova .....	17
3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) .....	17
3.4.2. Morfologija .....	19
3.4.3. UV – VIS spektroskopija .....	20
3.4.4. Promjena boje .....	20
3.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	21
3.4.6. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	22
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	23
4.1. Rezultati infracrvene spektrometrije s Fourierovom transformacijom signala .....	23
4.2. Morfologija .....	25
4.3. Rezultati UV – VIS spektroskopije.....	27
4.4. Promjena boje .....	31
4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) .....	32
4.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA).....	35

5. ZAKLJUČCI.....	42
6. LITERATURA.....	44
7. ŽIVOTOPIS .....	47



## 1. UVOD

Emulzijska polimerizacija je vrsta heterogene lančane polimerizacije kojom se dobiva emulzija koja se još naziva lateks. Lateks je termodinamički nestabilan sustav koji se sastoji od polimernih čestica dispergiranih u vodenoj fazi. [1] Na svojstva dobivenog lateksa pripremljenog emulzijskom polimerizacijom utječu mehanizam i kinetika reakcije polimerizacije, raspodjela veličina čestica, broj čestica i molekulska masa lateksa.

Poliakrilati dobiveni emulzijskom polimerizacijom imaju široku primjenu u industrijskoj proizvodnji premaza, boja, adheziva te drugih sintetskih materijala. [2] Poliakrilat korišten u ovom radu je kopolimer poli(metil-metakrilat)a i poli(butil-akrilat)a. Kombinacijom njihovih pojedinačnih svojstava kao što su dobra mehanička svojstva, velika prozirnost, elastičnost i otpornost na lom dobivena je emulzija koja se koristi kao premaz za drvo. Kako bi se navedena svojstva dodatno poboljšala poliakrilatu se dodaju anorganske čestice titanijevog dioksida nanometarske veličine. Takvi sustavi koji sadrže punila s najmanje jednom dimenzijom manjom od 100 nm nazivaju se polimerni nanokompoziti. Definirani su kao višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza sustava polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta, odnosno punilo. Svojstva kompozita ovise o omjeru komponenata i njihovoj kompatibilnosti, dispergiranoosti punila te njegovoj raspodjeli u polimernoj matrici. [3] Titanijev dioksid se kod polimera koristi kao punilo zbog svoje stabilnosti pod utjecajem UV zračenja i visokog indeksa loma svjetlosti. U polimernu matricu dodaje se *in situ* i *ex situ* postupcima pripreve.

Cilj ovog rada bio je provesti karakterizaciju *in situ* i *ex situ* sustava PAK/TiO<sub>2</sub> kako bi se ispitaio utjecaj koncentracije titanijevog dioksida i načina pripreve na svojstva poliakrilatnih filmova. Karakterizacija navedenih sustava uključuje infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), ispitivanje morfologije, UV-VIS spektroskopiju, promjenu boje, diferencijalnu pretražnu kalorimetrijom (DSC) te termogravimetrijsku analizu (TGA). Istraživanje navedenih sustava usmjereno je na njihovu primjenu kao premaza za drvo s ciljem zaštite drva od UV zračenja.

## **2. TEORIJSKI DIO**

### **2.1. Emulzijska polimerizacija**

Procesi polimerizacije se prema mediju u kojemu se provode dijele na homogene i heterogene procese. Emulzijska polimerizacija odgovara heterogenim polimerizacijskim procesima. Tekući monomeri, koji su netopljivi u vodi, uz pomoć emulgatora prevode se u stanje emulzije. Proizvod emulzijske polimerizacije je lateks - koloidna disperzija polimera čija veličina čestica iznosi 100 nm. Zbog nastanka koloidne disperzije emulzijska polimerizacija se nekada navodi kao disperzijska polimerizacija. Dobiveni lateks je niske viskoznosti te sadrži i do 60 % polimerne mase. U odnosu na procese u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulnih masa. [1]

Zbog ograničene dostupnosti prirodne gume, tijekom Drugog svjetskog rata prvi je put korišten postupak emulzijske polimerizacije za dobivanje sintetske stiren-butadien gume (SBR). [2] U današnje vrijeme postupkom emulzijske polimerizacije proizvode se tonske količine sintetskog lateksa koji ima široku primjenu - sintetičke gume, adhezivi, boje, premazi, dijagnostički testovi, nosači lijekova, polimerni nosači za pročišćavanje proteina itd. [4]

Emulzijske polimerizacije imaju brojne prednosti. Jedna od njih je ta da se kao disperzijski medij koristi voda koja je u usporedbi s organskim otapalima ekološki znatno prihvatljivija i jeftinija. Osim toga, u procesu emulzijske polimerizacije se jednostavno odvodi reakcijska toplina te se nastajanje polimera velikih molekulskih masa odvija uz velike brzine polimerizacije. Također, kao što je već ranije navedeno, nastaju emulzije relativno male viskoznosti koje omogućuju lako rukovanje s dobivenim lateksom. [5]

Nedostatak emulzijske polimerizacije je onečišćenje nastalog polimera emulgatorom ili drugim komponentama sustava, a za brojne primjene je potrebno i ukloniti vodu što zahtjeva dodatne postupke. [4]

#### **2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije**

Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomeri, disperzijski medij, inicijator i emulgator. Mogu se koristiti i neke pomoćne tvari kao što su pufri, kiseline, baze, sredstva protiv starenja, biocidi itd. [6]

### **2.1.1.1. Monomeri**

Najčešće korišteni monomeri u emulzijskoj polimerizaciji su butadien, stiren, akrilonitril, vinil-acetat, vinil-klorid, akrilna kiselina, metakrilna kiselina, akrilni i metakrilni esteri. [4] Monomeri koji se koriste u procesu emulzijske polimerizacije ključni su za određivanje osnovnih fizičkih, kemijskih i toplinskih svojstava proizvoda. Monomeri koji se koriste u emulzijskoj polimerizaciji najčešće su slabe topljivosti u vodi te im se topljivost povećava dodatkom emulgatora koji ih stabilizira u obliku kapljica monomera. Njihova veličina ovisi o geometriji miješanja, a obično iznosi 1 – 100  $\mu\text{m}$ . Jedan od važnih čimbenika pri odabiru monomera jest njegov utjecaj na temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ) dobivenog lateksa.  $T_g$  polimera je temperatura na kojoj polimer prelazi iz staklastog stanja u viskoelastično stanje. Proizvedeni lateks morao bi imati temperaturu staklastog prijelaza znatno ispod sobne temperature kako bi se dobili kontinuirani filmovi premaznog sredstva. Naime, niska  $T_g$  lateksa omogućava lako formiranje kontinuiranih filmova zbog velike pokretljivosti polimernih lanaca, a čvrstoća dobivenih filmova ovisi o vrsti i koncentraciji monomera. U cilju dobivanja lateksa navedenih svojstava nerijetko se miješaju dva ili više monomera različitih katarakteristika. Tako se primjerice kopolimeri stiren-butadiena koriste kao boje, papirnati premazi ili kao podloga za tapeciranje. Kopolimeri poli(butadiena) i stiren-butadiena prvenstveno se koriste za proizvodnju sintetičke gume. [7]

### **2.1.1.2. Disperzijski medij**

Kod emulzijskih polimerizacija kao disperzijski medij uglavnom se koristi voda zbog njezinih brojnih prednosti kao što su niska cijena, inertnost i prihvatljivost za okoliš. Osim toga, voda osigurava dobru provodnost topline i nisku viskoznost. Također, djeluje i kao medij prijelaza monomera iz monomernih kapljica do micela te predstavlja mjesto raspada inicijatora i nastajanja oligomera. [4] Na veličinu čestica nastalih procesom polimerizacije, njihovu stabilnost i nukleaciju može utjecati tvrdoća vode. Stoga se najčešće koristi deionizirana voda. U vodi koja se koristi kao disperzijski medij za emulzijsku polimerizaciju treba osigurati nizak sadržaj kisika budući da kisik predstavlja slobodni radikalni čistač, koji može 'ugasiti' inicijalne radikale i na taj način odgoditi početak polimerizacije. U tu se svrhu voda prije polimerizacije deoksigenizira pročišćavanjem plinovitim dušikom. [7]

### **2.1.1.3. Inicijatori**

Inicijatri su nužni u procesu emulzijske polimerizacije jer predstavljaju izvor slobodnih radikala koji iniciraju polimerizaciju. Podjela najčešće korištenih inicijatora u procesima polimerizacije:

- Inicijatori topljivi u vodenoj fazi: slobodni radikali nastaju samo u vodenoj fazi te se mogu nalaziti u micelama, monomernim česticama ili se prevode u oligomerne radikale nakon dodavanja otopljenih monomera.
- Inicijatori topljivi u vodenoj i monomernoj fazi: ova je vrsta inicijatora karakteristična jer se oni raspodjeljuju između dviju faza te im brzina razlaganja ovisi o fazi u kojoj se nalaze. (primjer: tert-butil hidroperoksid i 1,1 – difeniletan hidroperoksid.)
- Inicijatori netopljivi u vodenoj fazi: radikali nastaju u kapljicama monomerne emulzije, u zasićenim emulgatorskim micelama ili monomernim česticama. (primjer: benzol peroksid.)
- Redoks inicijatori: redukcijaska komponenta je emulgator ili njegov reakcijski produkt. ( Primjer: persulfati, vodikov peroksid i kumil hidroperkosid uz željezov sulfat.) [6]

#### **2.1.1.4. Emulgatori**

Emulgatori su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevinama (vodi i monomeru). [1] Smanjenje površinske napetosti postiže se na način da emulgatori smanjuju sile koje djeluju na dodrinim površinama dviju nemješljivih tekućina i time stvaraju vodene emulzije s tekućinama koje s vodom inače nisu mješljive. [8] Uloga emulgatora u procesu emulzijske polimerizacije uključuje i stabiliziranje kapljice monomera, stvaranje micela koje postaju mjesta polimerizacije te stabiliziranje formirane čestice lateksa kao i čestice koje nastavljaju rasti tijekom polimerizacije. Na taj način emulgatori sprečavaju agregaciju rastućih čestica što rezultira stabilnim produktom. [7]

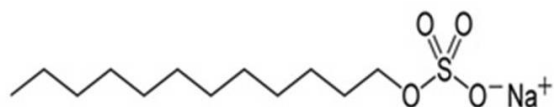
Emulgatori se sastoje se od hidrofobnog i hidrofilnog dijela. Hidrofobni dio su najčešće dugolančani ugljikovodici koji mogu biti različite duljine i prirode. [1]

Prema prirodi hidrofilnog dijela, emulgatore dijelimo na:

- *anionske emulgatore* (negativno nabijen hidrofilni dio molekule)
- *kationske emulgatore* (pozitivno nabijen hidrofilni dio molekule)
- *amfoterne emulgatore* (u kojima hidrofilna svojstva ovise o pH )
- *neionske emulgatore* (u kojima je hidrofilni dio neionska komponenta, npr. polioli, derivati šećera ili lanci etilen oksida). [9]

Kod procesa emulzijske polimerizacije najčešće se koriste anionski i neionski emulgatori zbog njihove kompatibilnosti s negativno nabijenim česticama lateksa. Ionizacijom anionskog emulgatora stvara se negativni naboj na njegovom hidrofilnom dijelu. [7] Natrij dodecil sulfat

(SDS) je najčešće korišteni anionski emulgator u procesu emulzijske polimerizacije. *Slika 1.* prikazuje ionizaciju SDS-a u vodi.

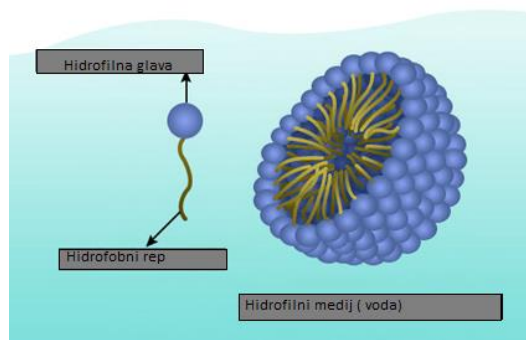


*Slika 1.* Struktura površinski aktivne tvari SDS [10]

Neionski emulgatori su polioksietilen alkilfenoli, polioksietilen alkoholi i esteri karboksilnih kiselina. [7] Oni ne disociraju u vodi. Osim ovih vrsta emulgatora u emulzijskim polimerizacijama mogu se upotrijebiti polimerni i reaktivni emulgatori. Polimerni emulgatori ('zaštitni koloid') su često neionski vodotopivi polimeri kao što je poli-vinil alkohol i poli-vinil pirolidon. Upotrebljavaju se za povećanje stabilnosti čestica lateksa protiv koagulacije. Reaktivni emulgatori mogu kopolimerizirati s glavnim monomerom i kovalentno se vezati na površinu lateksa. [4]

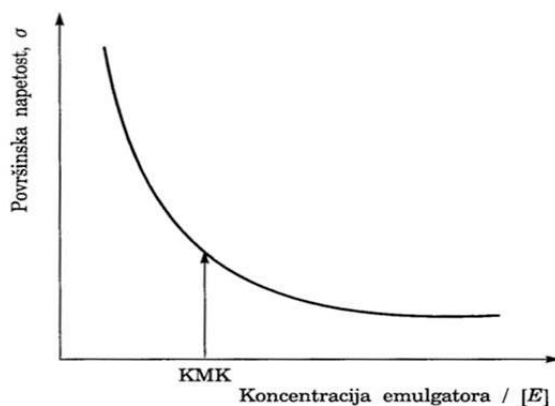
Emulgator se odabire prema konceptu hidrofilno–lipofilnog balansa (HLB). Svaki neionski i kationski emulgator imaju vrijednost HLB od 0-20. Ako emulgator ima HLB vrijednost između 0 i 9, tada se radi o hidrofobnom emulgatoru topljivom u ulju, a ako je HLB vrijednost između 10 i 20 tada se radi o hidrofilnom emulgatoru topljivom u vodi. Emulgator s HLB vrijednosti 10 je hidrofilno-lipofilno uravnotežen što znači da je hidrofobni dio okrenut prema uljnoj, a hidrofilni prema vodenoj fazi. Anionski emulgatori imaju HLB vrijednost veću od 20. [11]

Forma u kojoj se molekule emulgatora nalaze u vodenoj otopini ovisi o koncentraciji. Pri niskim koncentracijama emulgatori tvore prave molekularne otopine dok u višim koncentracijama tvore tzv. micide. Micide emulgatora su kolodine nakupine sastavljene od 50 - 100 molekula (*slika 2.*) Molekule emulgatora su u micelama orijentirane na način da je njihov hidrofilni dio okrenut prema vodi, a hidrofobni prema unutrašnjosti micide.



Slika 2. Micela emulgatora [12]

U trenutku uspostavljanja ravnoteže u vodenim otopinama većina će molekula emulgatora biti prisutna u obliku micela, a samo manji će dio biti u obliku molekulne otopine. Formiranje micela emulgatora započinje pri određenoj koncentraciji koja se naziva kritična micelarna koncentracija (KMK) i ona je karakteristična veličina svakog pojedinog emulgatora. [13] Povećanjem koncentracije emulgatora u vodi do KMK površinska napetost između organske i vodene faze naglo se smanjuje, kao što je vidljivo sa *slike 3*.



