

Karakterizacija PAK/TiO₂ emulzija pripremljenih in situ polimerizacijom

Grbac, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:100449>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Grbac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mateja Grbac

**KARAKTERIZACIJA PAK/TiO₂ EMULZIJA PRIPRAVLJENIH
IN SITU POLIMERIZACIJOM**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
2. dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić
3. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, srpanj 2017.

Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević, na predloženoj temi i vodstvu. Hvala dr.sc. Zrinki Buhin Šturlić na stručnoj pomoći, susretljivosti te savjetima koje mi je pružila tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se članovima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju koji su omogućili izvođenje postupka polimerizacije te zahvaljujem dr. sc. Maji Dutour Sikirić na pomoći kod mjerenja raspodjele veličine čestica DLS metodom koja su izvođena na Institutu Ruđer Bošković.

Posebnu zahvalu upućujem mojim roditeljima, dečku i prijateljima koji me podržavaju tijekom školovanja.

SAŽETAK

Nanomaterijali posljednjih godina imaju sve veću primjenu u poboljšanju svojstava svih vrsta materijala. Preduvjet za postizanje dobrih svojstava nanokompozita je homogena disperzija nanopunila u polimernoj matrici. U ovom radu sintetizirana je poliakrilatna (PAK) emulzija te PAK/TiO₂ emulzije postupkom *in situ* emulzijske polimerizacije i emulzije pripravljene *ex situ* načinom; miješanjem PAK emulzije i punila titanijevog dioksida (TiO₂) u rasponu koncentracija TiO₂ 0.5-2.0 % prema masi monomera. Za sintezu su korištene dvije vrste koloidne disperzije TiO₂ (CCR 200 Mn i CCR 150). Karakterizacija emulzija bila je usmjerena na određivanje zeta potencijala, raspodjele veličina čestica, vremena istjecanja, gustoće, pH vrijednosti i reoloških svojstava.

Iz dobivenih rezultata zeta potencijala vidljivo je da su sve PAK/TiO₂ emulzije stabilne obzirom da je zeta potencijal mjerenih emulzija u području ≤ -30 mV. Kod svih ispitivanih emulzija veličina čestica je nanometarskih veličina s uskom i monomodalnom raspodjelom. Najveće čestice su kod čiste PAK matrice, a dodatkom TiO₂ punila za sustave pripravljene *in situ* polimerizacijom veličina kompozitnih čestica se kontinuirano smanjuje. Za uzorke pripravljene *ex situ* načinom krivulje veličina čestica PAK/TiO₂ emulzije gotovo su identične kao i krivulje raspodjele za čistu PAK matricu. Vrijeme istjecanja se postupno povećava s povećanjem koncentracije TiO₂ kod PAK/TiO₂ emulzija. Dodatkom TiO₂ punila dolazi do neznatnog povećanja gustoće poliakrilatne emulzije. Gustoća poliakrilatnih vodenih emulzija se kreće u rasponu od 1.05 do 1.08 g/cm³. Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava za uzorke pripravljene *in situ* polimerizacijom uočeno je da dodatak punila značajno utječe na reološka svojstva PAK emulzije. Dobiveni rezultati ne-Newtonskog ponašanja kod PAK/TiO₂ emulzija analizirani su Ostwald de Waeleovim modelom koji se pokazao prikladnim za opisivanje reološkog ponašanja PAK/TiO₂ sustava.

Ključne riječi: polimerni nanokompoziti, emulzijska *in situ* polimerizacija, TiO₂, poliakrilat

ABSTRACT

In recent years nanomaterials have been increasingly used in improving the properties of all types of materials. The prerequisite for achieving good properties of the nanocomposite is the homogeneous dispersion of nano fillers in the polymer matrix. In this work, polyacrylate (PA) emulsions and PA/TiO₂ emulsions were synthesized by *in situ* emulsion polymerization and emulsion prepared *ex situ* by mixing neat PA emulsions and titanium dioxide fillers (TiO₂) in TiO₂ concentration range 0.5-2.0 % by mass of monomer. Two types of colloidal dispersion TiO₂ (CCR 200 Mn and CCR 150) were used for the synthesis. The characterization of the emulsion was focused on the determination of zeta potentials, particle size distribution, run time, density, pH values and rheological properties.

From the obtained zeta potential results, it is apparent that all PA/TiO₂ emulsions are stable since the zeta potential of measured emulsions is ≤ -30 mV. For all of the examined emulsions the particle size is of nanometer sizes with narrow and single-mode distribution. The largest particles are in pure PA matrices and by addition of TiO₂ fillers for systems prepared by *in situ* polymerization the size of composite particles is continuously decreased. For samples prepared by *ex situ* mode of preparation it is apparent that the particle size curves for the PA/TiO₂ emulsions are almost identical to the distribution curves for the pure PA matrix. The run time is gradually increasing with increasing TiO₂ concentration in PA/TiO₂ emulsions. Addition of TiO₂ fillers slightly increases the density of polyacrylate emulsions. The density of the polyacrylate aqueous emulsion ranges from 1.05 to 1.08 g/cm⁻³. From the results of the rheological properties of *in situ* polymerization, it is apparent that the filler addition significantly influences the rheological properties of the PA emulsion. The results of non-Newtonian behavior in PA/TiO₂ emulsions were analyzed by the Ostwald de Waele model which proved to be suitable for describing the rheological behavior of the PA/TiO₂ system.

Keywords: polymer nanocomposites, *in situ* emulsion polymerization, TiO₂, polyacrylates

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Emulzijska polimerizacija.....	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije	3
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije	5
2.1.3. Stabilnost emulzija	6
2.1.3.1. Faktori koji utječu na brzinu koalescencije	7
2.2. Polimerni nanokompoziti.....	9
2.2.1. Priprava polimernih nanokompozita	12
2.3. Emulzijska <i>in situ</i> polimerizacija organsko/anorganskih čestica.....	13
2.4. Titanijev dioksid (TiO ₂).....	14
2.5. Polimeri estera akrilne kiseline	16
2.5.1. Poli (metil-metakrilat), (PMMA)	16
2.5.2. Poli (butil-akrilat), (PBA).....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali.....	18
3.2. Postupci priprave PAK/TiO ₂ emulzija	19
3.3. Karakterizacija emulzija	20
3.3.1. Zeta potencijal.....	20
3.3.2. Raspodjela veličina čestica	23
3.3.3. Vrijeme istjecanja.....	25

3.3.4.	Određivanje gustoće	26
3.3.5.	pH vrijednost.....	27
3.3.6.	Reološka svojstva	28
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1.	Zeta potencijal.....	32
4.2.	Raspodjela veličina čestica	33
4.3.	Vrijeme istjecanja.....	38
4.4.	Rezultati određivanja gustoće	40
4.5.	Rezultati određivanja pH	41
4.6.	Reološka svojstva.....	43
	ZAKLJUČAK	50
	LITERATURA.....	52
	ŽIVOTOPIS	56

1. UVOD

Emulzijskom polimerizacijom kao konačan proizvod dobiva se emulzija, odnosno submikroskopske čestice dispergirane u vodenoj fazi. Emulzijska polimerizacija često se koristi u industriji za dobivanje velikih količina emulzija koji se koriste za razne primjene poput premaza za površine. Komponente koje su prisutne u sustavu su voda, monomer niske topljivosti u vodi, inicijator topljiv u vodi te površinski aktivna tvar, emulgator. Velika prednost emulzijske polimerizacije s ekološkog aspekta je što se kao disperzni medij koristi voda. Na svojstva dobivenog proizvoda pripremljenog emulzijskom polimerizacijom utječu mehanizam i kinetika reakcije polimerizacije što uključuje proces rasta emulzija čestica (razvoj veličine čestica, broja, raspodjelu veličina čestica, molekulsku masu i raspodjelu molekulskih masa, brzinu polimerizacije tijekom procesa)¹.

Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi sastavljeni od polimerne matrice i punila čija je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Karakteristike punila (oblik čestica, raspodjela veličina čestica i kemijska struktura) i udio punila imaju utjecaj na fizikalna, kemijska, reološka, termička, optička i električna svojstva kompozita. Anorgansko punilo korišteno u radu je titanijev dioksid čija je jedna od primjena kao UV apsorber u premazima.

Poliakrilati nastali procesima emulzijske polimerizacije imaju široku primjenu u proizvodnji premaza, boja, adheziva te drugih proizvoda. Poli(metil-metakrilat) je amorfni polimer, visoke čvrstoće i površinske tvrdoće, velike prozirnosti, dobre preradljivosti i postojanosti oblika. Dok je poli(butil-akrilat) mekan, elastičan polimer, male čvrstoće i rastezljivosti, proziran i otporan na lom. Obzirom da se poliakrilatne emulzije mogu koristiti kao premazi izrazito je bitno da takve emulzije imaju dobro dizajnirana reološka svojstva kako bi se mogla lagano miješati, nanositi bez prskanja te teći kako bi prekrili površinu².

Cilj ovog rada bio je metodom *in situ* emulzijske polimerizacije i *ex situ* metodom ispitati utjecaj načina pripreme nanokompozita, koncentracije i vrste TiO₂ koloidnog nanopunila na svojstva PAK emulzija. *In situ* polimerizacijom cilj je bio pripremiti stabilne PAK/TiO₂ emulzije te se nastojala postići najbolja dispergiranoost punila u polimernoj matrici. Istraživanje navedenih emulzija usmjereno je na primjenu PAK/TiO₂ emulzija kao premaza za drvo s ciljem zaštite drva od UV zračenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Emulzijska polimerizacija

Procesi polimerizacije mogu se provoditi u plinovitoj, kapljevitoj i čvrstoj fazi, a u ovisnosti o mediju provođenja reakcije razvrstavaju se u dvije temeljne skupine: homogene (u masi i u otopini) i heterogene (u suspenziji i u emulziji)³.