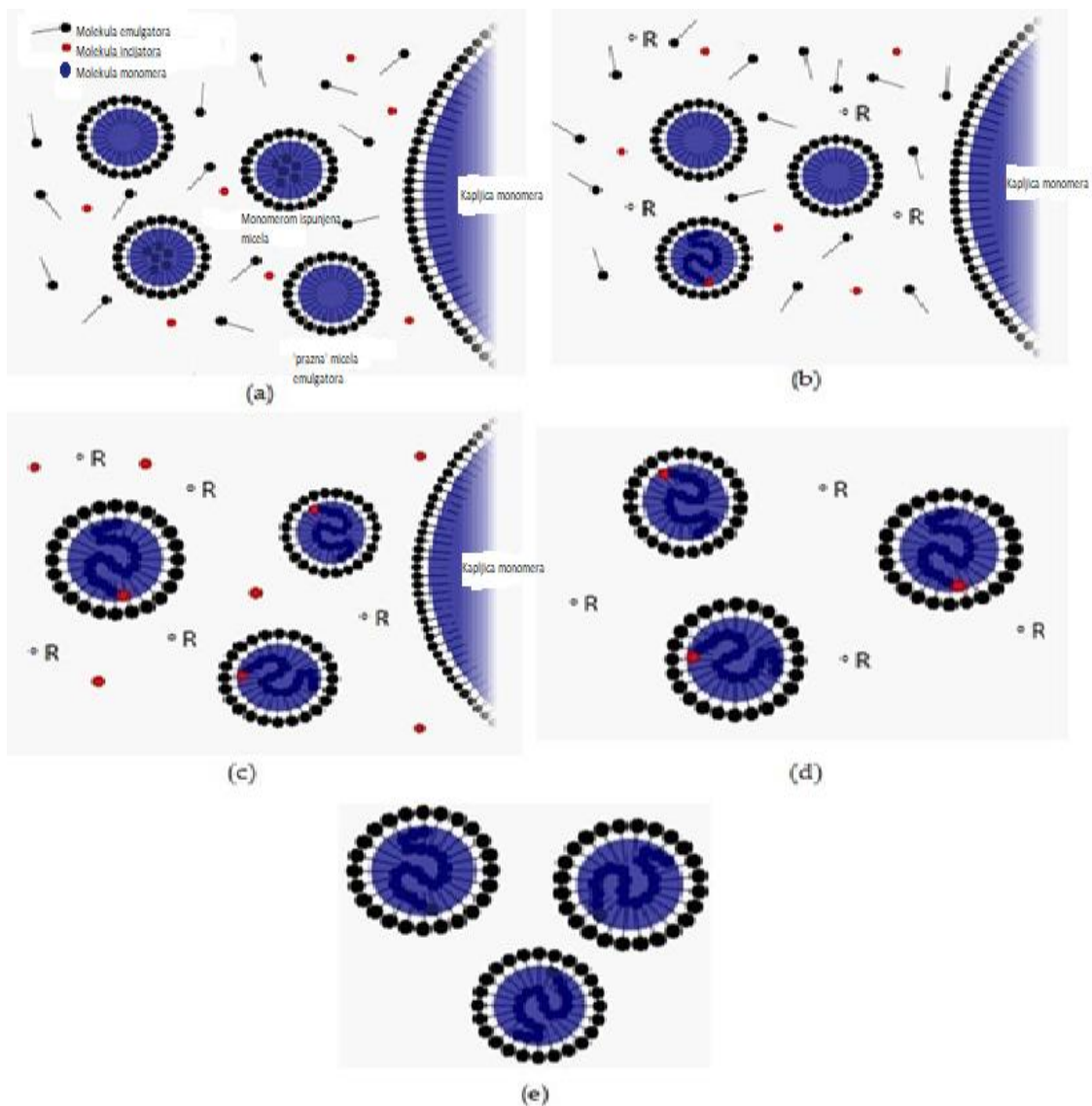
Slika 3. Utjecaj koncentracije emulgatora [E] na površinsku napetost između vodene i monomerne faze [1]

Molekule emulgatora difundiraju iz kontinuirane faze u granični sloj između kapljica te stvaraju elastični film i smanjuju međupovršinsku napetost. Međupovršinska napetost u graničnom sloju smanjuje se sporije nego na drugim područjima jer je difuzija spor proces zbog dugog difuzijskog puta. Adsorbirani sloj se fizički pomiče duž međupovršine ulje/voda u područje između dvije kapljice i sa sobom nosi tanki sloj kapljevine što sprječava stanjivanje graničnog

sloja i time koalescenciju kapljica dispergirane faze. Kako bi se osigurala brza adsorpcija emulgatora i time dovoljno smanjila međupovršinska napetost između dviju faza potrebno je osigurati dovoljnu količinu emulgatora. [14]

### 2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Mehanizam emulzijske polimerizacije opisuje se pomoću *Harkins-Smith-Ewartove* teorije. Ova se teorija primjenjuje u emulzijskim polimerizacijama kod kojih je monomer hidrofoban, inicijator topljiv u vodi te kada je koncentracija emulgatora znatno viša od KMK. Shematski prikaz *Harkins-Smith-Ewartove* teorije prikazan je na slici 4. [4]



Slika 4. Shematski prikaz mehanizma emulzijske polimerizacije [4]

Na samom početku polimerizacije, u sustavu se nalaze kapljice monomera (promjera 1-10  $\mu\text{m}$ ), emulgator u obliku nabubrenih micela (promjera 5-10 nm) te disperzijski medij. Većinski dio

monomera je u početku prisutan u obliku monomernih kapljica koje su stabilizirane molekulama emulgatora, a samo se manji dio monomera (otprilike 1%) nalazi unutar micela emulgatora. Tek neznatna količina monomera (oko 0,04%) se otopi u vodenoj fazi koja predstavlja disperziski medij. Osim navedenoga, u početku mogu postojati i manje količine otopljenih molekula emulgatora te 'prazne' micelle emulgatora. [4]

Mehanizam emulzijske polimerizacije *Harkins-Smith-Ewartova* teorija opisuje trima fazama odnosno intervalima.

- Interval I (stvaranje čestica odnosno nukleacija)

Proces polimerizacije započinje dodatkom inicijatora koji osigurava nastanak slobodnih radikala. Slobodni radikali difundiraju kroz vodenu fazu do nabubrenih micela emulgatora u kojima se nalaze monomeri, te iniciraju početak polimerizacije. [4] Slobodni radikali mogu difundirati i do kapljica monomera koje su stabilizirane molekulama emulgatora i tu započeti inicijaciju, ali obično takva inicijacija nije značajna u odnosu na inicijaciju u nabubrenim micelama emulgatora unutar kojih se nalaze molekule monomera. Reakcija propagacije traje sve dok sljedeći slobodni radikal ne difundira u nabubrenu micelu i s polimernim radikalom terminira reakciju. Završetak intervala I postignut je iscrpljivanjem micela. [15] U ovom se intervalu brzina polimerizacije povećava s vremenom reakcije te samo jedna od 100 - 1000 micela postaje polimerna čestica. [4] Ostvarena konverzija monomera u polimer u ovom intervalu iznosi oko 10%. [16]

- Interval II (rast čestica)

U drugom se intervalu polimerizacija odvija homogeno unutar nastalih polimernih čestica jer se koncentracija monomera održava konstantnom uslijed difuzije monomera iz kapljica monomera. Brzina polimerizacije je stoga konstantna. Povećanjem veličine polimernih čestica unutar micela posljedično se smanjuju kapljice monomera. Interval II se završava potpunim nestankom kapljica monomera i u tom trenutku polimerne čestice sadrže sve neizreagirane monomere. Stupanj konverzije monomera u polimer u intervalu II je 50 - 80%. [4]

- Interval III (završna faza)

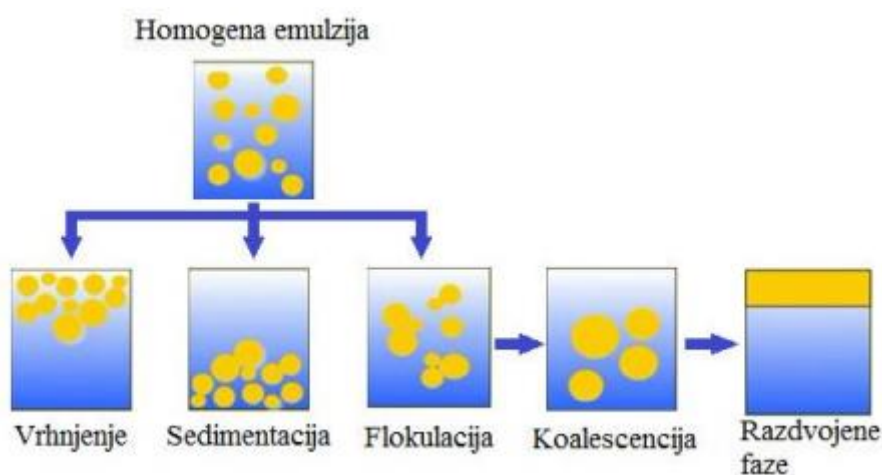
U završnoj se fazi polimerizacija nastavlja unutar polimernih čestica nastalih u I fazi koje su rasle u II fazi. Potpunim nestankom molekula monomera tj. njihovom potpunom konverzijom u polimer završava se faza III mehanizma emulzijske polimerizacije. [4] U trećem se intervalu brzina polimerizacije smanjuje jer više nisu prisutne kapljice monomera koje služe kao spremnik monomera tijekom polimerizacije. [16]



### 2.1.3. Stabilnost emulzija

Emulzija je termodinamički nestabilna disperzija dviju međusobno nemješljivih kapljevina od kojih je jedna dispergirana u obliku kapljica u drugoj tzv. kontinuiranoj fazi. [17] Miješanje ovakvih sustava omogućuje dodatak emulgatora čiji je izbor presudan za stabilnost same emulzije. [18]

U emulzijama dolazi do različitih procesa razdvajanja koji su prikazani na slici 5.



Slika 5. Mehanizmi destabilizacije emulzije [19]

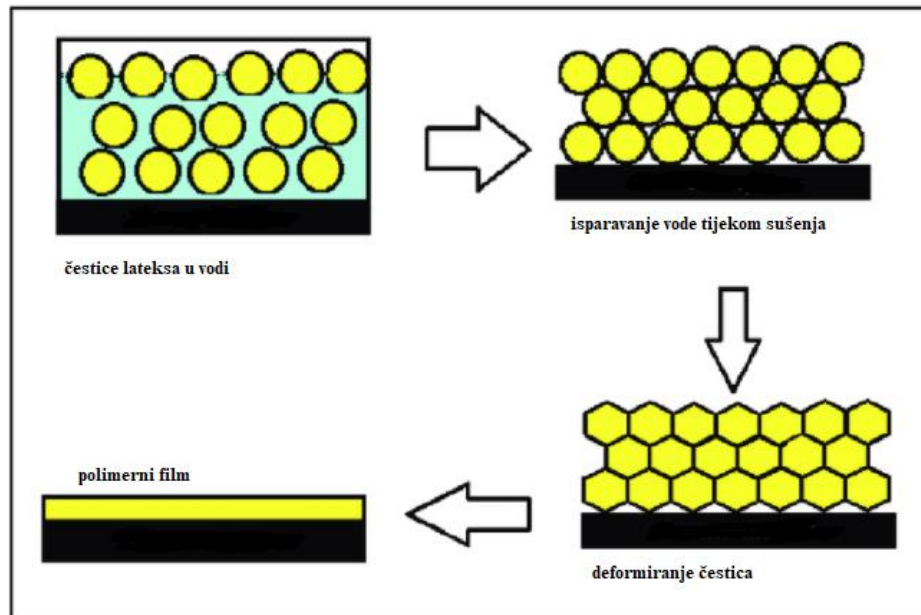
*Vrhljenje i sedimentacija* nastaju zbog razlike u gustoći pojedinih faza emulzije. Efekt nije nužno povezan s agregacijom kapljica te se kapljice mogu redispergirati zbog čega se ovakvi sustavi ne smatraju nestabilnima. [11]

*Flokulacija ili koagulacija* dispergiranih tekućih čestica odnosi se na međusobno agregiranje kapljica u emulziji. Predstavlja vrstu emulzijske nestabilnosti, međutim emulzija nije uništena sve dok postoje pojedinačne kapljice koje imaju mogućnost redispergiranja. [11]

*Koalescencija* je efekt koji se javlja nakupljanjem kapljica koje uzrokuje razdvajanje faza i time dovodi do nepovratnog uništenja emulzije. Do pojave koalescencije dolazi zbog tendencije kapljica za povećanjem vlastitog volumena. Brzina koalescencije kapljica predstavlja kvantitativnu mjeru stabilnosti emulzije. [11]

## 2.2. Formiranje filma iz emulzije

Nanošenjem emulzije na površinu nekog supstrata dolazi do formiranja kontinuiranog homogenog filma. Postupak prevođenja vodene disperzije lateksa u kontinuirani polimerni film izravno utječe na konačnu morfologiju i svojstva formiranog filma [20] Proces formiranja filma iz emulzije sastoji se od tri faze koje su prikazane na slici 6.



Slika 6. Proces formiranja filma iz emulzije [21]

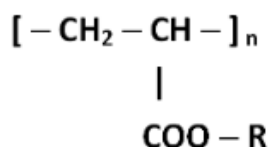
U prvoj fazi - fazi sušenja dolazi do isparavanja disperzijskog medija (vode) uslijed čega se čestice lateksa počinju međusobno približavati i dodirivati. Sljedeća faza je faza deformacije u kojoj dolazi do daljnjeg isparavanja vode. Komprimiranjem mekanih čestica lateksa kapilarnim silama dolazi do njihova deformiranja te čestice lateksa poprimaju oblik heksagona. [2] U prisutnosti tvrdih čestica dolazi do naprezanja i stvaranja pukotina. Ukoliko je  $T_g$  lateksa viša od temperature na kojoj se provodi formiranje filma postojat će velika je vjerojatnost razvitka filma s pukotinama. Brzina sušenja filma također ima utjecaj na razvitak pukotina – velika brzina pogoduje nastajanju velikog broja malih pukotina, a mala brzina sušenja nastajanju malog broja većih pukotina. [22] U završnoj fazi dolazi do međupovršinske interdifuzije polimernih lanaca te se formira film. [2]

MFFT (eng. *Minimum Film Formation Temperature*) je minimalna temperatura pri kojoj dolazi do formiranja kontinuiranog filma. MFFT je funkcija temperature staklastog prijelaza te je u većini slučajeva veća od  $T_g$ . [2] Ukoliko se formiranje filma provodi na temperaturi iznad MFFT kohezivne sile djeluju na čestice lateksa. Čestice se deformiraju i formira se kontinuirani

prozirni film. Ako se film formira na temperaturi ispod MFFT, čestice lateksa se neće deformirati i kao rezultat će se razviti pukotine te će doći do formiranja diskontinuiranog neprozirnog filma. Neprozirnost je posljedica raspršivanja svjetlosti na nastalim pukotinama filma. [23]

### 2.3. Polimeri estera akrilne kiseline

Među mnogobrojnim esterima akrilne kiseline najveću tehničku važnost imaju poliakrilati sa sljedećim alkilnim skupinama (R): -metil, -etil, -*n*-butil i 2-etil-heksil. [1] Struktura polimera estera akrilne kiseline - poliakrilata prikazana je na slici 7.



Slika 7. Struktura poliakrilata [24]

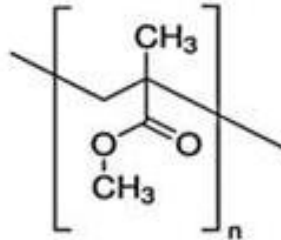
Poliakrilati se najčešće dobivaju postupkom emulzijske polimerizacije. Oni su ljepljivi i gumasti polimeri relativne molekulske mase do  $10^6$ , male tvrdoće te velike kemijske postojanosti prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla. Povećanjem duljine alkilne skupine smanjuje im se staklište, gustoća, čvrstoća i topljivost u polarnim otapalima, te istodobno raste rastezljivost, ljepljivost, žilavost te hidrolitička postojanost. [1]

Zahvaljujući navedenim svojstvima najviše se upotrebljavaju u industriji boja i lakova kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradi papira, tekstila, kože i drva. [1] Primjena poliakrilata može se proširiti kopolimerizacijom poliakrilata s drugim monomerima poput stirena, butadiena, akrilonitrila, vinil – klorida itd. Kopolimerizacijom s akrilnom ili metakrilnom kiselinom koje sadrže hidroksilne skupine raste im hidrofilitnost. [1] Imaju veliku prednost u primjeni utoliko što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako činiti „zelenu“ alternativu premazima na bazi organskih otapala. [25]

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

Poli (metil-metakrilat) (PMMA) amfoteran je polimer velike viskoznosti. Ima dobra optička svojstva te se stoga često naziva „organsko staklo“. Elastičnost molekula PMMA smanjuju supstituenti te polarnost esterskih skupina povećava međumolekulske sile što u konačnici dovodi do povećanja čvrstoće i površinske tvrdoće materijala. Nedostaci su mu krtost, niska temperatura uporabe i zapaljivost. [1] Do 1933. godine upotrebljavan je isključivo kao zaštitni

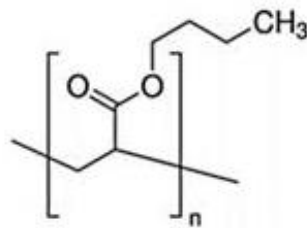
premaz, a danas se PMMA uglavnom, kao plastomerni materijal dobrih mehaničkih svojstava i velike kemijske postojanost, koristi u građevinarstvu za ostakljivanje zgrada, u automobilske industriji za vjetrobrane, za izradu instrumenata, namještaja itd. [1] Kemijska struktura PMMA prikazna je na *slici 8*.



*Slika 8.* Kemijska struktura PMMA [24]

### 2.3.2. Poli (butil-akrilat) – PBA

Poli (butil-akrilat) je poliakrilatni ester dobiven iz butanola i akrilatne kiseline. Bezbojan je materijal oštra karakteristična mirisa, a odlikuje ga mala čvrstoća, velika rastezljivost, prozirnost te otpornost na lom. [9] Koristi se za izradu boja, ljepila, premaza, brtvila. [26] Kemijska struktura PBA prikazana je na *slici 9*.



*Slika 9.* Kemijska struktura PBA [24]

## 2.4. Svojstva TiO<sub>2</sub>

Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>), ima primjenu u mnogobrojnim proizvodima (kozmetika, boje za zidove, lakovi, tekstil, papir, plastika, lijekovi i hrana). Svojstva TiO<sub>2</sub> koja mu omogućuju široku primjenu su njegova neotrovnost, visoki indeks loma svjetlosti te stabilnost pod utjecajem UV zračenja. [25] Često se koristi kao punilo u polimernim nanokompozitima na bazi poliakrilata koji se primjenjuju kao premazi koji štite drvo od UV zračenja. Dodatkom TiO<sub>2</sub> u osnovni poliakrilatni premaz, zbog reflektiranja svjetlosti, dolazi do izraženijeg bijelog

obojenja koje na površini drva uzrokuje „mliječni efekt“ te se stoga  $\text{TiO}_2$  koristi i kao bijeli pigment u premazima. [25]

Javlja se u tri amorfna kristalinična oblika: anatas, rutil i brukit. Za zaštitu premaza drva od UV zračenja najviše se primjenjuje titanijev dioksid rutilnog oblika. Proizvodi se u obliku praha, kristala, tankih filmova, nanocjevčica i nanošipki. U kemijskim se sintezama najčešće koristi kao disperzija u tekućoj fazi. [27] Zbog velikog omjera površine u odnosu na veličinu, nanočestice  $\text{TiO}_2$  imaju veliku tendenciju aglomeriranja. Aglomeracija čestica  $\text{TiO}_2$  može se izbjeći modificiranjem površine punila spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima. Time se postiže bolja dispergiranost  $\text{TiO}_2$  u tekućoj fazi koja znatno utječe na izdržljivost premaza tijekom izloženosti UV zračenju. Naime, nepotpuna dispergiranost čestica pigmenta uzrokuje neujednačen premaz i time smanjuje njegovu učinkovitost. [28]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Emulzijskom je polimerizacijom dobivena emulzija čiste poliakrilatne matrice, PAK, te *in situ* i *ex situ* emulzije PAK/TiO<sub>2</sub>. Iz pripremljenih emulzija izvučeni su tanki filmovi te je provedena njihova karakterizacija.

#### 3.1. Materijali

Materijali korišteni tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije PAK prikazani su u *tablici 1*.

*Tablica 1.* Korišteni materijali u postupku emulzijske polimerizacije PAK/TiO<sub>2</sub> sustava

<b>Monomeri</b>	Metil-metakrilat ( <b>MMA</b> ) Butil-akrilat ( <b>BA</b> )
<b>Disperzijski medij</b>	Demineralizirana voda
<b>Emulgatori</b>	Disponil FES 77 ( <b>SDS</b> )
<b>Inicijatori</b>	Amonijev persulfat ( <b>APS</b> )

Za sintezu poliakrilatnih emulzija kao monomeri su korišteni metil-metakrilat (MMA) i butil-akrilat (BA) u omjeru 50:50. Butil-akrilat (BA), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, proizvođača Sigma Aldrich, molekulske mase 128,7 g/mol, gustoće 0,894 g/mL pri 25 °C, vrelišta 145 °C, bezbojna je tekućina netopljiva u vodi (1,4 g/l pri 20 °C), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom. Metil-metakrilat (MMA), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, proizvođača Acros Organics, molekulske mase 100,12 g/mol, gustoće 0,930 g/mL, vrelišta 100 °C, bezbojna je tekućina male topljivosti u vodi (15,9 g/L pri 20 °C), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom. U procesu emulzijske polimerizacije kao disperzijski medij korištena je demineralizirana voda, amonijev persulfat (APS) kao inicijator i Disponil FES 77 kao anionski emulgator. Amonijev persulfat (APS), (NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> je u obliku bijelih kristala, molekulske mase 228,18 g/mol, topljiv je u vodi te se raspada pri temperaturama većim od 80 °C. Anionski emulgator natrijev lauril sulfat eter komercijalnog naziva DISPONIL FES 77, proizvođača Cognis, bezbojna je tekućina, molekulske mase ~ 420 g/mol, gustoće 1,05 g/mL pri 25 °C, kritične micelarne koncentracije u čistoj vodi 8,2 mmol/L pri 25 °C HLB vrijednosti 40.

### 3.2. Postupci priprave PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija

Emulzije PAK/TiO<sub>2</sub> pripravljene su *in situ* i *ex situ* postupkom emulzijske polimerizacije. Emulzijska polimerizacija se zasniva na polimerizaciji monomera u disperzijskom mediju uz prisutnost inicijatora. Aparatura u kojoj se provodila polimerizacija prikazana je na *slici 10*.



*Slika 10.* Aparatura za proces emulzijske polimerizacije

Aparatura se sastoji od četverogrlog reaktora od 1000 mL, miješala, povratnog hladila, lijevka za dokapavanje, osjetila temperature, cijevi za uvođenje inertnog plina (dušika) te uljne kupelji.

Prvi korak u procesu priprave je priprema TiO<sub>2</sub> disperzija. Disperziji TiO<sub>2</sub> dodaje se voda i stavlja se na magnetsku miješalicu. Miješanje se provodi brzinom od 600 rpm uz zagrijavanje do temperature od 80 °C. Postupak emulzijske polimerizacije započinje pripremom monomera BA i MMA, u jednakim omjerima pri temperaturi od 20 °C. Zatim se priprema predemulzija koju čine: emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri i inicijator (APS). Reaktor se

zagrijava na temperaturu od 75 – 80 °C. Nakon što je postignuta ciljana temperatura u reaktor koji sadrži disperziju TiO<sub>2</sub> i vodu dodaje se predemulzija 3 h kap po kap u struji dušika i započinje polimerizacija. Nakon što se doda sva predemulzija, u reaktor se dodaje mala količina vodene otopine inicijatora APS-a kako bi sav neizragirani monomer polimerizirao. Zatim slijedi stabilizacija od 45 minuta, nakon koje se emulzija uz daljnje miješanje hladi i ispušta iz reaktora. Postupak pripreve čiste PAK emulzije provodi se na isti način kao i *in situ* emulzijska polimerizacija PAK/TiO<sub>2</sub> s time da se na početku procesa u reaktor dodaje samo voda. Reaktor se zagrijava te se, nakon što je postignuta željena temperatura (80 °C), u reaktor dodaje predemulzija i postupak se nastavlja opisanom procedurom. *Ex situ* priprema emulzija sastoji se od zamješavanja čiste poliakrilatne emulzije i disperzije TiO<sub>2</sub> na magnetskoj miješalici 1 h pri 250 rpm.

Opisanim postupcima pripravljene su emulzije s 1, 2, 3, i 4 % TiO<sub>2</sub> nanopunila u odnosu na masu monomera (Tablica 2).

Tablica 2. Pripravljenih emulzija PAK/TiO<sub>2</sub> sustava

PAK	
PAK + 1% TiO <sub>2</sub> <i>in situ</i>	PAK + 1% TiO <sub>2</sub> <i>ex situ</i>
PAK + 2% TiO <sub>2</sub> <i>in situ</i>	PAK + 2% TiO <sub>2</sub> <i>ex situ</i>
PAK + 3% TiO <sub>2</sub> <i>in situ</i>	PAK + 3% TiO <sub>2</sub> <i>ex situ</i>
PAK + 4% TiO <sub>2</sub> <i>in situ</i>	PAK + 4% TiO <sub>2</sub> <i>ex situ</i>

### 3.3. Postupak pripreme PAK/TiO<sub>2</sub> filmova

Filmovi iz PAK/TiO<sub>2</sub> emulzije pripremljeni su nanošenjem emulzije pomoću aplikatora debljine 300 μm na staklenu površinu. Nanošeni filmovi sušeni su na sobnoj temperaturi 24 h kako ne bi došlo do naglog isparavanja vode koje bi moglo uzrokovati pucanje filma. Nakon 24 h filmovi su dodatno sušeni 6 sati pri temperaturi od 50 °C.



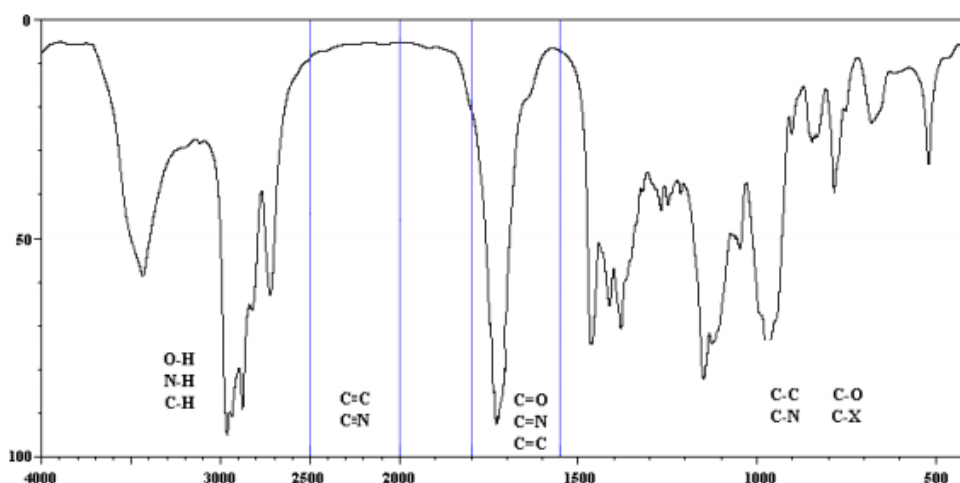
### 3.4. Karakterizacija filmova

Karakterizacija PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija uključuje infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom signala, ispitivanje morfologije, UV-VIS transmitancije, promjenu boje, ispitivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te ispitivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom (TGA).

#### 3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrvena (IR) spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Područje koje obuhvaća infracrvena spektroskopija odgovara elektromagnetskom zračenju u rasponu od 0,25 – 1,5  $\mu\text{m}$ . [29] IR spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su jačina veze, masa atoma u vezi te vrsta vibracije. [29]

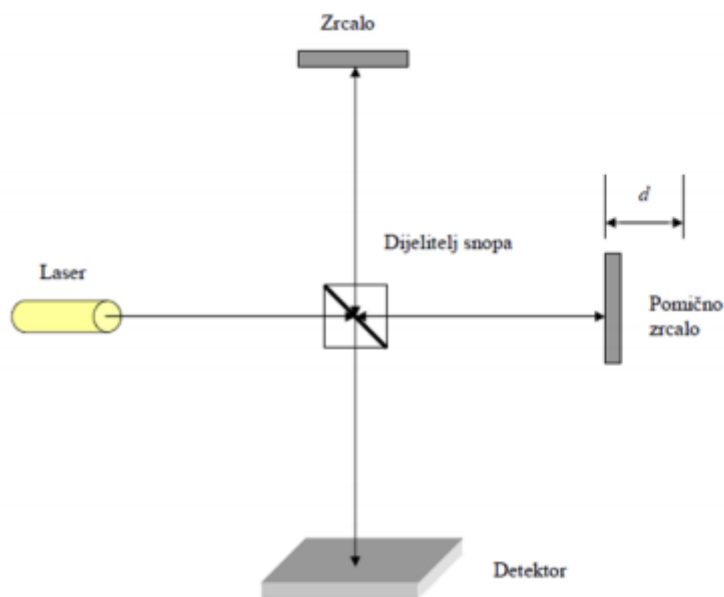
Infracrveni spektar prikazan na *slici 11*. prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina na točno definiranim područjima valnih brojeva. Na apscisi je najčešće valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ), a na ordinati transmitancija (%) ili apsorbancija (a.u.).



Slika 11. Infracrveni (IR) spektar [29]

Prilikom interpretacije samo se određeni signali interpretiraju u IR spektrima, te se nikada ne pripisuju sve vrpce nekoj funkcionalnoj skupini. Iz podataka o valnom broju na kojemu se pojavljuju određene vrpce pri definiranim područjima IR spektra, definiraju se skupine te vrsta veze koja je prisutna u promatranoj molekuli. Na taj se način nedefinirana ispitivana molekula može razvrstati na određene skupine molekula od kojih se sastoji prema posjedovanju vrpce karakterističnih za te veze odnosno skupine. Međutim, interpretacijom IR spektra ne može se donijeti zaključak o kompletnoj strukturi ispitivane molekule već je potrebno je kombinirati informacije prikupljene analizom rezultata drugih spektroskopskih i spektrometrijskih tehnika. [29]

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) je infracrvena spektroskopska tehnika mjerenja kod koje se infracrveno svjetlo propušta kroz interferometar i zatim kroz ispitivani uzorak. Svi FTIR spektrometri koriste Michelsonov interferometar s dvostrukim snopom zračenja koji se sastoji se od lasera, djelitelja snopa (koji djelomično propušta, a djelomično reflektira svjetlost koja dolazi iz izvora), dva zrcala i detektora. [30] Na slici 12. prikazana je shema Michelsonovog interferometra.



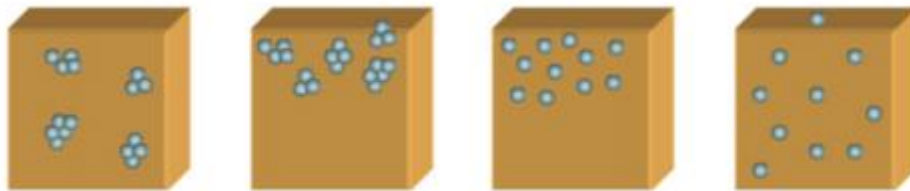
Slika 12. Shema Michelsonovog interferometra [30]

Dobiveni se rezultati obrađuju Fourierovim transformacijama te se prikazuju u spektru kao pikovi koji su karakteristični za pojedine skupine od kojih se sastoji ispitivani uzorak. [30]

### 3.4.2. Morfologija

Morfologija nanokompozitnih polimernih sustava podrazumijeva veličinu punila, njegovu dispergiranost i raspodjelu unutar polimerne matrice. Različita svojstva polimernih nanokompozita ovise o morfologiji nastaloj tijekom postupka pripreve. Morfologija polimernih nanokompozita ovisi o nizu parametara među kojima su koncentracija čestica punila i metoda pripreve polimernih nanokompozita. [31] Morfologija je važna i za razumijevanje makromolekularnog ponašanja te tehnoloških i praktičnih primjena polimera.

Priprava kompozita ima za cilj jednoliku raspodjelu i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Pod pojmom raspodjele podrazumijeva se homogenost punila u polimernoj matrici, a pod pojmom dispergiranosti razina aglomeriranosti punila. Kao konačni rezultat pripreve nanokompozita moguće je, kao što je prikazano na *slici 13.*, dobiti nanokompozit s: dobrom raspodjelom i slabom dispergiranostu, slabom raspodjelom i slabom dispergiranostu, slabom raspodjelom i dobrom dispergiranostu i dobrom raspodjelom i dobrom dispergiranostu. Najpovoljniji je onaj nanokompozit koji ima i dobru raspodjelu i dobru dispergiranost punila. [3]



*Slika 13.* Moguće morfologije nanokompozita [3]

Uvid u morfologiju nekog polimera postiže se mikroskopskim proučavanjem. U ovom je istraživanju morfologija filmova ispitana optičkim mikroskopom Axio Zoom V16 tvrtke Zeiss na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Filmovi su mikroskopirani pri povećanju od 100x. Optički mikroskop je vrsta mikroskopa koji koristi vidljivu svjetlost i sustav leća za ispitivanje sitnih uzoraka koji nisu vidljivi golim okom. Kao izvor svjetlosti se može koristiti dnevno svjetlo usmjereno preko zrcala ili kontrolirani izvor svjetlosti iz mikroskopa.

### 3.4.3. UV – VIS spektroskopija

Spektroskopija vidljivog i ultraljubičastog zračenja (UV – VIS spektroskopija) je spektroskopska metoda koja koristi zračenje vidljivog i bliskog ultraljubičastog dijela spektra. Djelovanjem zračenja na atome i/ili molekule dolazi do pobuđivanja elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje pri čemu dolazi do elektronskih prijelaza koji ovise o vrsti veza u molekulama. Ultraljubičasti dio spektra koji se koristi u ovoj metodi odgovara valnim duljinama od 200 – 400 nm, a vidljivi dio spektra od 400 – 800 nm. Pomoću UV – VIS spektroskopije analiziraju se organske molekule i polimerni materijali koji u svojoj strukturi sadrže nevezne elektrone. [32]

Uređaji koji služe za UV – VIS spektroskopiju nazivaju se spektrofotometri. Kao izvor zračenja koriste se deuterijska i volframova lampa. Deuterijska lampa koristi se kao izvor zračenja koje pripada UV dijelu spektra. U kvarcnoj se cijevi provodi električno pražnjenje nad deuterijem koji se u njoj nalazi pod određenim tlakom. Izvor zračenja VIS dijela spektra je volframova lampa. Zračenje se usmjerava na uzorak, a propušteno zračenje se detektira na fotodiodama. Ispitivani filmovi dobiveni iz *in situ* i *ex situ* emulzija lijepe se na staklenu kivetu za uzorke. Za ispitivanja u vidljivom dijelu spektra koriste se staklene kivete, a za UV dio spektra upotrebljavaju se kivete od kvarca jer staklo apsorbira UV zračenje. [32]

### 3.4.4. Promjena boje

Mjerenje boje uzoraka filmova provedeno je na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pomoću spektralnog fotometra Microflash 100d Datacolor. Mjerenja su provedena na 3 mjerna mjesta te je izračunata srednja vrijednost ukupne razlike u boji. Filmovi su tijekom mjerenja postavljeni na bijeli papir u svrhu postizanja jednakih mjerenih uvjeta.