Emulzijska polimerizacija vrsta je lančanih polimerizacija kad se reakcija provodi s monomerima koji se s pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora nalaze u obliku vodenih emulzija³. Kao produkt polimerizacije dobiva se koloidna disperzija submikroskopskih čestica polimera u vodi, tzv. emulzija⁴. Veličine čestica kreću se od 0,1 do 3 μm , pa se te polimerizacije katkada nazivaju i disperzijskim polimerizacijama³.

Emulzijska polimerizacija se razvila u proces široke upotrebe za proizvodnju sintetičkih emulzija još od svojeg prvog predstavljanja na industrijskoj sceni sredinom 30-ih godina 20 stoljeća⁵. Danas je veoma važan proces u industriji. Oko 15% ukupne količine sintetičkih polimera se proizvodi procesom emulzijske polimerizacije⁴.

U usporedbi s procesima u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa s uskim rasponom distribucije molekulske mase. Polimer dobiven emulzijskom polimerizacijom može se koristiti u obliku emulzija ili se može istaložiti iz emulzije i koristiti u otopinama s polarnim otapalima ili se može neutralizirati tijekom čega se formira produkt koji se može dispergirati u vodi. Dobiveni emulzija niske je viskoznosti, a proizvod sadrži i do 60% polimerne mase. Sljedeća prednost je korištenje vode kao kontinuirane faze što je pogodno za okoliš. Nedostatak emulzijskih polimerizacija je onečišćenje nastalog polimera emulgatorom, ako se emulzija izravno ne upotrebljava, kao u slučaju premaza ili ljepila, potrebno je ukloniti i vodu. Filmovi znaju biti osjetljivi na jake elektrolite. Emulzija ima slabu mehaničku stabilnost, potrebne su specijalne metode za transfer, filtriranje i rukovanja tim proizvodima⁶.

Procesi emulzijske polimerizacije koriste se za proizvodnju polimera koji imaju široku upotrebu kao sintetičke gume, emulzija pjene, emulzija boje, adhezivi, aditivi za konstrukcije materijale. Emulzija se također proizvodi za rastući broj specijalnih primjena poput dijagnostičkih testova, nosača lijekova, za imunološka ispitivanja te za kromatografska razdvajanja⁵.

2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, inicijator, disperzni medij (u većini slučaja voda) i emulgator.

Monomeri pogodni u emulzijskim polimerizacijama male su topljivosti u vodi, međutim, u prisutnosti emulgatora topljivost se povećava pa se njihov pretežiti dio nalazi koncentriran unutar micela. Veći dio monomera je dispergirani u obliku kapljica monomera koje su stabilizirane površinski adsorbiranim molekulama emulgatora³, a njihova veličina ovisi o geometriji miješanja i obično je oko 1 μm .

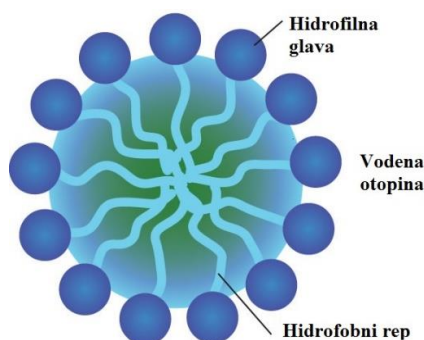
Izvori slobodnih radikala su potrebni za emulzijsku polimerizaciju. Slobodni radikali nastaju termičkim raspadom inicijatora. Najvažniji inicijatori su u vodi topljivi kalijev ili amonijev persulfat i vodikov peroksid ili djelomično vodotopljivi organski hidroperoksidi. Međutim, najčešće se koriste sustavi redoks inicijatora, kao persulfati, vodikov peroksid ili kumul hidroperoksid uz željezov sulfat³.

Voda je glavni sastojak emulzijske polimerizacije. Kao kontinuirani medij premda inertna, djeluje ka održavanju niske viskoznosti emulzije i služi za dobar prijenos topline. Dodatno služi i za izolaciju polimerizacijskih micela. Voda djeluje kao medij kroz koji se odvija prijelaz monomera iz monomernih čestica u micela te kroz vodenu fazu dolazi i do izmjene emulgatora između faza. U sintezi anionski stabiliziranih emulzija emulzijskom polimerizacijom strani ioni mogu utjecati na proces inicijacije, djelovanje emulgatora te na samu stabilnost. Količina otopljenog Ca i Mg u vodi utječe na veličinu čestica u procesu te može uzrokovati nestabilnost tijekom emulzijske polimerizacije. Iz tog razloga koristi se deionizirana voda u procesu⁵.

Emulgatori su površinski aktivne tvari jer smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevinama kao što su monomer i voda, a sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule. Hidrofobni dio je najčešće dugolančani ugljikovodik, a prema prirodi hidrofilnog dijela razvrstavaju se na anionske, kationske i neionske emulgatore³.

- anionski: alkalijske soli masnih kiselina, soli alkilnih sulfata, vodotopljive soli akrilne ili metakrilne kiseline, kopolimeri anhidrida maleinske kiseline
- kationski: hidrokloridi ili acetati alkilamina ili soli kvarterne baze
- neionski: niskomolekulni kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, poli(vinil-alkohol), modificirana celuloza ili škrob

U vodenim otopinama, pri niskim koncentracijama, emulgatori stvaraju prave molekularne otopine, međutim povećanjem koncentracije nastaju štapičaste koloidne nakupine, micela, sastavljene od oko 50-100 molekula. Molekule emulgatora tako su orijentirane da su sve polarne, hidrofilne skupine okrenute prema vanjskom, vodenom sloju, a ugljikovodični, liofilni dijelovi prema unutarnjem dijelu nakupine. U vodenim otopinama dolazi do ravnoteže u kojoj se većina molekula emulgatora nalazi u obliku micela (*slika 1*), dok se dio i dalje nalazi u obliku molekularne otopine. Koncentracija kod koje dolazi do stvaranja micela karakteristična je veličina emulgatora i naziva se kritična koncentracija. Zato je to ujedno i minimalna koncentracija emulgatora potrebna za provedbu reakcije emulzijske polimerizacije. Kritična micelna koncentracija (KMK) ovisi o strukturi samog emulgatora, prije svega o veličini hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule³.



Slika 1. Micela emulgatora

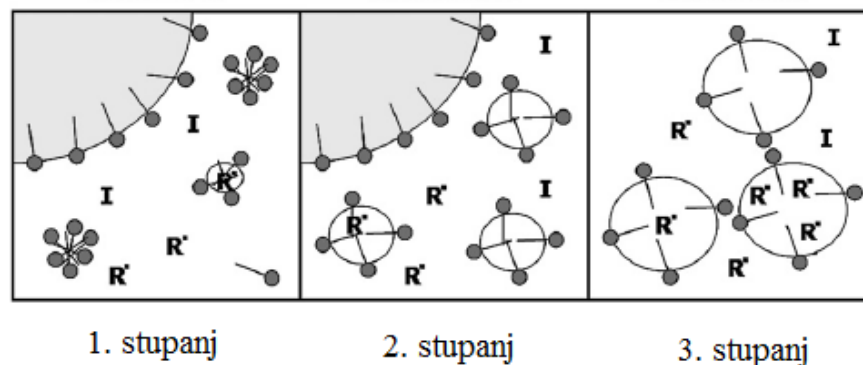
Način odabira emulgatora temelji se na konceptu hidrofilno - lipofilnog balansa (HLB). Svaki emulgator ima HLB vrijednost od 0–20. Ako se HLB vrijednost emulgatora nalazi između brojeva 0 i 9 onda se radi o hidrofobnom emulgatoru topljivom u ulju, a ako je HLB vrijednost emulgatora između brojeva 10 i 20 tada je riječ o hidrofilnom emulgatoru topljivom u vodi. Emulgator s HLB vrijednosti 10 je hidrofilno-lipofilno uravnotežen što znači da se emulgator orijentirao tako da se njegov hidrofobni dio lanca okrenuo prema uljnoj fazi, a hidrofilne skupine prema vodi⁷.

Emulgatori mogu djelovati kao stabilizatori monomernih čestica, mogu „otopiti“ monomer u miceli emulgatora, stabilizirati formirane čestice emulzija kao i čestice koje nastavljaju rasti tijekom polimerizacije, djelovati kao otapalo za polimer, služiti kao mjesta za nukleaciju čestica i djelovati kao prenosioci rasta lanaca ili retardanti. Emulgatori primarno određuju veličinu i raspodjelu polimernih čestica formiranih u procesu emulzijske

polimerizacije. Uobičajeno se koriste u količini od 1 do 6% u odnosu na monomer i to niže koncentracije ako se upotrebljavaju anionski emulgatori, a veće koncentracije ako se upotrebljavaju neionski emulgatori⁵.

2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Mehanizam emulzijskih polimerizacija sastoji se od tri stupnja koji su prikazani na *slici 2*.