Ukupna promjena boje ( $\Delta E^*$ ) izračunata je prema CIE  $L^*a^*b^*$  sustavu boja, prema jednadžbi:

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

$\Delta E^*$  - ukupna razlika u boji uzorka u odnosu na boju referentnog uzorka,

$L^*$  - razlika u svjetlini (+ svjetlije, - tamnije),

a\*, b\* - koordinate kromatičnosti na crveno-zelenoj i žuto-plavoj osi. ( $\Delta a^*$ : + povećanje udjela crvenog tona, - povećanje udjela zelenog tona;  $\Delta b^*$ : + povećanje udjela žutog tona, - povećanje udjela plavog tona).

### 3.4.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je instrumentalna tehnika karakterizacije toplinskih svojstava materijala. Načelo rada ove metode temelji se na zagrijavanju i hlađenju ispitivanog uzorka programiranom brzinom. Paralelno se zagrijavanje i hlađenje provodi i na referentnom uzorku. Za vrijeme mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ( $\Delta T=0$ ), a da bi se to ostvarilo uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline, koja se registrira kao pik na DSC krivulji. Zagrijavanjem i hlađenjem uzorka dolazi do toplinskih prijelaza (npr. taljenja ili kristalizacije, staklasti prijelaz) koji rezultiraju endotermnim ili egzotermnim promjenama. [33]

Za ispitivanje je korišten diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler toledo DSC 823e. Uzorci filmova iznosili su otprilike 10 mg te su pojedinačno stavljani u aluminijske posudice koje su potom zatvorene prešanjem. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika s protokom od 50 L/min. Brzina promjene temperature zagrijavanja/hlađenja uzoraka iznosila je 10 °C/min. Aluminijska posudica sa uzorkom i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica) toplinski su tretirani prema temperaturnom programu koji je prikazan u *tablici 3*.

*Tablica 3.* Program zagrijavanja i hlađenja uzorka

Redni broj ciklusa	Raspon temperatura
1.	25 °C do -30 °C
2.	izotermno 2 min na -30 °C
3.	od -30 °C do 100 °C
4.	izotermno 2 min na 100 °C
5.	od 100 °C do -30 °C
6.	izotermno 3 min na -30 °C
7.	od -30 °C do 100 °C
8.	100 °C do 25 °C

### **3.4.6. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrijska analiza (TGA) upotrebljava se za određivanje toplinske stabilnosti uzoraka polimera. Toplinska se stabilnost određuje tako da se mjeri gubitak mase odnosno brzina gubitka mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Termogravimetrijska analiza, osim određivanja toplinske stabilnosti, omogućuje praćenje mehanizma razgradnje materijala, kinetike razgradnje i određivanje udjela pojedine komponente u višefaznom sustavu. Razlikuju se dvije vrste termogravimetrijske analize - izotermna termogravimetrija i neizotermna termogravimetrija. Izotermnom termogravimetrijom prati se gubitak mase pri stalnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu, a neizotermnom termogravimetrijom se prati gubitak mase u ovisnosti o temperaturi. [34] U ovom se radu provodila neizotermna termogravimetrijska analiza.

Toplinska stabilnost polimernih materijala definirana je temperaturom početka razgradnje uzorka pri određenoj brzini njegova zagrijavanja. Termogravimetrijskom se analizom dobivaju termogrami koji imaju dvije krivulje: termogravimetrijsku krivulju te njezinu derivaciju.

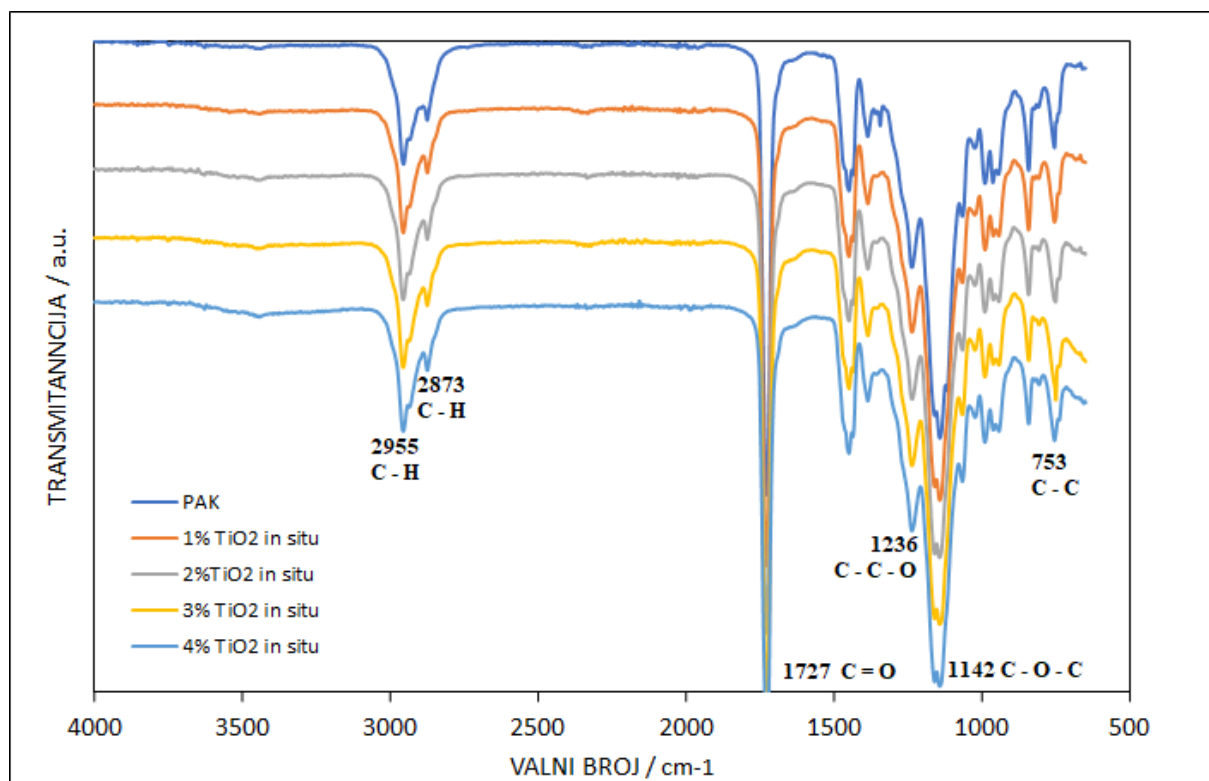
Ispitivanje toplinskih svojstva pripremljenih filmova termogravimetrijskom analizom provedeno je na uređaju TGA Q500 proizvođača TA instruments. Ispitivani uzorci filmova imali su masu od približno 10 mg ( $\pm$  0,5 mg). Uzorci su zagrijavani od sobne temperature do 600 °C u struji dušika protoka 60 mL/min. Brzina zagrijavanja uzoraka bila je 10 °C/min.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

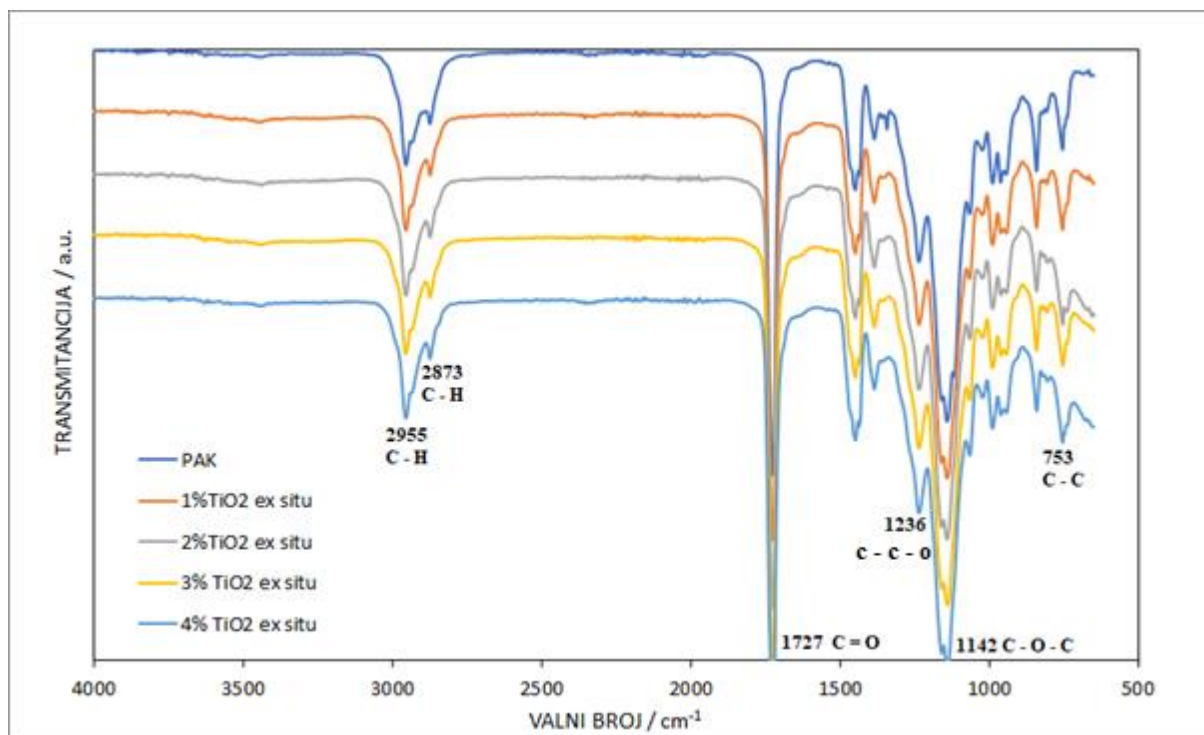
Sustavi emulzija PAK/TiO<sub>2</sub> uspješno su sintetizirani emulzijskom polimerizacijom na dva različita načina pripreve - *in situ* i *ex situ*. Filmovi iz PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija karakterizirani su ispitivanjem morfologije, UV-VIS transmitancije, promjene boje i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala. Toplinska svojstva određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA). Navedena karakterizacija provedena je na uzorcima filmova pripremljenim *in situ* i *ex situ* postupcima s dodatkom od 1, 2, 3, i 4 mas % TiO<sub>2</sub> punila.

### 4.1. Rezultati infracrvene spektrometrije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) korištena je za identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u dobivenim filmovima. Na slikama 14. i 15. grafički su prikazani rezultati FTIR analize za uzorke dobivene *in situ* i *ex situ* postupcima pripreve.



Slika 14. Grafički prikaz rezultata FTIR analize za uzorke dobivene *in situ* postupkom pripreme



Slika 15. Grafički prikaz rezultata FTIR analize za uzorke dobivene *ex situ* postupkom pripreme

Na grafičkim su rezultatima FTIR analize naznačene specifične vrpce na spektru koje su karakteristične za poliakrilate. Vrpce na spektru valnog broja  $2955\text{ cm}^{-1}$  te valnog broja  $2873\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C – H skupinama. Na valnom broju  $1727\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca koja odgovara C = O skupini, a na valnom broju  $1236\text{ cm}^{-1}$  C – C – O skupini. Skupina C – O – C odgovara vrpci s valnim brojem  $1142\text{ cm}^{-1}$ . Na valnom broju  $753\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vrpca koja odgovara vibraciji C – C veze. [35] Vrpce čestica TiO<sub>2</sub> nalaze se na valnom broju  $700\text{ cm}^{-1}$ . Međutim, one nisu vidljive na grafičkom prikazu rezultata FTIR analize jer je moguće da su udjeli čestica TiO<sub>2</sub> manji od stupnja osjetljivosti FTIR analize ili da ih vrpce poliakrilata prekrivaju. [35]

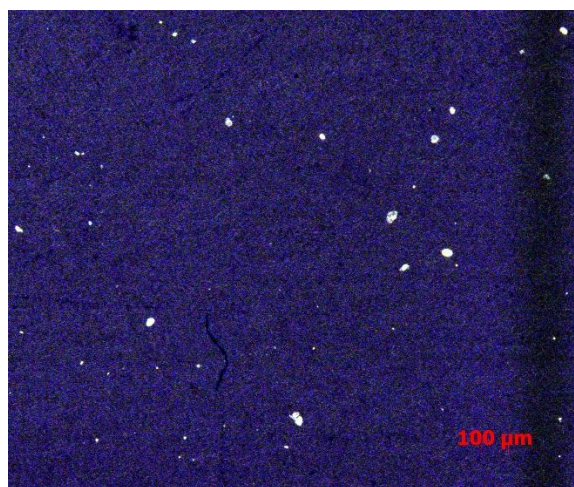
Rezultati dobiveni FTIR analizom ukazuju na postojanje vrpce koje su karakteristične za poliakrilate te se može zaključiti da je došlo do uspješne sinteze akrilatnog polimera kod oba postupka polimerizacije. Dobiveni rezultati su u korelaciji s ranije provednim FTIR analizama poliakrilata. [35]



## 4.2. Morfologija

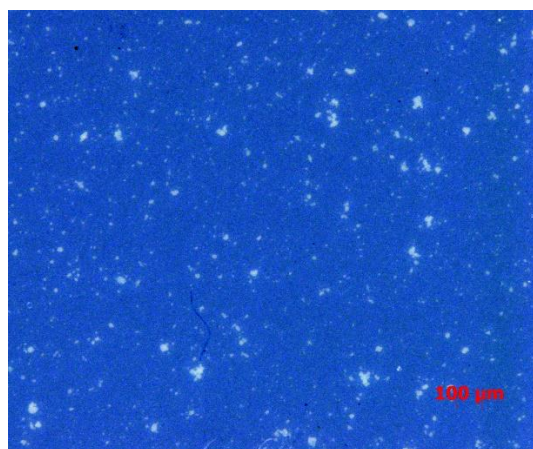
Morfologija filmova PAK/TiO<sub>2</sub> ispitana je optičkim mikroskopom. Iz dobivenih mikrografija vidljive su veličina čestica punila, njihova dispergiranoost te raspodjela punila unutar polimerne matrice. U pripravi nanokompozita vrlo je značajno jednoliko dispergiranje i raspodjela čestica u poliakrilatnoj matrici. Budući da je TiO<sub>2</sub> polaran, ima malu veličinu čestica i veliku specifičnu površinu, sklon je aglomeriranju te ga je stoga teško dispergirati. [25]

Na slici 16. prikazana je čista poliakrilatna matrica, a sitne čestice vidljive na slici su nečistoće.

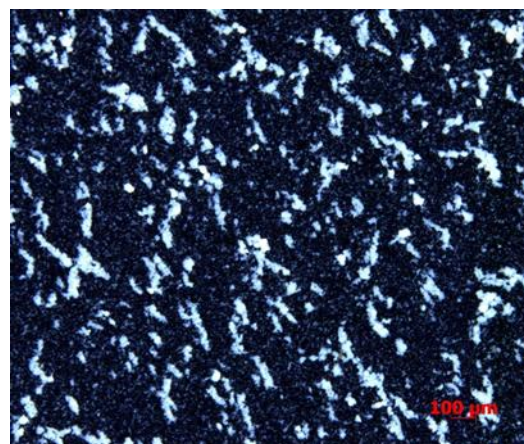


Slika 16. Mikrografija čiste poliakrilatne matrice

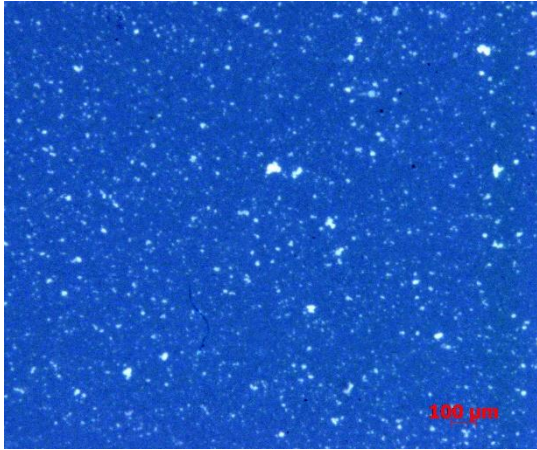
Na slikama 17. – 24. prikazane su mikrografije PAK/TiO<sub>2</sub> sustava dobivenih *in situ* i *ex situ* emulzijskim polimerizacijama. Čestice TiO<sub>2</sub> su vidljive kao bijele točke i/ili aglomerati.



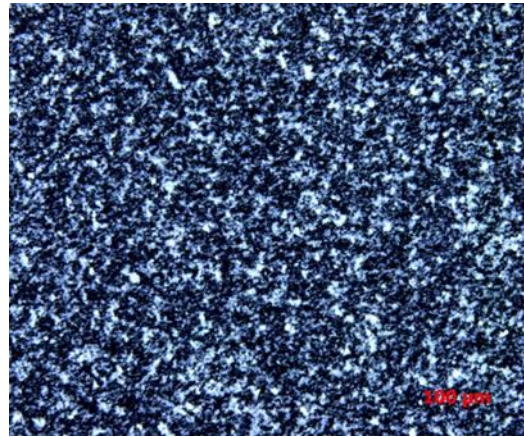
Slika 17. PAK + 1% TiO<sub>2</sub> *in situ*



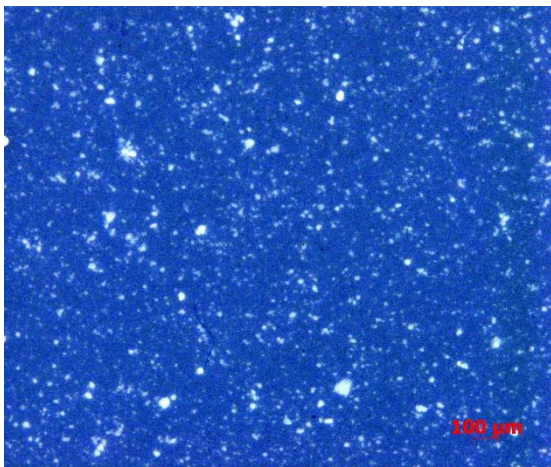
Slika 18. PAK + 1% TiO<sub>2</sub> *ex situ*



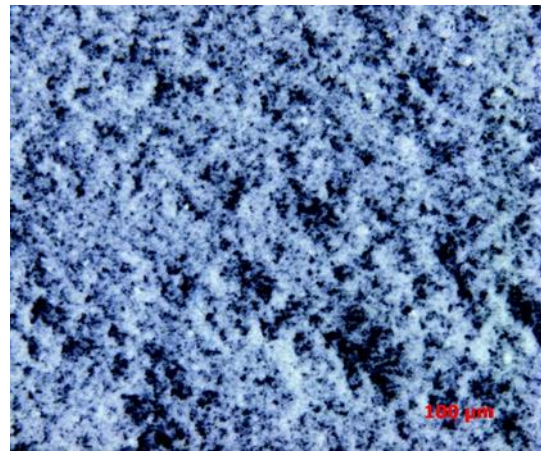
Slika 19. PAK + 2% TiO<sub>2</sub> *in situ*



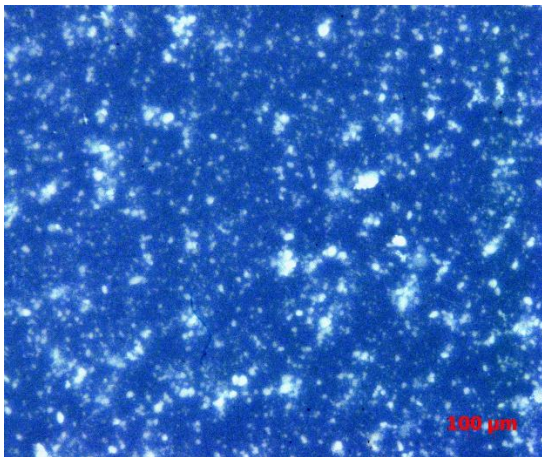
Slika 20. PAK + 2% TiO<sub>2</sub> *ex situ*



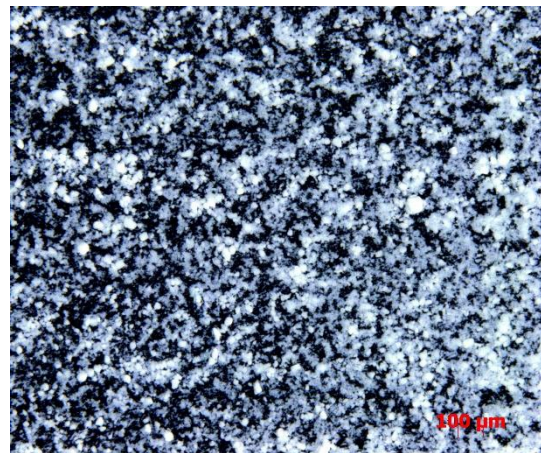
Slika 21. PAK + 3% TiO<sub>2</sub> *in situ*



Slika 22. PAK + 3% TiO<sub>2</sub> *ex situ*



Slika 23. PAK + 4% TiO<sub>2</sub> *in situ*



Slika 24. PAK + 4% TiO<sub>2</sub> *ex situ*

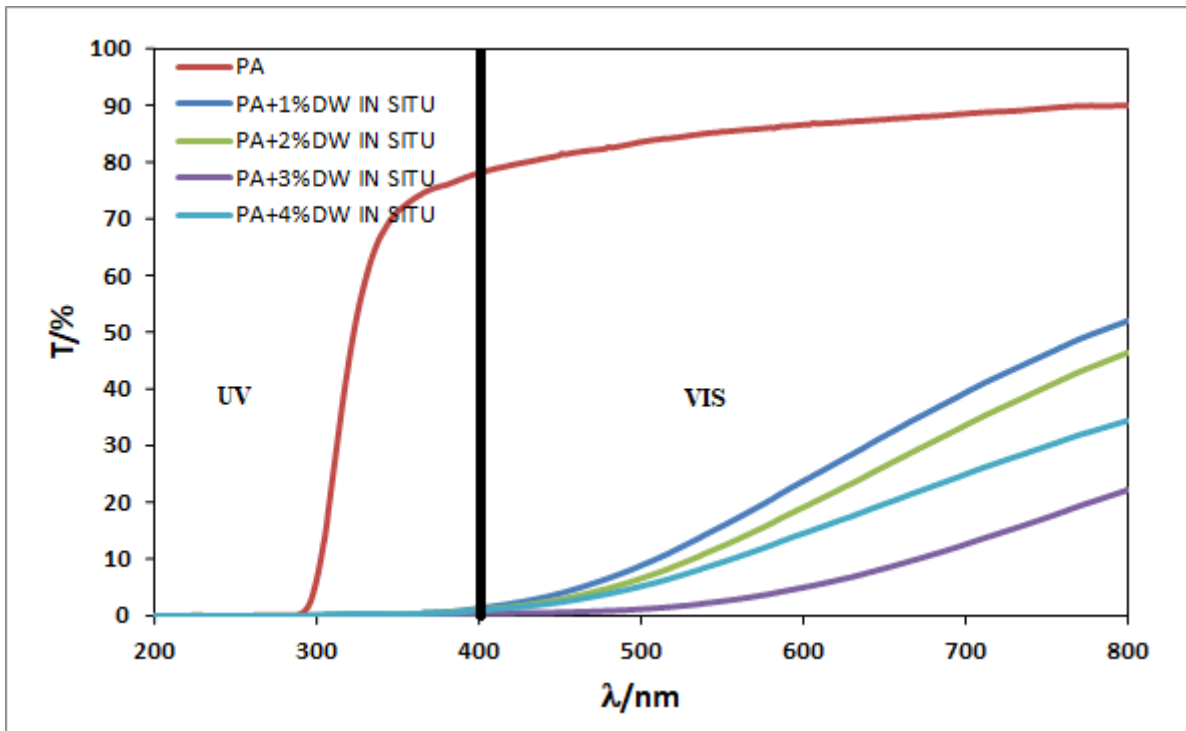
Iz dobivenih mikrografija za *in situ* sustav vidljivo je da se porastom količine punila povećava udio TiO<sub>2</sub> u filmu. Povećanjem udjela čestica TiO<sub>2</sub> povećava se i aglomeracija što je također vidljivo na dobivenim mikrografijama. Povećanjem broja čestica TiO<sub>2</sub> one se međusobno približavaju i zbog toga više aglomeriraju. Kod *ex situ* sustava je na mikrografijama vidljiva

analogija s *in situ* sustavom. Povećanjem količine punila povećava se i udio TiO<sub>2</sub> u filmu, a time i stupanj aglomeracije.

Usporedbom dobivenih mikrografija za *in situ* i *ex situ* sustave vidljivo je da način pripreve nema utjecaj na raspodjelu punila unutar polimerne matrice, ali znatno utječe na njegovu dispergiranost. Filmovi dobiveni *in situ* postupkom imaju bolju dispergiranost i manje aglomerate punila pri svim udjelima TiO<sub>2</sub> u odnosu na *ex situ* sustav. Na mikrografijama su aglomerati vidljivi kao bijele nakupine čestica. Razlika u stupnju aglomeracije između *in situ* i *ex situ* sustava je vrlo uočljiva kod udijela TiO<sub>2</sub> od 3 % te se povećava s daljnjim dodatkom punila. Takav je rezultat u skladu s ranije provedenim istraživanjima. [36] *In situ* načinom pripreve čestice TiO<sub>2</sub> se dodaju tijekom samog postupka polimerizacije te se na taj način polimerizacija odvija oko njih. Za razliku od *in situ*, *ex situ* sustavi se dobivaju umješavanjem čestica TiO<sub>2</sub> u već pripremljenu PAK emulziju te stoga više aglomeriraju i imaju lošiju dispergiranost.

### **4.3. Rezultati UV – VIS spektroskopije**

Transmitancija i apsorpcija svjetlosti kod filmova dobivenih iz *in situ* i *ex situ* PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija ispitane su UV – VIS spektroskopijom. Vidljiva svjetlost odgovara valnim duljinama od 400 do 800 nm, a blisko ultraljubičasto područje valnim duljinama od 200 do 400 nm. Zračenja valnih duljina od 200 do 800 nm propuštana su kroz ispitivane uzorke te je mjeren intenzitet izlaznog zračenja koji je preračunat u transmitanciju, T u postocima. Dobivena transmitancija prikazana je u ovisnosti o valnoj duljini za sve ispitivane uzorke. Na *slici 25.* prikazani su rezultati za uzorke filmova dobivenih iz *in situ* emulzija PAK/TiO<sub>2</sub>.

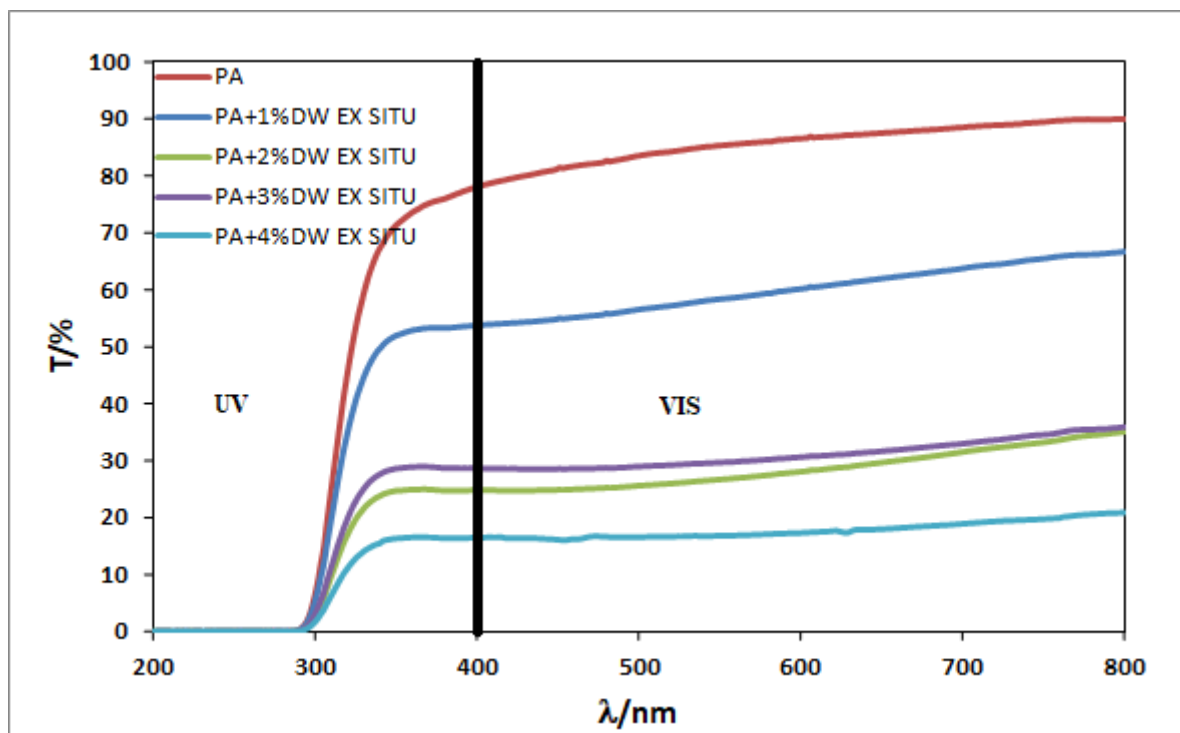


Slika 25. Transmitancija filmova dobivenih iz *in situ* emulzija u UV i VIS dijelu spektra

Dobiveni rezultati pokazuju da je kod čiste poliakrilatne matrice transmitancija zračenja od 200 do 300 nm jednaka nuli što znači da je apsorbirano sveukupno ulazno zračenje. Pri valnoj duljini od 300 nm značajno raste transmitancija te je većina ulaznog zračenja propuštena. Poliakrilatna matrica ima visok stupanj transparentnosti.

Filmovi dobiveni iz *in situ* emulzija apsoriraju sveukupno UV zračenje os 200 do 400 nm pri svim udjelima punila. U vidljivom dijelu spektra transmitancija kod svih filmova raste s porastom valnih duljina, a najveća je pri udjelu punila od 1% te se smanjuje daljnjim dodatkom punila.

Na slici 26. prikazani su rezultati za uzorke filmova dobivenih iz *ex situ* emulzija PAK/TiO<sub>2</sub>.



Slika 26. Transmitancija filmova dobivenih iz *ex situ* emulzija u UV i VIS dijelu spektra

Filmovi dobiveni iz *ex situ* emulzija potpuno apsorbiraju zračenja valnih duljina od 200 do 300 nm. Pri valnoj duljini od 300 nm transmitancija raste s porastom valnih duljina kod svih uzoraka, a najizraženiji porast uočljiv je kod uzorka koji sadrži 1 % TiO<sub>2</sub>. U vidljivom dijelu spektra transmitancija je najviša pri udjelu punila od 1 % te se smanjuje daljnjim dodatkom punila.

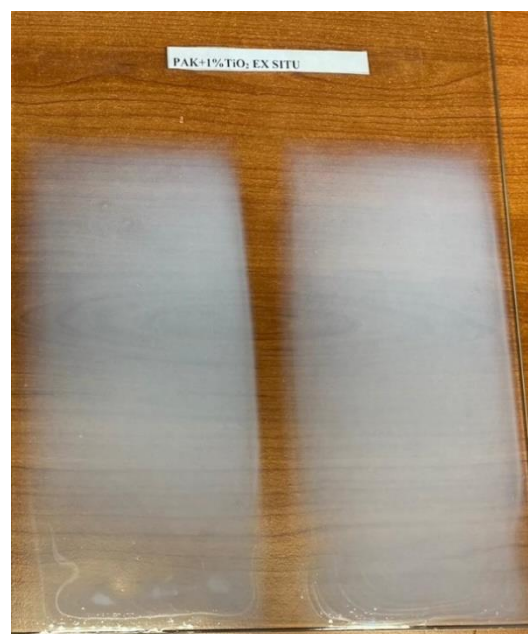
Dobiveni rezultati UV – VIS spektroskopije pokazuju da uzorci iz *in situ* emulzija pri svim udjelima apsorbiraju sveukupno UV zračenje valnih duljina od 200 do 400 nm. Za razliku od *in situ*, uzorci dobiveni iz *ex situ* emulzija apsorbiraju sveukupno UV zračenje od 200 do 300 nm pri svim udjelima punila. To znači da uzorci dobiveni *in situ* postupkom pripreve bolje apsorbiraju UV zračenje i time bolje štite poliakrilatnu matricu od UV razgradnje. U vidljivom dijelu zračenja uzorci *in situ* emulzija imaju manju transmitanciju pri svim udjelima punila u odnosu na uzorke iz *ex situ* emulzija. Uzorci filmova iz *ex situ* emulzija imaju veću transparentnost u odnosu na uzorke filmova dobivenih iz *in situ* emulzija.

Dobiveni su rezultati UV – VIS spektroskopije naizgled oprečni s rezultatima ispitivanja morfologije. Ispitivanjima morfologije uočeno je da uzorci *ex situ* filmova imaju veću sklonost aglomeriranju i stoga veće aglomerate. Međutim, kod *ex situ* uzoraka između većih aglomerata postoje mjesta gdje se nalazi sama poliakrilatna matrica koja propušta ulazno zračenje i time

doprinosi većoj transmitanciji. Na slikama 27. do 30. prikazani su filmovi dobiveni iz emulzija s 1% i 2% udjela  $\text{TiO}_2$  za *in situ* i *ex situ* sustave.