Slika 2. Tri stupnja emulzijske polimerizacije

U predpolimerizacijskom stupnju sustav se sastoji od vodene faze, monomera i emulgatora. Uz pomoć mehaničkog miješanja formiraju se monomerne kapljice koje su stabilizirane emulgatorom i nabubrene micle emulgatora. Dodatkom inicijatora topljivog u vodi i njegovim termičkim raspadom dolazi do stvaranja slobodnih radikala⁴. Nastali slobodni radikali difundiraju u micle zbog njihove velike ukupne površine i tada s monomerom iniciraju reakciju polimerizacije te nastaje polimer. Dolazi do brze reakcije propagacije koja traje tako dugo dok sljedeći primarni radikal ne difundira u micelu i s polimernim radikalom terminira reakciju. Proces se ponavlja difundiranjem novog primarnog radikala pa je teorijski uvijek samo polovica aktivnih čestica, odnosno čestica u kojima se zbiva reakcija polimerizacije. Ostvaruje se do oko 15% konverzije monomera u polimer, aktivne micle postupno rastu, prelaze u čestice emulzija i stabilizirane su molekulama emulgatora raspadom neaktivnih micela, a stalna koncentracija monomera održava se difuzijom kroz vodeni medij iz monomernih kapljica. U tom stupnju postupno se povećava ukupna brzina reakcije, jer se stalno povećava broj aktivnih micela u kojima se zbiva reakcija polimerizacije. Emulgator se

adsorbira na novo nastale čestice polimera, tako preuzima funkciju zaštitnog koloida i sprečava nakupljanje polimernih čestica³.

Drugi stupanj emulzijske polimerizacije započinje kada su sve micide nestale te kada u sustavu postoje samo nabubreni monomer, čestice polimera stabilizirane emulgatorom, te kapljice monomera⁴. Reakcija polimerizacije se nastavlja u ustaljenom broju čestica emulzija uz stalnu brzinu reakcije s tim da se postupno smanjuju veličina i broj monomernih kapljica, a povećava veličina čestica emulzija. Pri oko 60% konverzije kapljice monomera postupno nestaju, a u česticama emulzija se nalazi sav neizreagirani monomer.

U trećem stupnju brzina reakcije se postupno smanjuje sa smanjenjem koncentracije monomera u česticama emulzija pretvorbom u polimerne molekule, do njegove potpune konverzije u polimer. Na kraju procesa polimerizacije dobivaju se stabilne čestice emulzija promjera od 0,1 do 3 μm , veličine između početnih micela i početnih kapljica monomera³.

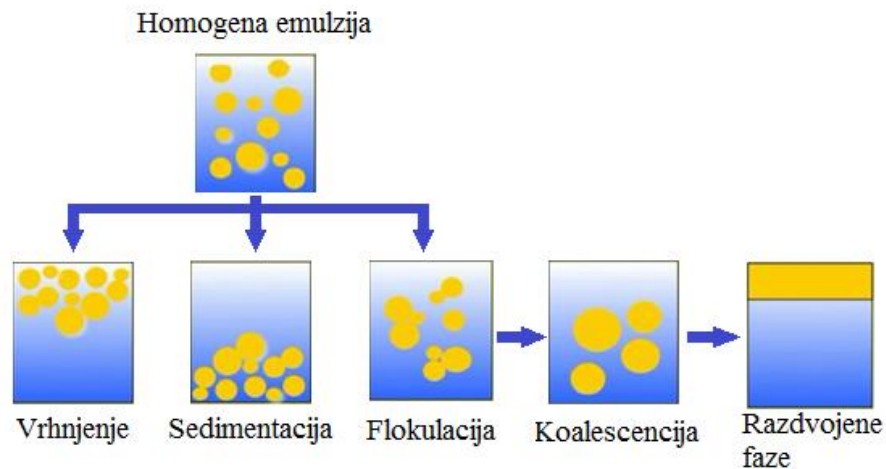
2.1.3. Stabilnost emulzija

Emulzije su termodinamički nestabilne disperzije dvije međusobno nemješljive tekućine, npr. voda i ulje, pri čemu je jedna od komponenata fino dispergirana u obliku kapljica, a druga je kontinuirana faza.

S obzirom na to da su emulzije termodinamički nestabilne, pojam „stabilnost“ za emulzije odnosi se na vremensku stabilnost. U tom kontekstu potrebno je spomenuti sljedeća tri učinka prikazana na *slici 3*:

1. Vrhljenje (skupljanje dispergirane faze na površini) i sedimentacija (taloženje): ovisno o odnosu gustoća dispergirane i kontinuirane faze dolazi do sedimentacije ili vrhjenja dispergirane faze. Takvo ponašanje disperznih kapljica nije nužno povezano s agregacijom te se generalno ne razmatra kao nestabilnost. Kapljice se mogu redispergirati.
2. Flokulacija ili koagulacija dispergiranih tekućih čestica je vrsta emulzijske nestabilnosti te se odnosi na međusobno agregiranje kapljica u emulziji. Unatoč tome kapljice je moguće redispergirati. Agregati mogu postojati duže vrijeme bez da dođe do koalescencije.
3. Koalescencija: dolazi do koalescencije odnosno nereverzibilnog procesa spajanja kapljica. Uzrok koalescencije je tendencija prema minimizaciji slobodne površine dispergirane faze pri čemu se maksimizira volumen. Nakon toga dolazi do razdvajanja

faza te je emulzija nepovratno uništena. Važan faktor za koalescenciju kapljica je kvantitativna mjera stabilnosti emulzije⁷.



Slika 3. Shematski prikaz nestabilnosti emulzija⁸

Ukoliko u disperznom sustavu dugotrajno dominiraju privlačne sile među molekulama takav će se sustav definirati kao nestabilan. Relativno slabe intermolekularne Van der Waalsove privlačne sile redovito su prisutne u disperznim koloidnim sustavima.

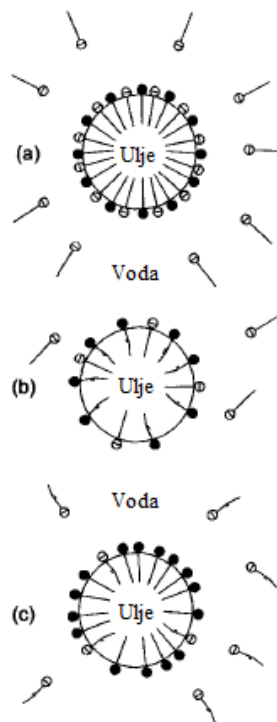
Za postizanje stabilnosti koloidnog sustava potrebno je nametnuti onu razinu odbojnih sila među molekulama koloida koje će dugoročno nadmašiti Van der Waalsove privlačne sile među česticama. Postoje tri najčešća mehanizma za unošenje takvog električnog naboja na površini čestice koji pridonose stvaranju odbojnih sila odnosno pridonose stabilnosti cjelokupnog disperznog koloidnog sustava. To su elektrostatička stabilizacija koloida gdje dolazi do stvaranja električnog dvosloja, sterička stabilizacija koloida pomoću induciranih molekula te elektrosterička stabilizacija koja je kombinacija elektrostatičke i steričke stabilizacije⁹. Unatoč sličnostima između elektrostatičke i sterički stabilizirane emulzije, postoje velike razlike u brzini polimerizacije, veličini čestica i načinu nukleacije zbog različitih topljivosti emulgatora između faza, veličini micela te debljini međupovršinskog sloja na površini čestica¹⁰.

2.1.3.1. Faktori koji utječu na brzinu koalescencije

Kinetička stabilnost ili nestabilnost emulzije ovisi o različitim faktorima: prirodni međupovršinskog filma, elektrostatskoj i steričkoj barijeri, viskoznosti kontinuirane faze,

volumnom udjelu dispergirane faze i kontinuirane faze, raspodjeli veličina kapljica i o temperaturi.

Stabilnost emulzije ovisi o mehaničkoj čvrstoći filma. Emulgator mora biti odabran u formulaciji da se smješta na međupovršinu između dvije faze i tvori žilav, elastičan film koji ne puca prilikom sudara kapljice. Čisti emulgatori stvaraju slabo pakirani međupovršinski film koji je niske mehaničke stabilnosti. Emulzije su stabilnije sa smjesom emulgatora koje imaju istu dužinu lanca i s istim molarnim udjelom emulgatora. Tada se elektrostatsko odbijanje između ionskih skupina smanjuje i hidrofobni ugljikovodični lanci se mogu gušće pakirati. Za stabilnost emulzije nužan je kvalitetan odabir kombinacije emulgatora. Kod dobre kombinacije emulgatora (*slika 4. a*) stvara se gusto pakiranje molekula emulgatora u međupovršinskom filmu. Kod slabog pakiranja molekula emulgatora u međupovršinskom filmu (*slika 4. b*) postoje loše lateralne interakcije te se postiže niska mehanička stabilnost. Loše lateralne interakcije javljaju se i kod nekvalitetne izmjene vrsta emulgatora gdje se također postiže niska mehanička stabilnost (*slika 4. c*)⁷.



Slika 4. Skica adsorpcije emulgatora na o/w međupovršini

- a)** gusto pakiranje molekula emulgatora, **b)** slabo pakiranje molekula emulgatora,
c) nekvalitetna izmjene vrsta emulgatora⁷

U o/w emulzijama hidrofilni dio emulgatora je okrenut prema vodi i električni naboj na kapljicama služi kao barijera da se spriječi koalescencija. Kod emulzija koje su

stabilizirane ionskim emulgatorima naboj na kapljici je jednak kao naboj emulgatora. Dok kod emulzija koje su stabilizirane neionskim emulgatorima dispergirane kapljice se nabijaju ili adsorpcijom iona iz vodene faze ili gibanjem i trenjem kapljica u kontinuiranoj fazi odvojenih električnim dvoslojem. Faza s većom dielektričnom konstantom je pozitivno nabijena. Emulgatori s visokim molekulnim masama stabiliziraju emulziju steričkim odbijanjem⁷.