Slika 27. PAK + 1% $\text{TiO}_2$  *in situ*



Slika 28. PAK + 1% $\text{TiO}_2$  *ex situ*



Slika 29. PAK + 2% $\text{TiO}_2$  *in situ*

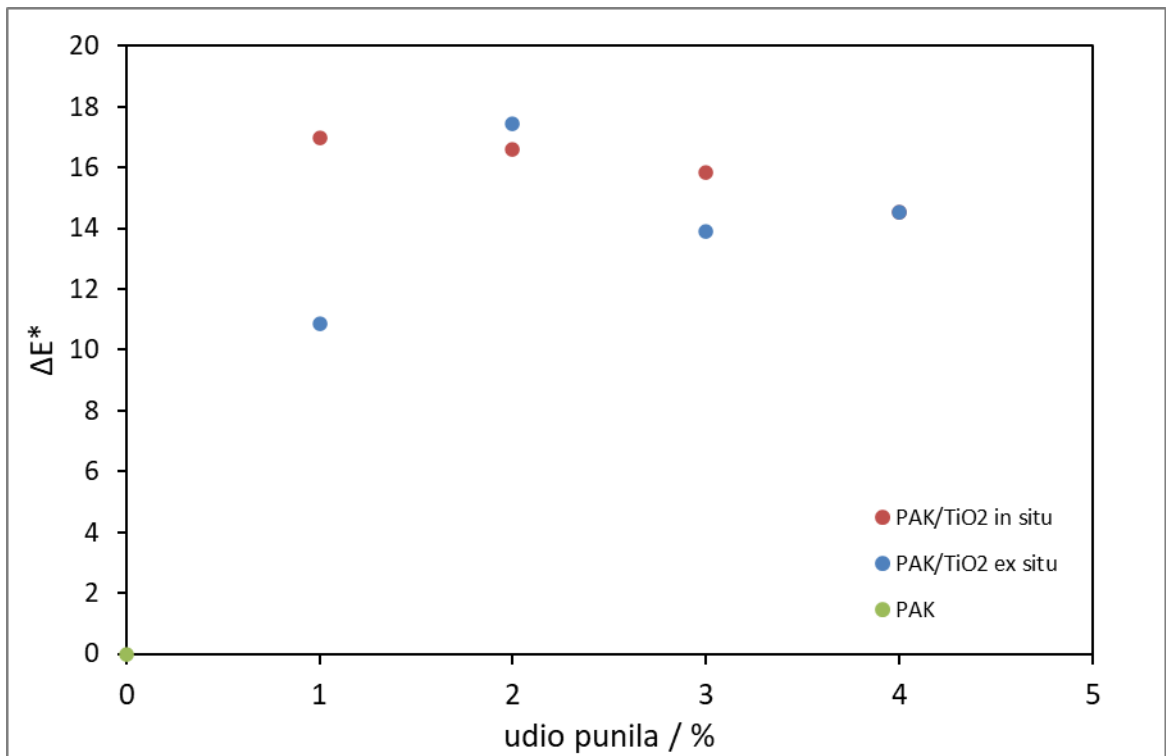


Slika 30. PAK + 2% $\text{TiO}_2$  *ex situ*

Filmovi dobiveni iz *in situ* i *ex situ* emulzija imaju u vidljivom dijelu spektra znatno manju transmitanciju u odnosu na čistu PAK matricu te se može zaključiti da dodatak punila zamućuje premaz.

#### 4.4. Promjena boje

Čista poliakrilatna matrica je transparentna te se ispitivanjem promjene boje može vidjeti kakav utjecaj ima način dodataka punila  $\text{TiO}_2$  na njezinu prozirnost. Promjena boje čiste PAK matrice,  $\Delta E^*$ , izračunata je prema jednadžbi (1) tako da su vrijednosti  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  i  $\Delta b^*$  dobivene iz razlike L, a i b vrijednosti čiste PAK matrice i PAK/ $\text{TiO}_2$  filmova. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 31.



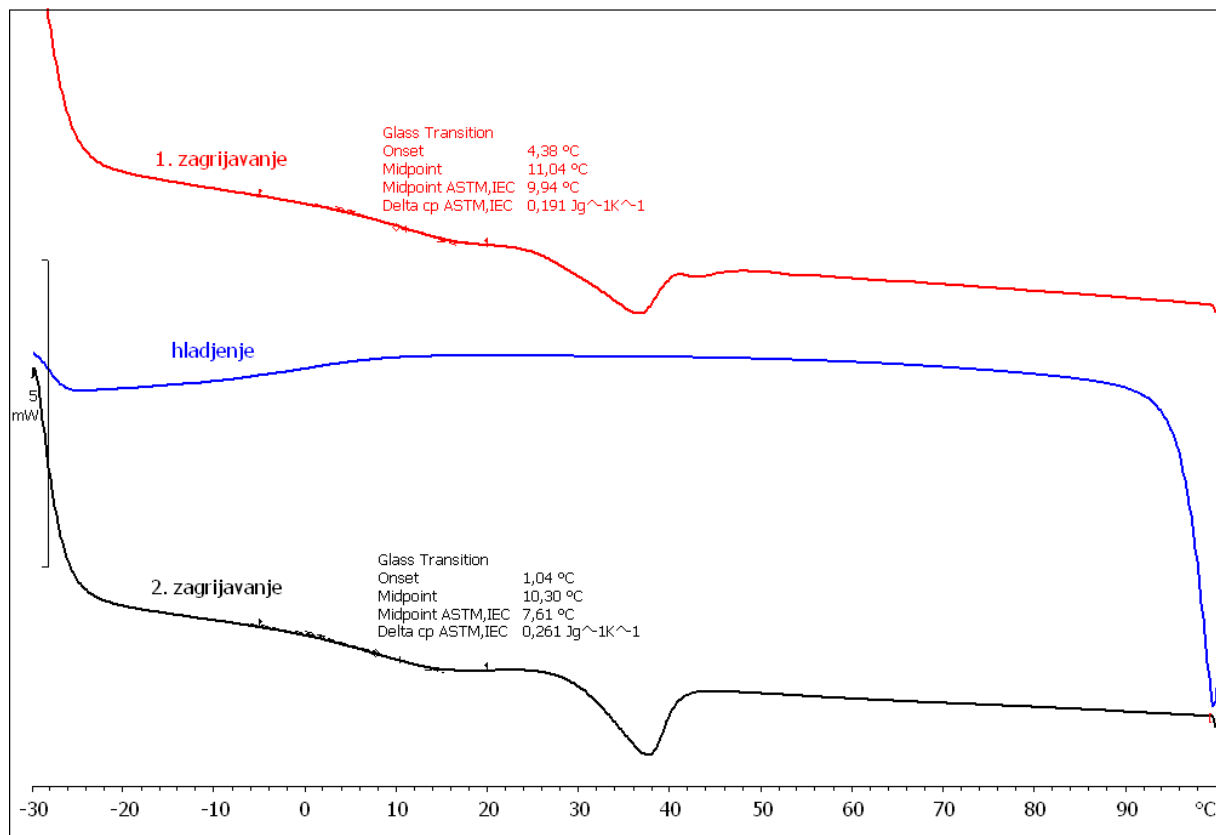
Slika 31. Ovisnost promjene boje o udjelu punila  $\text{TiO}_2$  za *in situ* i *ex situ* filmove u odnosu na čistu PAK matricu

Promjena boje,  $\Delta E^*$ , prikazana je u ovisnosti o udjelu dodanog punila za *in situ* i *ex situ* emulzije. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  poliakrilatnoj matrici *in situ* postupkom dolazi do značajne promjene boje. Najizraženija promjena boje vidljiva je pri udjelu punila od 1 % te se daljnjim dodatkom punila postepeno smanjuje. U *ex situ* sustavima također dolazi do promjene boje uslijed dodatka  $\text{TiO}_2$ , međutim, ona je manje izražena u odnosu na *in situ* sustave.

Do promjene boje čiste poliakrilatne matrice dolazi kod oba načina pripreve sustava PAK/ $\text{TiO}_2$ , a izraženija je kod filmova dobivenih *in situ* postupkom što je u skladu s rezultatima UV – VIS spektroskopije.

## 4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određene su temperature staklastog prijelaza, ( $T_g$ ), za sustave PAK/TiO<sub>2</sub> dobivene *in situ* i *ex situ* postupcima priprave. Temperatura staklastog prijelaza odnosno staklište je temperatura pri kojoj materijal prelazi iz staklastog u visokoelastično stanje. Poželjno je da je temperatura staklišta filmova niža od sobne temperature jer bi u suprotnom pri sobnoj temperaturi filmovi bili krti i lomljivi te bi im se zbog toga značajno ograničila primjena. Na slici 32. nalazi se termogram za čistu poliakrilatnu matricu koji prikazuje ciklus prvog zagrijavanja, hlađenje te ciklus drugog zagrijavanja.



Slika 32. DSC termogram za čistu poliakrilatnu matricu

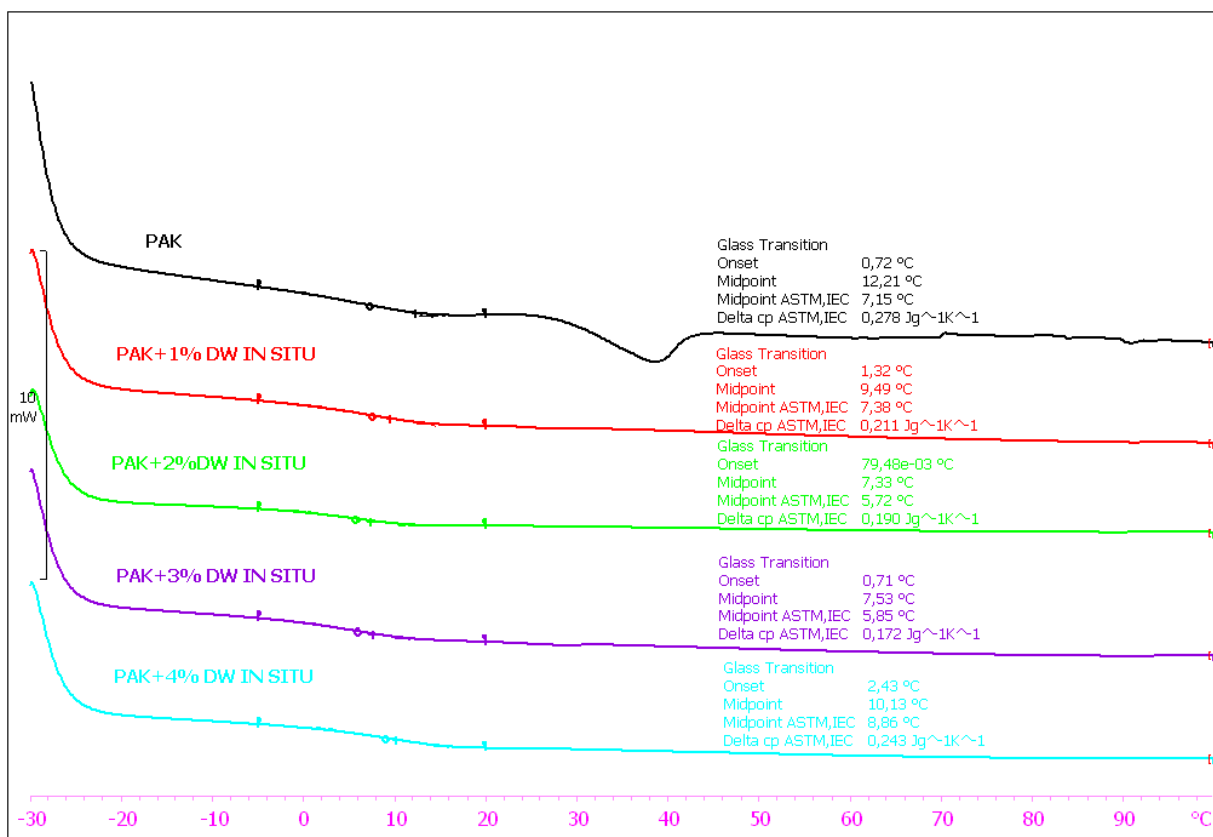
Dobiveni DSC termogram prikazuje treći, peti i sedmi ciklus programa zagrijavanja i hlađenja prikazanog u tablici 3. Prvo zagrijavanje odnosno treći ciklus odgovara zagrijavanju u temperaturnom intervalu od -30 °C do 100 °C. U tom je ciklusu vidljivo da poliakrilatna matrica posjeduje jednu temperaturu staklišta te da nema pikove kristalizacije i taljenja čime se može se zaključiti da je amforna. Pik koji je prisutan pripisuje se onečišćenju. Peti ciklus je hlađenje čiste poliakrilatne matrice sa 100 °C na -30 °C. U drugom zagrijavanju u kojemu se uzorak



ponovo zagrijava s -30 °C na 100 °C je također prisutna jedna temperatura staklišta koja se koristi u daljnjim rezultatima.

U daljnjim se rezultatima za temperaturu staklišta čiste PAK matrice i ostalih uzoraka upotrebljavaju podatci temperature staklišta koji su dobiveni iz drugog zagrijavanja. Naime, prvim zagrijavanjem te naknadnim hlađenjem poništava se toplinska povijest uzoraka što omogućuje preciznije određivanje temperature staklišta za sve uzorke.

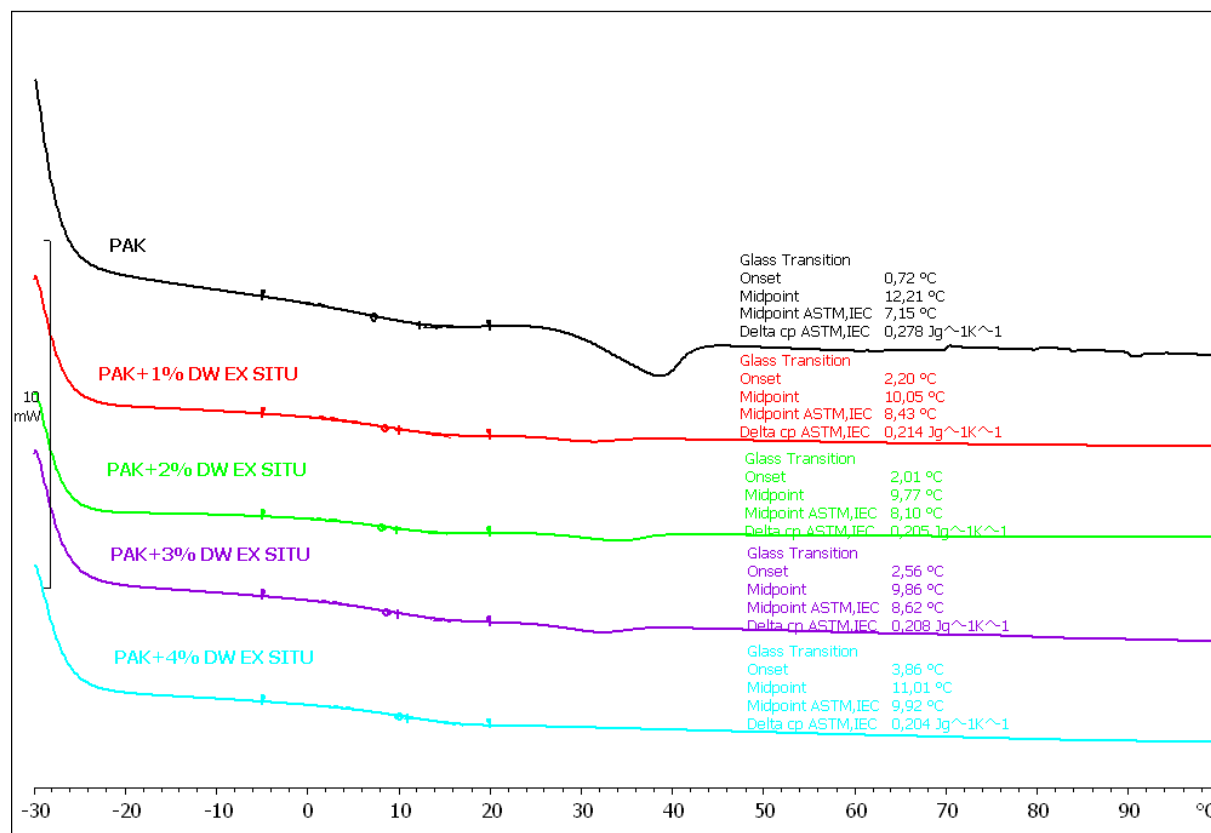
Termogrami PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova koji su dobiveni iz emulzija pripremljenih *in situ* postupkom prikazani su na slici 33.



Slika 33. DSC termogrami PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova dobivenih *in situ* polimerizacijom

Iz dobivenih DSC termograma vidljivo je da svi PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmovi dobiveni *in situ* polimerizacijom posjeduju jednu temperaturu staklišta. Budući da nisu vidljivi pikovi kristalizacije i taljenja, može se zaključiti da su svi filmovi amforni.

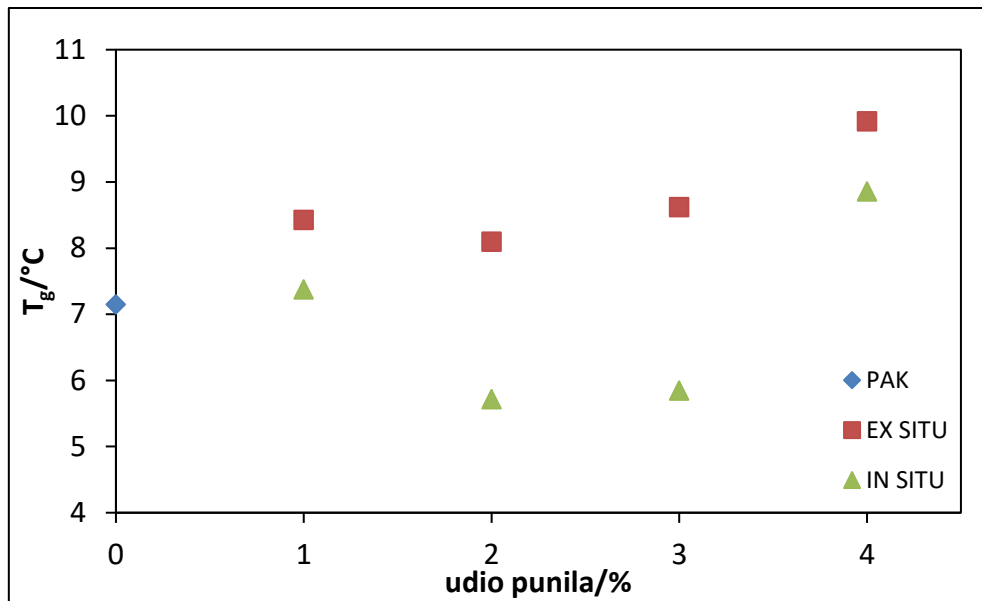
Na slici 34. prikazani su DSC termogrami za PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmove koji su dobiveni iz *ex situ* emulzija.



Slika 34. DSC termogrami PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova dobiveni *ex situ* polimerizacijom

Termogrami DSC analize PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> sustava dobivenih *ex situ* emulzijskom polimerizacijom također pokazuju samo jednu temperaturu staklastog prijelaza što znači da su sustavi amforni. Temperature staklastog prijelaza pripremljenih filmova rastu s povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> punila.

Slika 35. prikazuje ovisnost temperature staklišta o udjelu TiO<sub>2</sub> punila u filmovima pripremljenim *in situ* i *ex situ* postupkom.



Slika 35. Ovisnost temperature staklišta o udjelu TiO<sub>2</sub> punila

Kod filmova dobivenih *in situ* postupkom pripreve s dodatkom punila do 3 % dolazi do neznatnog smanjenja temperature staklišta za čistu poliakrilatnu matricu. Dodatkom TiO<sub>2</sub> od 4 % dolazi do porasta temperature staklišta sa 7,1 °C, za čistu poliakrilatnu matricu, na 8,9 °C. Ovakav se rezultat može objasniti ograničavanjem pokretljivosti polimernih lanaca u međufaznom području zbog dodatka punila. [37] U filmovima dobivenim *ex situ* postupkom uočeno je povećanje temperature staklišta pri svim udjelima punila. Najveće povećanje temperature staklišta uočeno je kod filmova u kojima je udio punila 4%, a razlika u odnosu na čistu PAK matrcu iznosi 2,8°C.

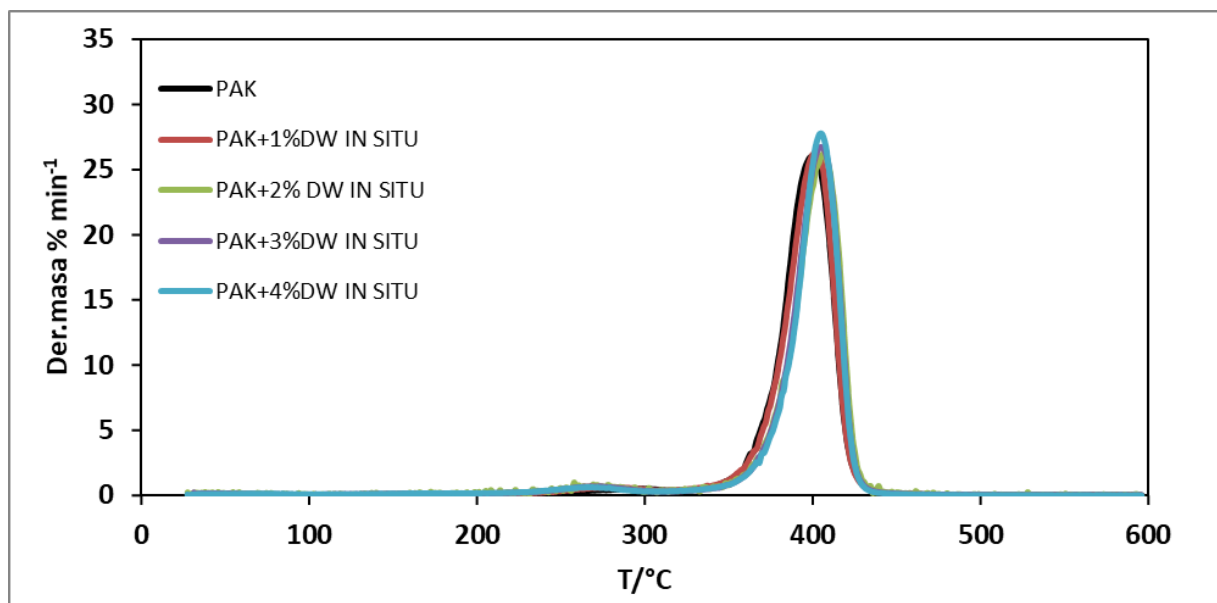
DSC analizom je potvrđeno da su svi filmovi amorfni te da imaju temperaturu staklastog prijelaza ispod sobne temperature što se slaže s ranije provedenim istraživanjima. [36] Utvrđeno je da povećanje koncentracije TiO<sub>2</sub> dovodi do porasta temperature staklišta poliakrilata kod oba načina pripreve te da je ono izaženije u *ex situ* filmovima

#### 4.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

Toplinska stabilnost nekog materijala, kao što je ranije navedeno, definirana je temperaturom početka razgradnje uzorka pri određenoj brzini zagrijavanja. Kako bi se ispitao utjecaj načina pripreve i udio dodanog TiO<sub>2</sub> na toplinsku sabilnost poliakrilata provedena je termogravimterijska analiza. Termogravimetrijskom se analizom prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi.

Na slikama 36. i 37. prikazane su derivirane termogravimetrijske krivulje za *in situ* i *ex situ* sustave. Iz deriviranih termogravimetrijskih (DTG) krivulja može se vidjeti koliko stupnjeva razgradnje ima pojedini sustav te pri kojim temperaturama počinje razgradnja. Pik na DTG krivulji označava temperaturu pri kojoj je brzina razgradnje uzorka maksimalna.

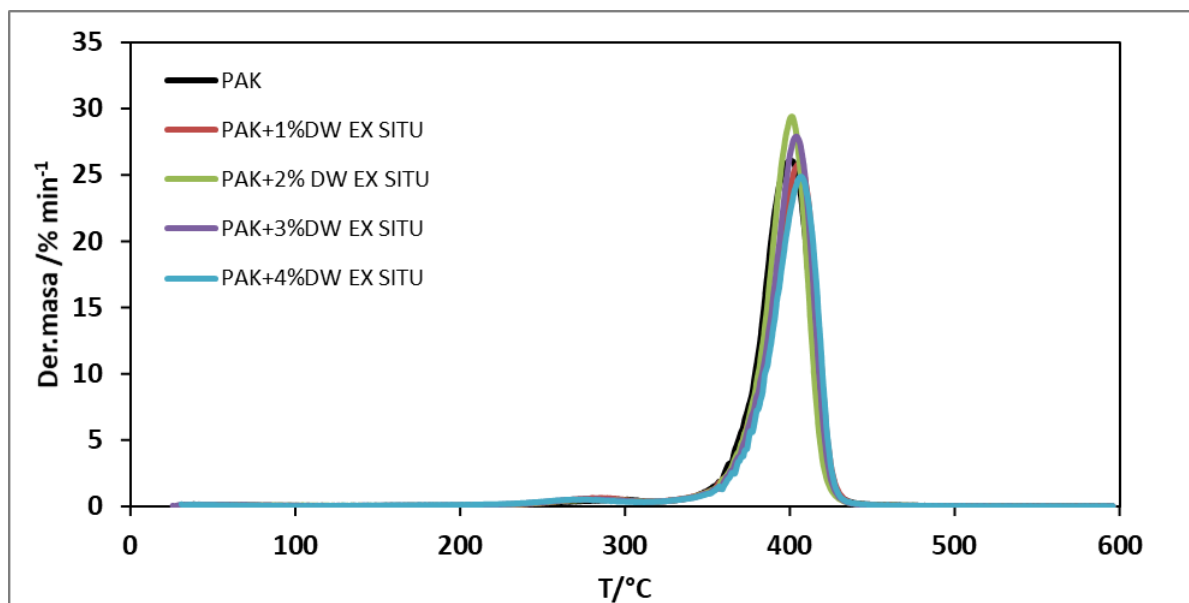
Slika 36. prikazuje deriviranu termogravimetrijsku krivulju čiste poliakrilatne matrice i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom.



Slika 36. DTG krivulje PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih iz *in situ* dobivenih emulzija

Iz dobivenog je termograma vidljivo da postoje dva stupnja razgradnje kod svih filmova što je u skladu s ranije provedenim istraživanjima. [36] [38] Prvi stupanj razgradnje se odvija u području između 200 i 300 °C te se pripisuje isparavanju zaostalih organskih tvari kao što su neizreagirani monomeri, ostatci neizreagiranih površinski aktivnih tvari ili zaostala voda. [38] Maksimalne brzine razgradnje u tom su stupnju podjednake za sve udjele dodanog TiO<sub>2</sub>. Drugi stupanj razgradnje pojavljuje se u području između 350 i 430 °C te odgovara razgradnji samog polimera.

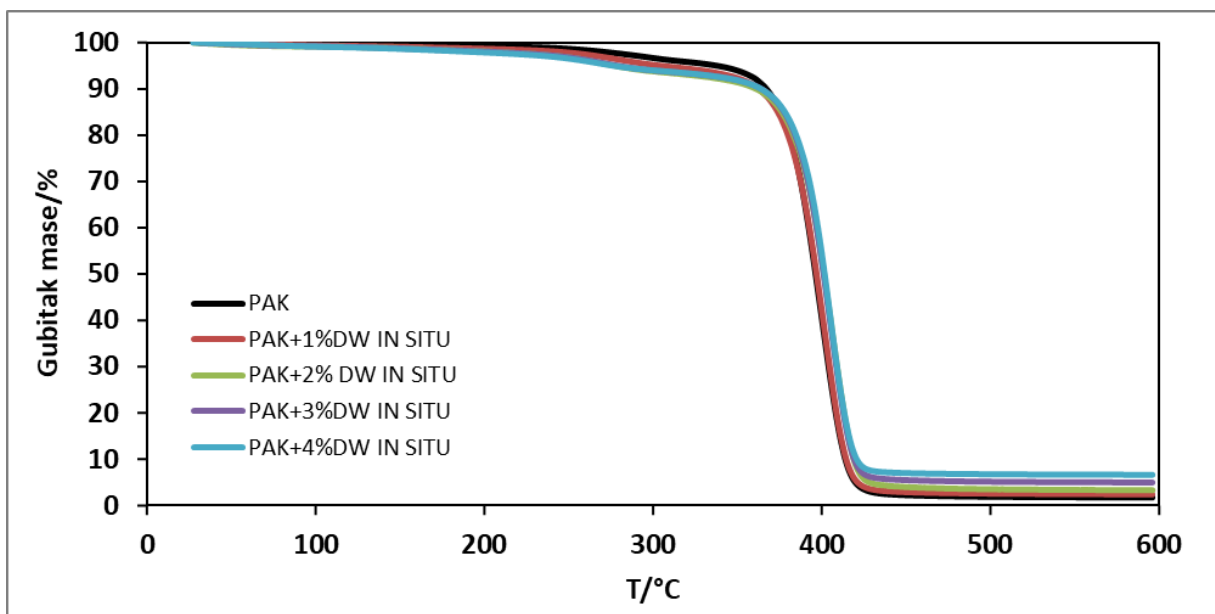
Na slici 37. prikazana je derivirana termogravimetrijska krivulja čiste poliakrilatne matrice i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih *ex situ* postupkom.



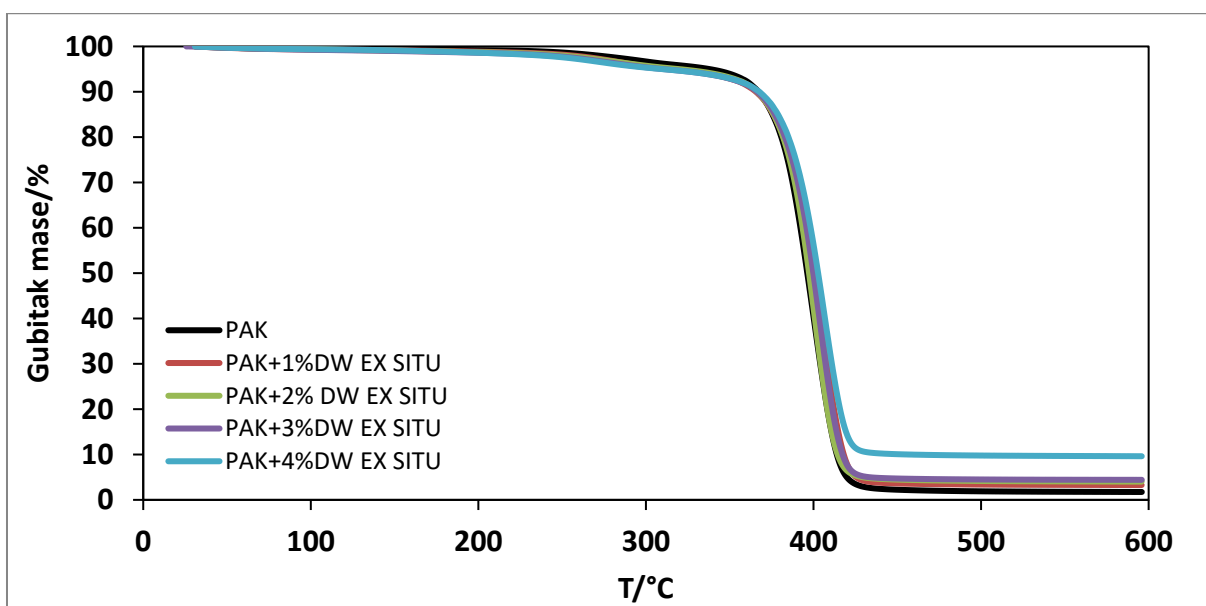
Slika 37. DTG krivulja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih iz *ex situ* emulzijskih polimerizacija

Kod filmova dobivenih iz *ex situ* emulzija na deriviranim termogravimetrijskim krivuljama također su vidljiva dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje se, kao i kod *in situ* filmova, odvija u području između 200 i 300 °C te se pripisuje isparavanju vode, zaostalog monomera ili zaostalih površinski aktivnih tvari [38], a maksimalne brzine razgradnje za sve su uzroke slične. Drugi stupanj razgradnje odgovara razgradnji polimera i također je u istom temperaturnom području kao i kod *in situ* filmova - između 350 i 430°C.

Na slikama 38. i 39. prikazane su TG krivulje čiste poliakrilatne matrice i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih iz *in situ* i *ex situ* emulzija.