Viskoznost kontinuirane faze utječe na difuziju kapljica što pak utječe na brzinu koalescencije. Niska konstanta difuzije (u kontinuiranoj fazi više viskoznosti) daje niži broj sudara kapljica te se time smanjuje brzina koalescencije. Zbog tog razloga koncentrirane emulzije imaju veću stabilnost zato jer se viskoznost kontinuirane faze povećava s brojem kapljica dok difuzija opada. U praksi stabilnost emulzije povećava se dodatkom ugušivača poput celuloznih derivata, škroba, poli (vinilalkohola), poli (vinilacetata)⁷.

Volumno povećanje dispergirane faze u odnosu na volumen kontinuirane faze dovodi do povećanja površine međufaznog filma te se time stabilnost emulzija smanjuje. Ako volumen dispergirane faze postane veći od volumena kontinuirane faze, emulzija postaje nestabilna s obzirom na inverziju faza u emulziji. Sloj emulgatora oko dispergirane faze je veći nego je potrebno da okruži kontinuiranu fazu i stoga je nestabilan. Ukoliko su moguća oba tipa emulzija s emulgatorom tada se inverzija faza može dogoditi⁷.

Uža raspodjela veličina kapljica daje stabilniju emulziju. Veće kapljice su termodinamički stabilnije od manjih jer je omjer površine i volumena manji. Kao rezultat velike kapljice rastu na trošak manjih sve dok se emulzija ne uništi⁷.

Brzina koalescencije emulzije značajno ovisi o temperaturi. Promjenom temperature mijenja se slobodna energija površine kapljevine (γ) što utječe na slobodnu energiju međupovršine. Za većinu kapljevine povećanjem temperature smanjuje se γ te se povećava brzina koalescencije dok se stabilnost emulzije smanjuje⁷.

2.2. Polimerni nanokompoziti

Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorgansko punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm¹¹. Polimerni nanokompozitni materijali nastaju dispergiranjem nanočestica u polimernoj matrici te između različitih faza koje tvore tu strukturu postoji nanoudaljenost¹².

Područje nanokompozita intenzivno se počelo istraživati i razvijati početkom 90-tih god. 20 st. U nekim pripravljenim nanokompozitima uočene su neuobičajene kombinacije dva ili više svojstava koje nije bilo moguće postići u konvencionalnim kompozitima s mikropunilima. Otkrićem i razvojem nanocjevčica kao nanopunila čija se svojstava (električna i čvrstoća) značajno razlikuju od svojstava grafita, omogućeno je postizanje specifičnosti kompozita s ovim punilima. Značajan razvoj u kemijskim procesima pripreme nanočestica i procesa *in situ* pripreme nanokompozita omogućilo je kontrolu morfologije nanokompozita i kontrolu na međupovršini polimerna matrica/anorganska komponenta¹¹.

Nanokompoziti se mogu koristiti u obliku praha ili tijela neodređenog oblika kao filmovi, vlakna dobivena uobičajenim metodama dobivanja polimera. Primjenjuju se kao katalizatori, plinski senzori, materijali s poboljšanom otpornošću na gorenje, optička vlakna, dikromatski materijali, itd¹³.

Kao i polimerni kompoziti, polimerni nanokompoziti moraju ispunjavati preduvjet homogene i termički stabilne disperzije punila u polimernoj matrici kako bi imali dobra svojstva. Potrebno je razdvojiti čestice punila, koje se drže zajedno jakim međumolekulskim silama te je potrebno osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Njihova nova svojstva proizlaze iz promjene prirode polimera u blizini punila, a zahvaljujući disperziji punila na nanorazini pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom¹².

Vrste nanopunila koje se koriste su ugljikove nanocjevčice i nanovlakna, istoosna nanopunila, pločasta punila, kvantne točke, a razlikuju se po broju dimenzija koje su reda veličine nanometra¹¹. Karakteristike anorganske komponente, punila¹⁴ kao što su oblik čestica punila, raspodjela veličina čestica, specifična površina, pakiranje čestica i kemijska struktura imaju značajan utjecaj na morfološka, fizikalna, kemijska, reološka, termička, optička i električna svojstva kompozita. Prednosti upotrebe nanopunila u odnosu na mikropunila su mogućnost zadržavanja optičke prozirnosti kompozita, postizanje boljih mehaničkih svojstava uslijed poboljšane adhezije na međupovršini matrica/punilo, veći je udio matrice u međufaznom sloju te se stoga učinci dodatka nanopunila ostvaruju već pri nižim koncentracijama. Nedostatak nanočestica je njihova toksičnost i sklonosti aglomeraciji kao rezultat njihove velike aktivne površine. Međutim disperzija čestica u tekućem mediju je obećavajući pristup koji daje poželjan rezultat⁹.

Razlike između nanokompozita i mikrokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita te udjelu matrice u međufaznom sloju.

1. Razlika u veličini čestica punila

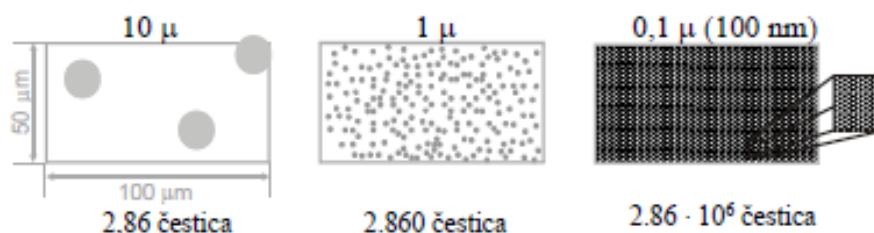
Obzirom da su nanopunila vrlo mala, ne skreću značajno svjetlost pa je moguće održati optičku prozirnost (čistoću) nanokompozita i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima. Značajno povećavaju čvrstoću jer ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja prilikom djelovanja vanjskog opterećenja. Upravo zbog male veličine čestica mogu utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu pogodne za rukovanje, ali se mogu kombinirati s polimerom te se tako dobiva optički kvalitetan materijal kojeg je jednostavno proizvesti¹¹.

2. Veličina međupovršine

Međupovršina je ključno mjesto u sustavima te predstavlja mjesto kontakta dvije faze gdje se uspostavljaju interakcije, disperzne i polarne. Međupovršina kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva kompozita. Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja ovisi o veličini čestica punila. Ukoliko su čestice punila male, specifična površina punila biti će velika te će i međupovršina između punila i polimerne matrice također biti velika. Dakle, za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje veću međupovršinu s polimernom maticom u odnosu na mikropunilo¹¹.

3. Morfologija kompozita

Smanjenjem veličine čestica na nanodimenziju za isti volumni udio u polimernoj matici, dolazi do povećanja broja čestica u sustavu, te smanjenja udaljenosti između čestica punila (*slika 5*)¹¹.



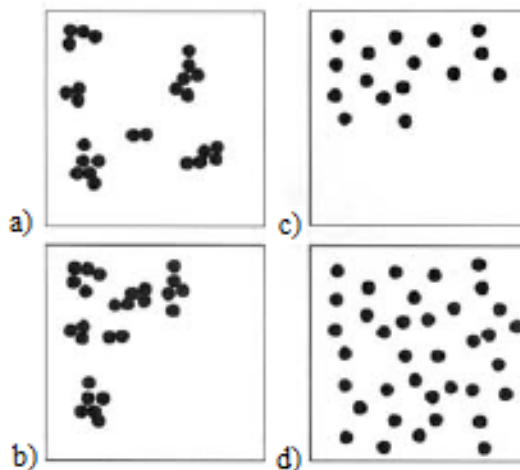
Slika 5. Broj čestica u sustavu za isti volumni udio

4. Udio matrice u međufaznom sloju

Međufazni sloj ili međufaza trodimenzionalan je kontakt između faza u kompozitnom sustavu. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula i dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube¹¹.

2.2.1. Priprava polimernih nanokompozita

Primarni cilj koji je teško doseći u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila (homogenost) i dispergiranost punila (aglomeriranost) prikazani na slici 6.



Slika 6. Prikaz dispergiranosti i raspodjele punila u polimernoj matrici

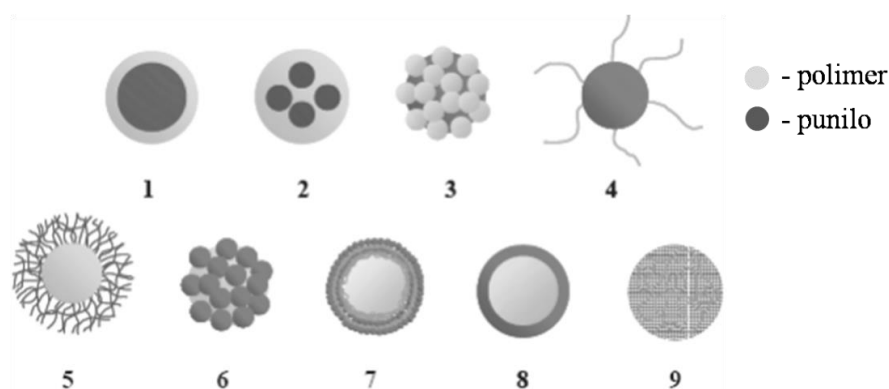
- a)** dobra raspodjela i slaba dispergiranost, **b)** slaba raspodjela i slaba dispergiranost
c) slaba raspodjela i dobra dispergiranost, **d)** dobra raspodjela i dobra dispergiranost

Proces priprave nanokompozita provodi se miješanjem u otopini, miješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze. *In situ* polimerizacija je polimerizacija monomera u prisutnosti anorganskog punila. Nudi mnoge prednosti poput kontrole prirode i kemijskog sastava polimera. Provođenjem kroz disperzni medij (kontinuirana faza), ova tehnika omogućava stvaranje organsko/anorganskih koloida s potpuno jedinstvenim oblicima i morfologijom što se ne može postići samo umješavanjem organsko/anorganskih čestica¹⁵. Rezultati dosadašnjih istraživanja^{16,17,18} pokazali su da se *in situ* polimerizacijom u odnosu na ostale navedene procese priprave, postiže dobra dispergiranost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici.

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

Mogućnost sinteze nanostrukturiranih organsko/anorganskih čestica polimerizacijskim tehnikama privuklo je u novije vrijeme veliku pozornost istraživača budući da je upotreba dobivenih materijala jako široka zbog mogućnosti podešavanja strukture i morfologije na nanoskali.

In situ polimerizacija je postupak pripreme O/A čestica kojim se provodi polimerizacija monomera u prisutnosti anorganskih čestica ili sol-gel postupak. Općenito se *in situ* postupkom dobiva bolja dispergiranost nanopunila u polimernoj matrici, a time i bolja konačna svojstva nanokompozita: prozirnost, poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava. Za sintezu nanokompozitnih materijala i organsko/anorganskih čestica često se koristi postupak emulzijske polimerizacije. Ovisno o načinu i uvjetima pripreme te o količini anorganske faze nastaju različite morfologije O/A čestica (slika 7).



Slika 7. Idealizirane morfologije različitih vrsta O/A nanokompozitnih čestica: jezgra-ljuska (1,8), zatvorena (2), formacija maline (3,6), nitasta (4), unakrsno povezana ljuska (5), višeslojna (7), i hibridna organsko/anorganska mreža (9)¹⁵

Jezgra-ljuska morfologija, pri čemu je mineralna čestica jezgra, a polimer ljuska, omogućuje optimalnu dispergiranost anorganskih čestica unutar polimerne matrice¹⁹. Na taj način moguće je pripremiti kompozit koji će zadržati optičku prozirnost polimerne matrice, a u isto vrijeme imati poboljšana mehanička svojstva. Takvi materijali pokazuju bolju stabilnost, trajnost, te bolja uporabna svojstva.

Kako bi se postiglo formiranje polimerne ljuske oko mineralne čestice i poboljšala kompatibilnost polimera i anorganske čestice strategija sinteze mora biti usmjerena na postizanje fizikalno-kemijske ili kemijske veze na međupovršini između organske i

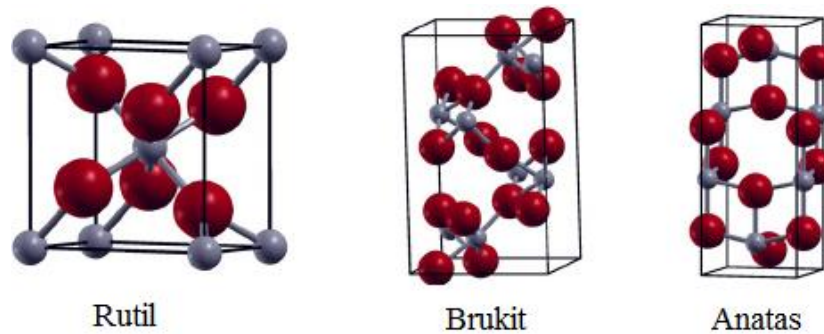
anorganske komponente¹⁶. Na površinu mineralne čestice potrebno je dovesti funkcionalne skupine poput inicijatora, silana ili monomera s ciljem poticanja polimerizacije organske faze s površine mineralne čestice.

Za sintezu O/A čestica koriste se i drugi pristupi koji uključuju obradu anorganskih čestica preko fizikalnih interakcija odnosno poticanjem adsorpcije emulgatora, monomera ili inicijatora na anorganske čestice s ciljem iniciranja polimerizacije s površine anorganske čestice¹⁹. Direktna posljedica adsorpcije emulgatora na površini mineralne čestice je stvaranje hidrofobnog unutarnjeg sloja u kojem su monomeri topljivi te tu može doći do polimerizacije na međufazi anorganskih čestica i vode. Na stupanj prekrivenosti anorganske čestice polimerom značajan utjecaj ima priroda i koncentracija emulgatora. Ukoliko se neionski emulgator koristi u kombinaciji s drugim emulgatorom moguće je dobiti ravnomjerniju prekrivenost anorganske čestice polimerom. Premala koncentracija emulgatora može uzrokovati slabu prekrivenost površine, dok prevelika koncentracija emulgatora može uzrokovati nastajanje puno „praznih“ polimernih čestica. Povećanjem koncentracije neionskog emulgatora može doći do smanjenja brzine reakcije polimerizacije kao i do agregacije anorganskih čestica¹⁵.

2.4. Titanijev dioksid (TiO₂)

Titanijev dioksid (TiO₂) je najvažniji bijeli pigment koji se trenutno koristi u svijetu s ukupnom proizvodnjom od oko pet milijuna tona godišnje⁹. TiO₂ ima široku primjenu kao fotokatalizator, biomaterijal za solarne ćelije i memorijske uređaje zahvaljujući svojim optičkim i električnim svojstvima, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti, kemijskoj stabilnosti i netoksičnosti, antibakterijskim svojstvima i zaštiti od UV zračenja²⁰.

TiO₂ pripada porodici prijelaznih metalnih oksida. Poznata su tri uobičajena polimorfa TiO₂ koja se mogu pronaći u prirodi: rutil (tetragonska struktura), brukit (romboedarska struktura), te anatas (tetragonska struktura) (*slika 8*).



Slika 8. Strukture TiO₂ polimorfa

Brukit je najnestabilniji te nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment²¹. Zbog svojih svojstava, u industriji premaza najzastupljeniji su anatas i rutil. Anatas pokazuje veću stabilnost pri 0 K nego rutil, dok je razlika između energija mala. Rutil je stabilan pri većini temperatura i pri tlaku do 60 kbara. Anatas je metastabilni te postoji mogućnost transformacije u u rutil fazu u rasponu od 600-700°C nakon što dosegne određenu veličinu čestica, te rutil faza postaje stabilnija nego anatas za čestice veće od 14 nm²². Anatasni i rutilni TiO₂ pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a budući da je anatasni oblik fotoaktivniji od rutilnog oblika, za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi se rutilni oblik. Utvrđeno je da nanočestice TiO₂ rutilnog oblika učinkovitije štite prozirne poliakrilatne premaze od UV zračenja od anatasnog oblika, zbog manje fotoaktivnosti²¹.

Titanijev dioksid smatra se gotovo idealnim poluvodičem za fotokatalizu zbog svoje visoke stabilnosti, niske cijene, netoksičnosti i sigurnosti za čovjeka i njegovu okolinu. Fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ odnose se na pretvaranje štetnih, otpadnih organskih spojeva u ekološki neškodljive materijale kako bi se povećala stabilnost premaza. Fotokataliza s TiO₂ se pokazala vrlo korisnom kod degradacije zagađivača i toksina u otpadnim vodama, bakterija, algi, gljivica na površinama zgrada, kod degradacije pesticida te kod proizvodnje H₂ goriva²².

Titanijev dioksid je najviše istraživani UV apsorber za premaze. On je poluvodič koji je proziran u vidljivom rasponu svjetlosti. Ograničena toplinska otpornost drva i većine polimera zahtjeva da UV zaštitni premazi se proizvode direktno iz disperzije koja sadrži UV apsorbirajuće nanočestice. Prozirni UV apsorbirajući ili UV blokirajući premazi imaju dvije primjene: kao UV zaštitni lakovi drvenih površina ili kao UV zaštita polimera s funkcijom da se uspori starenje²³.

TiO₂ se proizvodi u obliku praha, kristala, tankih filmova, nanocjevčica i nanošipki. TiO₂ pripremljen kao disperzija u tekućoj fazi jedan je od najčešće korištenih metoda u

kemijskoj sintezi²². Disperzija pigmenta utječe na izdržljivost premaza tijekom vanjske izloženosti. Nepotpuna disperzija čestica pigmenta uzrokuje neujednačen premaz i optimalan učinak pigmenta nije u potpunosti iskorišten⁹. Kako bi se poboljšala dispergiranost nanočestica u premazu i smanjila njihova fotoaktivnost, njihova površina obično se modificira spojevima mangana, silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima. Optička svojstva TiO₂ određena su njegovim visokim indeksom loma svjetlosti (2,5 – 2,7) i veličinom čestica²¹.

2.5. Polimeri estera akrilne kiseline

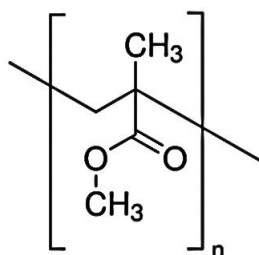
Od velikog broja estera akrilne kiseline najvažniji su poliakrilati sa sljedećim alkilnim skupinama (R): -metil, -etil, -*n*-butil i 2-etil-heksil. Povećanjem veličine alkilne skupine smanjuje se staklište polimera te se tako povećava njihova elastičnost. Poliakrilati su kemijski vrlo postojani polimeri, prije svega prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla, kiselina i lužina pa se najviše upotrebljavaju kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradi papira, tekstila, kože i drva³.

Premazi na bazi poliakrilata atraktivni su zbog dobre otpornosti prema UV svjetlosti i trošenju, te dobre elastičnosti uz odgovarajuću kemijsku stabilnost. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine „zelenu“ alternativu premazima na bazi organskih otapala. Polimerizacijski proces vrlo je važan u proizvodnji poliakrilatnih emulzija jer on utječe na veličinu i raspodjelu čestica, umreženost i morfologiju. Poliakrilatni premazi bazirani na vodi imaju sve veću primjenu zbog vrlo malog VOC sadržaja (osnovno otapalo je voda). Jedna od prednosti ovih premaza je viskoznost koja se ne mijenja povećanjem molekulske mase polimera nego ona ovisi o vodenoj fazi. Svojstva vodenih poliakrilatnih premaza mogu se kontrolirati odabirom monomera i uvjetima reakcije. Nedostaci poliakrilatnih premaza na osnovi vode su slabija penetracija u drvo što može utjecati na adheziju, osjetljivost prema vodi tijekom otvrdnjavanja i nekompatibilnost s ostalim premazima²¹.

2.5.1. Poli (metil-metakrilat), (PMMA)

Poli (metil-metakrilat) je do 1933. upotrebljavan samo za zaštitne premaze, a razvojem procesa proizvodnje blokova primjenjuje se i kao plastomerni materijal. Linearne su makromolekule poli (metil-metakrilata) u ataktnoj konfiguraciji, a metilne i esterske skupine

u ponavljanim jedinicama sprječavaju njihovo pravilno slaganje, pa je PMMA amorfan polimer, velike prozirnosti (*slika 9*).

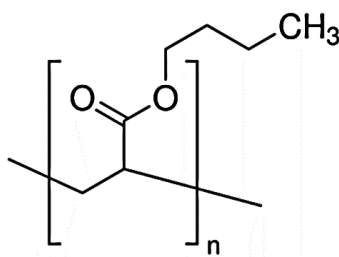


Slika 9. Poli (metil-metakrilat)

Propušta 93% bijelog i 75% ultraljubičastog svjetla što mu daje bolja optička svojstva od stakla pa je nazvan i „organsko staklo“. Supstituenti smanjuju elastičnost molekula PMMA, a polarnost esterskih skupina ujedno povećava međumolekulne sile, uzrokujući visoku čvrstoću i površinsku tvrdoću. PMMA je dobre preradljivosti i postojanosti oblika, izuzetno je postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Mehanička svojstva znatno ovise o molekularnoj masi i udjelu omekšavala. Lošija svojstva su mu krtoća, niska temperatura uporabe (60-80°C) i zapaljivost, a u preradbi je potrebno polagano hlađenje izrađevina da se izbjegnu unutarnje napetosti³.

2.5.2. Poli (butil-akrilat), (PBA)

Poli (butil-akrilat) se dobiva polimerizacijom butil-akrilata, estera akrilne kiseline. PBA je mekan i elastičan polimer, male čvrstoće, a velikog istezanja, transparentan, proziran, otporan na lom te se često koristi u industriji adheziva (*slika 10*)²⁴.



Slika 10. Poli (butil-akrilat)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovome radu proveden je postupak emulzijske polimerizacije kako bi se pripravile PAK/TiO₂ emulzije te su ispitana svojstva emulzija s ciljem dobivanja vodenog poliakrilatnog premaza za zaštitu drva od UV zračenja.

3.1. Materijali

U *tablici 1* prikazani su svi materijali koji su korišteni tijekom postupka emulzijske polimerizacije.

Tablica 1. Komponente emulzijske polimerizacije

Monomeri	Metil-metakrilat (MMA) Butil-Akrlat (BA)
Voda	Demineralizirana voda
Nanopunilo Titanijev dioksid, TiO ₂	CCR 200 Mn CCR 150
Emulgator	Disponil FES 77 (SDS)
Inicijator	Amonijev persulfat (APS)

Nanopunilo korišteno u radu je titanijev dioksid, TiO₂, u obliku koloidne vodene disperzije rutilnog kristalnog oblika. Polimerizacije su rađene s dva tipa TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn.

Tablica 2. Tehnički podaci TiO₂ nanopunila

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

- Kod CCR 200 Mn u kristalnu strukturu TiO₂ ugrađeni su manganovi ioni koji omogućuju zaštitu od UVA i UVB zračenja.

3.2. Postupci priprave PAK/TiO₂ emulzija

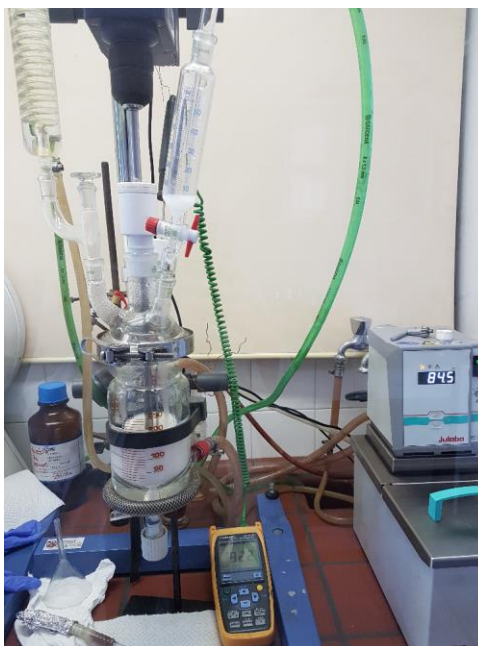
Emulzije PAK/TiO₂ pripravljene su *in situ* emulzijskom polimerizacijom i *ex situ* postupkom. Navedenim postupcima sintetizirane su emulzije s koncentracijama 0.5, 0.7, 1.0, 1.5 i 2.0 mas % (prema masi monomera) TiO₂ tipa CCR 200 Mn te emulzije s 0.7% TiO₂ tipa CCR 150.

Postupak *in situ* emulzijske polimerizacije započinje pripremom predemulzije koju čine emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri (metil-metakrilat i butil-akrilat u omjeru 1:1) i inicijator (APS) (slika 11).



Slika 11. Priprema predemulzije uz dokapavanje monomera kroz lijevku

Aparatura za *in situ* emulzijsku polimerizaciju sastoji se od trogrlog reaktora zapremnine 250 ml, povratnog hladila, miješala, cijevi za uvođenje inertnog plina, uljne kupelji, osjetila temperature te lijevka za dokapavanje (slika 12). Reaktor se zagrijava pomoću sintetskog ulja koje struji kroz plašt reaktora. Prije početka reakcije polimerizacije u reaktor se ulije koloidna TiO₂ disperzija i grije se na temperaturu 82-85°C uz konstantno miješanje pri 250 rpm. Nakon toga slijedi dodatak predemulzije kap po kap u struji dušika te dolazi do polimerizacije. Dokapavanje predemulzije tj. polimerizacija traje oko 3 sata. Nakon što je dodana sva predemulzija dodaje se još mala količina vodene otopine APS-a u reaktor te se emulzija miješa 45 minuta pri temperaturi 82-85°C kako bi sav neizreagirani monomer polimerizirao. Pri završetku emulzija se ispušta i hladi uz miješanje.



Slika 12. Aparatura za *in situ* emulzijsku polimerizaciju

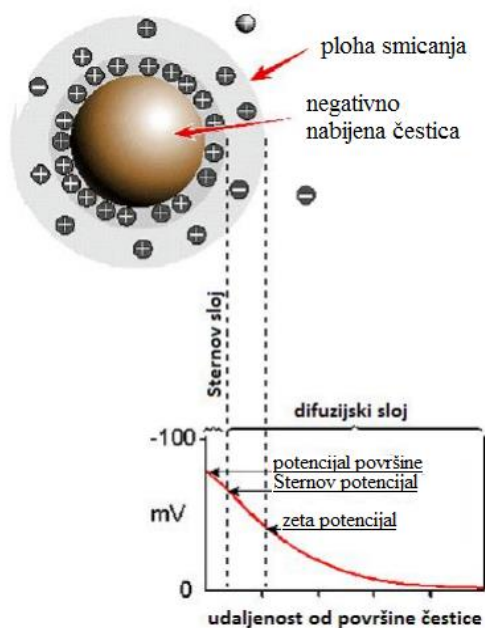
Ex situ priprava PAK/TiO₂ emulzija jednostavniji je postupak od *in situ* emulzijske polimerizacije. Postupak se sastoji od zamješavanja komponenata, čiste poliakrilatne emulzije dobivene postupkom emulzijske polimerizacije i disperzije TiO₂ na magnetskoj miješalici 1 h pri 250 rpm.

3.3. Karakterizacija emulzija

Karakterizacija PAK/TiO₂ emulzija pripremljenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme bila je usmjerena na određivanje zeta potencijala, raspodjele veličina čestica, vremena istjecanja, gustoće, pH vrijednosti te reoloških svojstava emulzija.

3.3.1. Zeta potencijal

Shematski prikaz negativno nabijene čestice u kapljevine i vrijednost zeta potencijala prikazan je na *slici 13*. Uz negativno nabijenu površinu čestice u otopini nalaze se pozitivno nabijeni ioni tako da ih je uz samu površinu čestice najviše, a zatim se povećanjem udaljenosti od površine čestice broj pozitivnih i negativnih iona izjednačava. Opisana pojava naziva se dvostrukim električnim slojem. Neposredno uz česticu se nalazi sloj pozitivnih iona koji čine tzv. Sternov sloj, dok drugi dio čini Gouy-Chapmanov sloj (difuzijski dio dvostrukog sloja).



Slika 13. Shematski prikaz zeta potencijala

Iz *slike 13* je vidljiva promjena potencijala u sloju ovisno o udaljenosti od površine čestice. Potencijal na površini čestice je maksimalan potom naglo opada (Sternov sloj), a zatim eksponencijalno (Gouy-Chapmanov sloj). Kada se primjeni električno polje na suspenziju nanočestica koje imaju naboj, one će se gibati prema elektrodi koja ima suprotan naboj te se ta pojava naziva elektroforetskom pokretljivošću. Zajedno s česticama giba se i Sternov sloj. Može se zamisliti da se zajedno s česticom giba mali volumen medija odijeljen od ostalih molekula vode tzv. plohom smicanja. Potencijal na udaljenosti te plohe smicanja zove se elektrokinetički (ζ) zeta potencijal²⁵. Uz poznatu pokretljivost čestica u električnom polju, zeta potencijal (ζ /mV) se može izračunati pomoću Henryeve jednadžbe:

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta f(K_a)}{3\eta} \quad (1)$$

gdje je ε dielektrična konstanta, U_e elektroforetska pokretljivost nanočestica, η viskoznost i $f(K_a)$ Henryjeva funkcija koja predstavlja omjer radijusa i debljine električnog dvosloja. U vodenom mediju²⁶ pri umjerenoj ionskoj jakosti ($> 10^{-3}$ mol dm⁻³) koristi se Smoluchowski aproksimacija $f(K_a) = 1,5$.

Elektroforetska pokretljivost mjerena je na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za fizičku kemiju, na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS (*slika 14*), a dobivene vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost od tri mjerenja. Za mjerenje zeta potencijala korištene su kapilarne ćelije DTS1060 (*slika 15*).



Slika 14. Malvern Zetasizer Nano ZS



Slika 15. Jednokratne kapilarne ćelije za mjerenje zeta-potencijala DTS1061

Zeta potencijal je fizikalno svojstvo koje je izraženo na bilo kojoj čestici u suspenziji, na površini makromolekule ili materijala. Može se koristiti kako bi se optimizirala formulacija suspenzije, emulzije i kako bi se predvidjele interakcije s površinom i optimiziralo stvaranje filma i premaza. Poznavanje zeta potencijala može skratiti vrijeme potrebno za izradu određene formulacije. On se također može koristiti kao pomoć u predviđanju dugoročne stabilnosti. Ako sve čestice u suspenziji imaju veliki negativni ili pozitivni zeta potencijal, onda će težiti međusobnom odbijanju i neće biti tendencije spajanja čestica. Međutim, ako

čestice imaju niske vrijednosti zeta potencijala, onda neće biti sile koja bi spriječila spajanje čestica i flokulaciju. Općenito, kao razdjelnica između stabilnih i nestabilnih suspenzija je uzeto +30 ili -30 mV. Čestice s zeta potencijalom pozitivnijim od +30 mV ili negativnijim od -30 mV obično se smatraju stabilnima²⁷.

3.3.2. Raspodjela veličina čestica

Značajne karakteristike emulzija su veličina čestica i raspodjela veličine čestica. Određuju se za svaku emulziju kako bi se zadovoljila svojstva za krajnju upotrebu. Veličina čestica kod premaza kreće se između 100 do 300 nm čime se postižu optimalna optička i mehanička svojstva. Veličina čestica i raspodjela veličine čestica također utječu na reologiju disperzije te na njezinu mogućnost tečenja. Kod primjena premaza, reologija emulzija je vrlo važna kako bi se postigla glatkoća površine. Čestice u emulziji nisu jednakih veličina već su u uzorku prisutne različite veličine čestica stoga se sustav opisuje raspodjelom veličina čestica iz koje se određuju prosječne vrijednosti (D_n , D_v , D_w) koje se mogu izračunati pomoću sljedećih formula²:

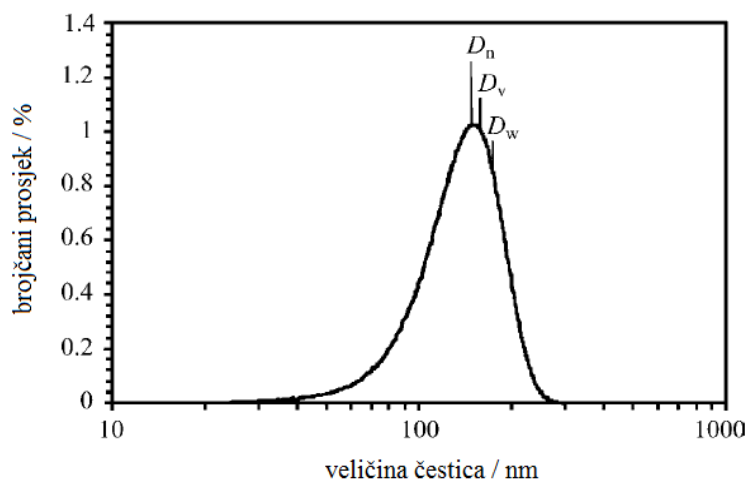
$$D_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

$$D_v = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (4)$$

U formuli n predstavlja broj čestica, d promjer čestica, D_n brojčani prosjek veličine čestica, D_v volumni prosjek veličine čestica i D_w maseni prosjek veličine čestica.

Tipična raspodjela veličine čestica emulzije prikazana je na slici 16.



Slika 16. Tipična raspodjela veličine čestica emulzije²

Raspodjela veličina čestica u emulzijskoj polimerizaciji određena je pomoću međusobno povezanih procesa: nukleacije čestica, rasta, čestične koalescencije i koagulacije. Raspodjela veličina čestica ima važnu ulogu kod određivanja reoloških svojstva emulzije. Reološka svojstva su definirana pomoću tri učinka: udjelom polimera u emulziji, faktorom maksimalnog pakiranja i parametrom interakcije između čestica. Od ova tri učinka faktor maksimalnog pakiranja je direktno povezan s raspodjelom veličina čestica emulzije²⁸. Definira se kao maksimalni volumni udio čvrste faze kod kojeg je koncentracija suspenzije takva da ona više ne može teći, a viskoznost suspenzije teži u beskonačnost²⁹.

Metoda korištena u ovome radu za detekciju veličine čestica je dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS). Tehnika prati Brownovo gibanje čestica, nasumično kretanje čestica zbog bombardiranja od strane molekula otapala koje ih okružuju, te ga preračunava na veličinu čestica. Kod većih čestica bit će sporije Brownovo gibanje dok su manje čestice "odbačene" dalje molekulama otapala te se kreću brže. Brzina Brownovog gibanja definirana je difuzijskim koeficijentom iz kojeg se može izračunati hidrodinamički promjer. Iz difuzijskog koeficijenta (D) primjenom Stokes-Einstein-ove jednadžbe moguće je odrediti promjer nanočestica (d_h):²⁶

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta d_h} \quad (5)$$

gdje je D difuzijski koeficijent, k_B Boltzmannova konstanta, η viskoznost otapala, d_h hidrodinamički promjer čestice, T apsolutna temperatura.

Hidrodinamički promjer čestice obuhvaća uz radijus same čestice i sloj otapala te se definira kao vrijednost koja se odnosi na to kako se čestica giba unutar tekućine. Budući da se mjeri hidrodinamički promjer, veličina nanočestica određena DLS-om uvijek će biti veća u odnosu na veličinu određenu mikroskopskim metodama. DLS se koristi za određivanje veličine nanočestica. Relativno je jednostavna za primjenu i ne zahtijeva pripremu uzorka (osim eventualno razrjeđenja). Može se primijeniti za monodisperzivne otopine nanočestica u kojima pokazuje zadovoljavajuću preciznost, ali u polidisperzivnim otopinama manje nanočestice su uglavnom prikrivene većim česticama³⁰.

Određivanje veličine čestica pomoću metode dinamičkog raspršenja svjetlosti na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS (*slika 14*) opremljenim sa "zelenim" laserom ($\lambda = 532 \text{ nm}$) kod sobne temperature. Malvern Zetasizer Nano ZS je uređaj za mjerenje parametara od izuzetne važnosti u koloidnoj kemiji i kemiji polimera. Služi za određivanje veličine čestica i molekula metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (područje veličina $0,6 \text{ nm} - 6 \text{ }\mu\text{m}$), za određivanje zeta potencijala u vodenom i organskom mediju koristeći M3-PALS tehniku te za određivanje molekularne težine polimera metodom statičkog raspršenja svjetlosti³¹. Intenzitet raspršene svjetlosti mjereno je pri kutu od 173° . Korelacijske funkcije analizirane su uz pomoć programskog paketa CONTIN. Veličina čestice je dobivena iz brojčane raspodjele i dobiveni rezultati su prikazani kao srednje vrijednosti šest mjerenja.

3.3.3. Vrijeme istjecanja

Vrijeme istjecanja ovisi o viskoznosti koja utječe na samu stabilnost premaza, na razlijevanje, curenje s površine te na prikladnost premaza²¹. Na viskoznost utječu sljedeći parametri: fizikalna i kemijska svojstva materijala, temperatura, smična brzina, vrijeme, tlak, pH vrijednost, itd³².

Vrijeme istjecanja dobivene emulzije određena je postupkom po Fordu. Postupak se zasniva na mjerenju vremena istjecanja točno određenog volumena tekućine (100 ml) kroz otvor promjera od 4 mm. Zabilježi se vrijeme (t/s) koje je potrebno da isteče 100 ml iz posudice. U standardni Fordov viskozimetar (*slika 17*) ulije se emulzija do vrha i preko otvora posude se povuče staklenim štapićem. Prije mjerenja emulzije su izmiješane te im je izmjerena temperatura. Sa štopericom mjeri se vrijeme u sekundama koje je potrebno za istjecanje tekućine iz viskozimetra. Rezultat u sekundama daje viskoznost po Fordu. Za svaki premaz rađena su 3 mjerenja te je izračunata njihova srednja vrijednost i odstupanje.



Slika 17. Fordov viskozimetar

3.3.4. Određivanje gustoće

Gustoća je jedno od svojstava materijala koje se često određuje, bilo kao pomoć pri karakterizaciji materijala, bilo radi dobivanja uvida u stanje materijala. Za određivanje gustoće polimernih materijala postoji niz standardnih metoda, koje zahtijevaju jednostavnije ili složenije uređaje, ali se neka određivanja mogu izvesti relativno jednostavno i s prilično velikom točnošću. Gustoća (ρ) je definirana kao kvocijent mase (m) i volumena (V):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Gustoća nečelijastih polimernih materijala može se odrediti metodom uranjanja, metodom piknometra i titracijskom metodom. U ovome radu opisano je određivanje gustoće metodom piknometra u skladu sa standardom EN ISO 2811-1: 2011³³.

U ovoj metodi koristi se piknometar, analitička vaga točnosti 0,1 mg te termometar točnosti 0,1 °C u temperaturnom području 0-30 °C. Piknometar je svaka posuda koja služi za mjerenje gustoće tekućina. Sastoji se od male bočice uskoga grla u koju se stavlja stakleni čep (*slika 18*). Čep u sebi ima cjevčicu, kapilaru kroz koju se iz posude izlije višak tekućine tako da je volumen tekućine u piknometru jednak volumenu piknometra.



a)

b)

Slika 18. Piknometar za određivanje gustoće tekućina

a) prazan b) napunjen PAK/TiO₂ emulzijom

Postupak određivanja gustoće počinje s vaganjem čistog i suhog piknometra (zajedno sa staklenim čepom) te zabilježivanja njegove mase, m_{pik} . Zatim se u piknometar napuni tekućinom u našem slučaju PAK/TiO₂ emulzijom te se izvaže masa piknometra s tekućinom, $m_{\text{pik+tek}}$.

Gustoća tekućine računa se pomoću relacije:

$$\rho_{\text{tek}} = \frac{m_{\text{tek}}}{V_{\text{tek}}} = \frac{m_{\text{pik+tek}} - m_{\text{pik}}}{V_{\text{pik}}} \quad (7)$$

Piknometar mora biti čist i suh prije vaganja, da bi se izbjegla sistematska pogreška i dobio što točniji iznos njegove mase. Oprati se može destiliranom vodom, a posušiti raznim priborom u laboratoriju: plamenikom, električnim kuhlom, fenom ili stavljanjem na radijator. Ukoliko je ulito previše tekućine, višak će izaći kroz cjevčicu na čepu. Čep i piknometar potrebno je tada obrisati papirnatim ubrusom i posušiti³⁴. Gustoća za svaku emulziju određivana je tri puta iz čega je izračunata srednja vrijednost gustoće te njezino odstupanje.

3.3.5. pH vrijednost

Jedan od glavnih čimbenika koji utječu na stabilnost emulzija je pH. pH ima veliki utjecaj na nekoliko svojstva premaza poput viskoznosti, stabilnosti pigmenata u emulziji, stabilnosti premaza i hidrolitičke stabilnosti veziva³⁵.

pH vrijednost PAK/TiO₂ emulzija mjerena je na Mettler-Toledovom SevenGo SG2 pH-metru s preciznošću od pH = 0,01 prikazanom na slici 19.



Slika 19. pH metar

3.3.6. Reološka svojstva

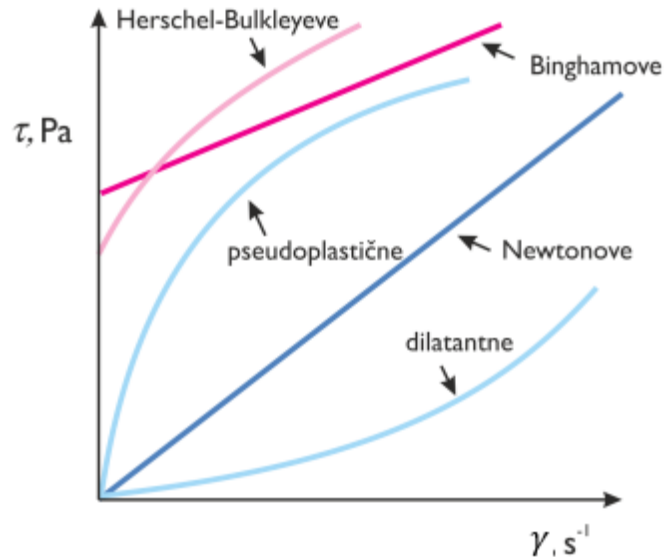
Reologija je znanost koja proučava deformacije i tečenja krutih i kapljevih materijala podvrgnutih djelovanju sile. Kako bi se opisale karakteristike tečenja i struktura materijala koriste se dva pojma: smično naprezanje i smična brzina dok je veza između njih dinamička viskoznost. Viskoznost je osnovno reološko svojstvo uz elastičnost i plastičnost. Viskoznost je karakteristična za kapljevite materijale dok su elastičnost i plastičnost karakteristični za čvrste. Viskoznost koloidne disperzije se može definirati kao otpornost fluida prema tečenju kao odgovor na primijenjenu silu. Što je fluid gušći, njegov otpor tečenja je veći i obrnuto³⁶.

Kapljevine se prema reološkim svojstvima razvrstavaju na Newtonske i ne-Newtonske kapljevine. Newtonske kapljevine se ponašaju u skladu s Newtonovim zakonom, te pokazuju linearan odnos između smičnog naprezanja i smične brzine pri čemu nagib krivulje predstavlja viskoznost kapljevine:

$$\tau = \gamma * \eta \quad (8)$$

Postoje fluidi koji se ne ponašaju po Newtonovom zakonu, pošto njihova viskoznost ovisi o smičnoj brzini, to jest smičnom naprezanju. U ne-Newtonskim kapljevinama odnos između sile i deformacije nije stalan, te se one mogu podijeliti u dvije skupine. U prvu skupinu spadaju Ostwald de Waeleove kapljevine koje mogu biti pseudoplastične ili

dilatantne. Drugu skupinu čine viskoplastične kapljevine koje mogu imati Herschel-Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za različite tipove fluida prikazuje se tzv. reološkim dijagramima (slika 20)³⁷.



Slika 20. Prikaz Newtonskih i ne-Newtonskih kapljevina u reološkom dijagramu

Ne-Newtonske kapljevine dijele se na vremenski ovisne i vremenski neovisne. Pri tome se misli na vremensku ovisnost viskoznosti.

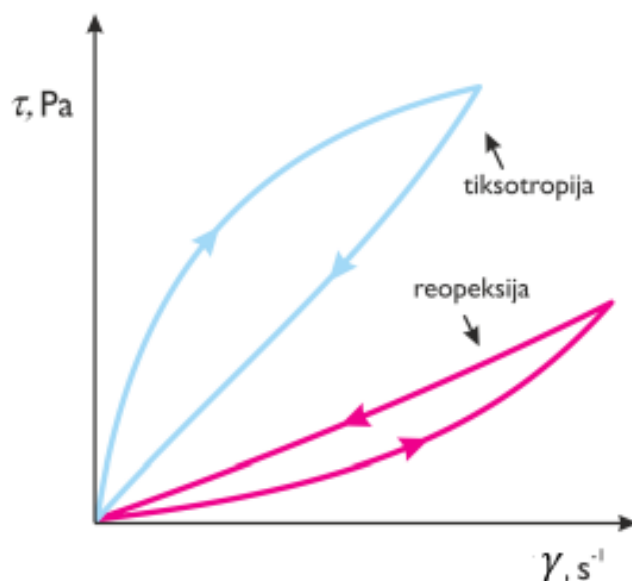
- *Stacionarne ili vremenski nezavisne:* pseudoplastične, dilatantne, Herschel-Bulkleyeve i Binghamove
- *Nestacionarne ili vremenski zavisne:* tiksotropne i reopeksne

Kod ne-Newtonskih sustava gdje reološko ponašanje ne ovisi o vremenu primjenjuje se Ostwald de Waeleov model:

$$\tau = k * \gamma^n \quad (9)$$

Njihova viskoznost mijenja se sa smičnom brzinom, ali je tijekom vremena konstantna. Reološki parametri koji se koriste za opisivanje reoloških svojstava ne-Newtonskih kapljevina su koeficijent konzistencije (k) i indeks tečenja (n). S obzirom na indeks tečenja, n , ne-Newtonske kapljevine pokazuju pseudoplastično ($n < 1$) i dilatantno ponašanje ($n > 1$).

Česta je pojava kod ne-Newtonskih kapljevine promjena viskoznosti s vremenom pri konstantnoj smičnoj brzini. Ova promjena vidljiva je u pojavi histereze u reološkom dijagramu (*slika 21*).



Slika 21. Pojava histereze zbog vremenske ovisnosti viskoznosti

Tiksotropija je pojava smanjenja viskoznosti s vremenom, a reopeksija je obrnuta pojava, povećanje viskoznosti kapljevine s vremenom. Ista kapljevina ponekad može pokazivati oba svojstva, ovisno o području smične brzine. Tiksotropija se uglavnom javlja kod pseudoplastičnih kapljevine³⁷.

U današnje vrijeme postoji veliki broj komercijalnih instrumenata, viskozimetara koji se koriste za mjerenje i proučavanje reoloških svojstava. Određivanje reoloških svojstava se najčešće provodi na dva načina, kapilarnim viskozimetrima (reometrima) i rotacijskim viskozimetrima (reometrima) pomoću kojih se može mjeriti reološko ponašanje u širokom području smičnih brzina³⁸.

Reometar Anton Paar Rheolab QC je rotacijski reometar jednostavan za uporabu, istraživanje i razvoj (*slika 22*) koji omogućava mjerenje smične brzine i smičnog napreznja. Ove opcije, kombinirane zajedno s velikim brzinama, okretnim momentom i vrlo kratkim vremenom odziva motora, daju mnoge pogodnosti kod primjene. Rheolab