Slika 38. TG krivulja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih iz *in situ* emulzija



Slika 39. TG krivulja PAK i PAK/TiO<sub>2</sub> filmova pripremljenih iz *ex situ* emulzija

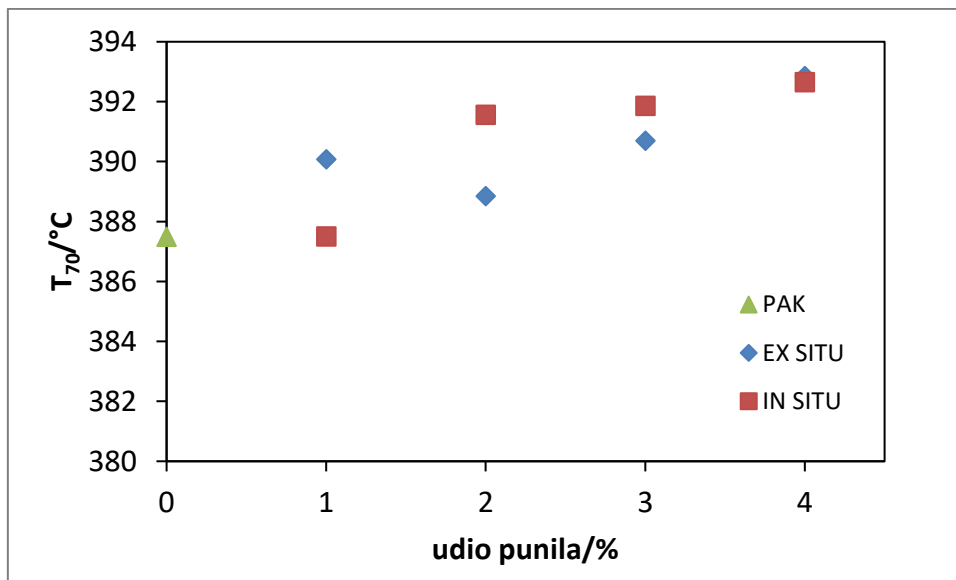
Evaluacijom dobivenih termograma dobivene su karakteristične temperature pri kojima uzorci gube 5, 10, 30, 50, 70 i 90 % početne mase, ostatak pri 580 °C i  $T_{max1}$  i  $T_{max2}$ . Dobiveni podatci navedeni su u *tablici 4*.

Tablica 4. Rezultati termogravimetrijske analize

Temperatura razgradnje za određeni gubitak mase / °C									
Uzorci	T <sub>95%</sub>	T <sub>90%</sub>	T <sub>70%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>30%</sub>	T <sub>10%</sub>	Ostatak pri 580°C/%	T <sub>max1</sub> /°C	T <sub>max2</sub> /°C
<b>PAK</b>	337,97	367,14	387,50	396,30	404,03	413,91	1,750	301,36	400,49
<b>PAK+1% TiO<sub>2</sub> in situ</b>	304,57	362,60	387,51	396,91	404,62	414,45	2,416	283,51	401,12
<b>PAK+2% TiO<sub>2</sub> in situ</b>	277,71	361,09	391,57	401,26	409,03	418,94	3,330	269,30	407,07
<b>PAK+3% TiO<sub>2</sub> in situ</b>	279,39	364,23	391,86	401,05	408,61	419,11	4,991	273,57	404,84
<b>PAK+4% TiO<sub>2</sub> in situ</b>	276,74	364,08	392,66	401,68	409,02	420,65	6,642	267,26	404,86
<b>PAK+1% TiO<sub>2</sub> ex situ</b>	315,04	365,62	390,08	400,17	408,06	418,04	3,280	285,28	405,39
<b>PAK+2% TiO<sub>2</sub> ex situ</b>	319,56	366,37	388,85	397,35	404,29	414,29	4,039	281,94	401,22
<b>PAK+3% TiO<sub>2</sub> ex situ</b>	310,44	366,47	390,70	399,90	407,18	417,34	4,425	282,69	403,97
<b>PAK+4% TiO<sub>2</sub> ex situ</b>	309,66	367,70	392,86	402,75	410,96	457,11	9,643	276,18	406,78

PAK matica razgrađuje se do 430 °C te se ostatak mase pri 580 °C može pripisati TiO<sub>2</sub> punilu. Ostatak mase pri 580 °C za čistu poliakrilatnu matricu iznosi 1,7 % što se pripisuje eksperimentalnoj pogrešci s obzirom na to da ovaj uzorak ne sadrži punilo. Dodatkom punila TiO<sub>2</sub> ostatak mase pri 580 °C je veći u odnosu na čistu poliakrilatnu matricu te raste s povećanjem udjela TiO<sub>2</sub>. Za *in situ* uzorak u kojemu je udio punila 4 % ostatak mase pri 580 °C iznosi 6,6 %, a za *ex situ* film u kojemu je udio punila 4 % iznosi 9,6 %. Kako je vidljivo iz rezultata ostatak mase pri 580 °C je veći od količine punila što se može objasniti neravnomjernom raspodjelom punila i/ili eksperimentalnom pogreškom.

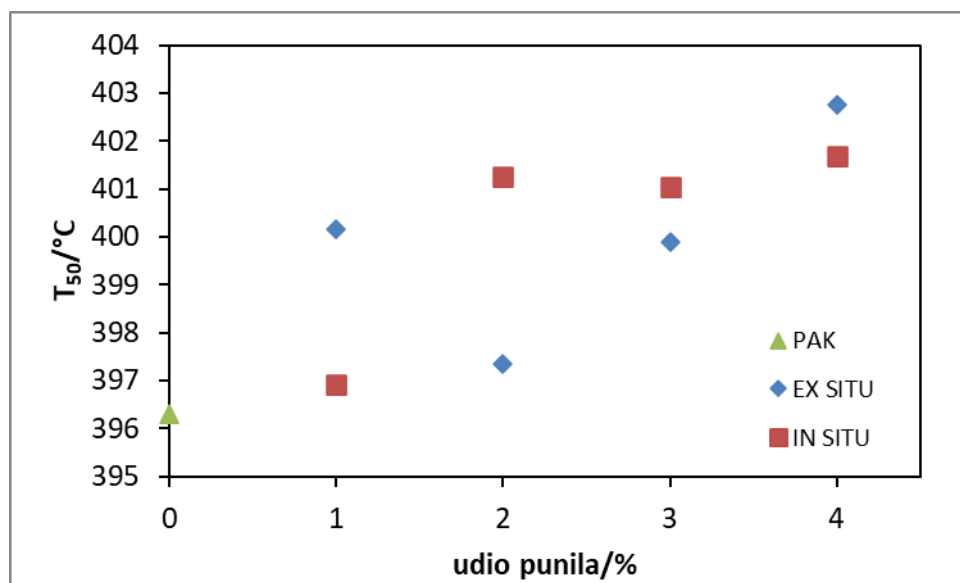
Kako je ranije navedeno, stupnju razgradnje PAK matrice predhodi gubitak mase koji se pripisuje isparavanju vode, zaostalog monomera ili zaostalih površinski aktivnih tvari. Stoga je kao indikacija razgradnje PAK matrice u ranoj fazi uzeta vrijednost pri gubitku mase 30 % odnosno  $T_{70\%}$ . Na slici 40. prikazane su temperature pri kojima gubitci mase iznose 30 % ( $T_{70\%}$ ).



Slika 40. Temperature pri kojima gubitak mase iznosi 30 %

Iz dobivenih je rezultata vidljivo da u *ex situ* i u *in situ* sustavima dolazi do povećanja toplinske stabilnosti poliakrilata u ranim fazama razgradnje.

Toplinska stabilnost u kasnijoj fazi razgradnje analizirana je pri gubitku mase 50 %. Na slici 41. prikazane su temperature pri kojima gubitci mase iznose 50 % ( $T_{50\%}$ ).



Slika 41. Temperature pri kojima gubitak mase iznosi 50 %



Temperature pri kojima gubitak mase iznosi 50 % su kod svih PAK/TiO<sub>2</sub> sustava više u odnosu na temperaturu pri kojoj gubitak mase iznosi 50 % za čistu poliakrilatnu matricu. Najveće povećanje toplinske stabilnosti u *in situ* i *ex situ* sustavima očituje se pri udjelima TiO<sub>2</sub> od 4 %. Dobiveno povećanje toplinske stabilnosti može se pripisati učinku barijere koju stvaraju čestice TiO<sub>2</sub>. Čestice TiO<sub>2</sub> preuzimaju toplinu koja se dovodi tijekom zagrijavanja te tako usporavaju zagrijavanje polimerne matrice i na taj način usporavaju njezinu razgradnju što dovodi do povećanja toplinske stabilnosti [39].

Iz dobivenih se rezultata termogravimetrijske analize, koji su u skladu s ranije provedenim istraživanjima [40], može se zaključiti da dodatak punila TiO<sub>2</sub> povećava toplinsku stabilnost poliakrilatnih filmova. Do povećanja toplinske stabilnosti dolazi u *ex situ* i *in situ* sustavima u ranim i kasnijim fazama toplinske razgradnje. Povećanje toplinske stabilnosti raste s porastom udjela TiO<sub>2</sub>.

## 5. ZAKLJUČCI

- Rezultati dobiveni FTIR analizom dokazuju postojanje vrpce koje su karakteristične za poliakrilate. Time se zaključuje da je došlo do uspješne sinteze akrilatnog polimera kod *in situ* i *ex situ* emulzijske polimerizacije.
- Ispitivanjem morfologije se može zaključiti da povećanjem količine punila raste udio čestica TiO<sub>2</sub> u filmu. Povećanjem udjela čestica TiO<sub>2</sub> povećava se i aglomeracija u *in situ* i *ex situ* filmovima.
- Način pripreme PAK/TiO<sub>2</sub> sustava nema utjecaj na raspodjelu punila, ali znatno utječe na stupanj aglomeracije TiO<sub>2</sub>. Filmovi dobiveni *in situ* postupkom imaju manje aglomerate pri svim udjelima TiO<sub>2</sub> u odnosu na *ex situ* sustav. Razlika u dispergiranoosti između *in situ* i *ex situ* sustava je vrlo uočljiva kod udijela TiO<sub>2</sub> od 3 % te se povećava s daljnjim dodatkom punila.
- Uzroci filmova iz *in situ* emulzija pri svim udjelima punila apsorbiraju sveukupno UV zračenje valnih duljina od 200 do 400 nm. Uzorci filmova dobiveni iz *ex situ* emulzija apsorbiraju sveukupno UV zračenje od 200 do 300 nm pri svim udjelima punila. Može se zaključiti da uzorci dobiveni *in situ* postupkom pripreme bolje apsorbiraju UV zračenje i stoga bolje štite poliakrilatnu matricu od UV razgradnje.
- Poliakrilatna matrica ima visok stupanj transparentnosti te se dodatkom punila zamućuje premaz. Transmittancija se kod *in situ* i *ex situ* filmova smanjuje s povećanjem udjela punila. Uzorci filmova iz *in situ* emulzija imaju u vidljivom dijelu zračenja manju transmittanciju u odnosu na filmove iz *ex situ* emulzija. Kod *ex situ* uzoraka između većih aglomerata postoje mjesta gdje se nalazi sama poliakrilatna matrica koja propušta ulazno zračenje i time pridonosi većoj transmittanciji.
- Promjena boje čiste poliakrilatne matrice povećava se s porastom udjela čestica TiO<sub>2</sub> kod oba načina pripreme sustava PAK/TiO<sub>2</sub>, a izraženija je kod filmova dobivenih *in situ* postupkom.
- DSC tehnikom je nađeno da poliakrilatna matrica kao i *in situ* i *ex situ* sustavi PAK/TiO<sub>2</sub> posjeduju samo jednu temperaturu staklišta ispod sobne temperature. Navedeni sustavi nemaju pikove kristalizacije i taljenja što upućuje da su amforni.
- Utvrđeno je da povećanje koncentracije TiO<sub>2</sub> dovodi do porasta temperature staklišta poliakrilata kod oba načina pripreme te da je ono izraženije u *ex situ* filmovima, a najveće povećanje postignuto je pri udjelu punila od 4 % te iznosi 2,75 °C.

- Termogravimetrijskom analizom je nađeno da kod svih PAK/TiO<sub>2</sub> sustava postoje dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje se odvija u području između 200 i 300 °C te se pripisuje isparavanju zaostalih organskih tvari kao što su neizreagirani monomeri, ostatci neizreagiranih površinski aktivnih tvari ili zaostala voda. Drugi stupanj razgradnje pojavljuje se u području između 350 i 430 °C te odgovara razgradnji samog polimera.
- Termogravimetrijskom je analizom zaključeno da dodatak punila, neovisno o načinu pripreme, povećava toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice u ranim i kasnijim fazama razgradnje. Povećanje toplinske stabilnosti raste s porastom udjela čestica TiO<sub>2</sub> u sustavu.

## 6. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa., Zagreb, 1997., str. 92-360
- [2] Anderson, C. D., Daniels, E.S., Emulsion Polymerisation and Applications of Latex, Rapra Review Reports, Shrewsbury, United Kingdom, 2003, str. 22-24.
- [3] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [4] Yamak, H. B., Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, Polymer Science., InTech Press, 2013., str. 37-49.
- [5] Thickett, S. C., Gilbert, R. G., Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, Polymer., **48** (2007) 6965-6991.
- [6] Eliseeva, V. I., Ivanchev, S. S., Kuchanov, S. I., Lebedev, A. V., Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Springer., New York, 1981., str. 3-7
- [7] Jauregui, D., Synthesis and Optimization of Emulsion Polymers, Master degree, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2016., str 8-14.
- [8] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60824> (pristup 10.4.2020)
- [9] Van Herk, A. M., Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2005.
- [10] Ivić K., Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, Zagreb, 2016
- [11] Mollet H., Grubenmann A., Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [12] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=60824> (pristup 10. 4. 2020.)
- [13] Klarić, I., Polimerizacijski procesi, Interna skripta, KTF, Split, 2008

- [14] Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Formulacijsko inženjerstvo, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012
- [15] Pusch, J., Strategies of preparing transparent latices with application to the synthesis of transparent hydrogels for intraocular lenses, Doctoral thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2004.
- [16] Wang, Q., Fu, S., Yu, T., Emulsion Polymerization, Prog. Polym. Sci. 19 703-753
- [17] Hu, Y., Ting, Y., Hu, J., Hsieh, S., Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems, Journal of Food and Drug Analysis., **25** 2017 16-26
- [18] Tadros, T. F., Emulsion Formation and Stability, Wiley-VCH., Berkshire, 2013., str 1
- [19] Grbac M., Karakterizacija PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripremljenih in situ polimerizacijom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2017.
- [20] Kedde, J. L., Film formation of latex, Materials Science and Engineering., **21** (1997) 101-170
- [21] [Schematic diagram of latex film formation \(researchgate.net\)](#) (pristup 13.2.2021.)
- [22] Singh, K. B., Understanding film formation mechanism in latex dispersion, Doctoral thesis, Indian Institute Of Technology Bombay, Mumbai, 2008.
- [23] Nilsson, K., Film formation of latex in dry coating film, Master Thesis, Karlstads universitet, Karlstad, 2007.
- [24] <http://polymerdatabase.com/polymer%20index/polyacrylates.html> (pristup 14.2.2021.)
- [25] Miklečić J., Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb, 2013.
- [26] [Butyl acrylate | C7H12O2 - PubChem \(nih.gov\)](#) (pristup 14.2.2021.)
- [27] Godnjavec, J., Znoj, B., Vince, J., Steinbacher, M., Žnidaršić, A., Venturini, P., Stabilization of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating, Materials and technology **46** (2012) 19–24
- [28] Gupta, S. M., Tripathi, M., A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Guru Gobind Singh Indraprastha University, Delhi, 2010.

- [29] I. Škorić, Molekulska spektroskopija, Interna skripta, FKIT, Zagreb
- [30] Kopriva, M., Termičke i spektroskopske karakteristike metalnih kompleksa sa amonijakom, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek, 2013.
- [31] Donatella D., Silvestre, C., Cimmino, S., Marra, A., Pezzuto, M., Processing , structure and morphology in polymer nanocomposites, *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing* **20** (2016) 374-396
- [32] Gunzler, H., Gremlich, H., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006, str.47.
- [33] Kursan, M., Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polipropilena, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [34] Paić A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli (etilen-oksidi), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [35] Mikelčić, J., Lučić Blagojević, S., Petrić, M., Jirouš-Rajković, V., Influence of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions, *Progress in Organic Coatings*, **89** (2015) 67-74
- [36] Šarić, I., Utjecaj dodatka TiO<sub>2</sub> nanopunila na svojstva, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2019.
- [37] Lipatov, Y. S., Polymer Reinforcement, Chem. Tec. Publishing, Ontario, Canada, 1995.
- [38] Tao, W., Fei, F., Yue-Chuan, W., Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites, *Polymer Bulletin*, **56**, (2006) 413 - 426
- [39] Lučić Blagojević, S., Zeljko, M., Kraljić Roković, M., Utjecaj modifikacije višestijenih nanocjevčica na svojstva poliuretana: II. Mehanička svojstva električne provodnosti i toplinska postojanost, *Kem. Ind.*, **66** (2017) 241 - 248
- [40] Ivić, K., Utjecaj modifikacije TiO<sub>2</sub> na svojstva poliakrilatnih sustava, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2018.

## 7. ŽIVOTOPIS

Ruth Eva Jensch [REDACTED] Završava osnovnu školu u lipnju 2010. godine i iste godine u rujnu upisuje Opću gimnaziju u Malom Lošinj. 2014. godine je maturirala, a 2015. godine upisala preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u biokemijskom laboratoriju Doma zdravlja Primorsko goranske županije ispostava Mali Lošinj. 2018. godine završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu „Utjecaj ugljikovih nanocjevčica na toplinsku vodljivost polimera“ te stječe titulu sveučilišne prvostupnice kemijskog inženjerstva. Iste godine u rujnu upisuje diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi.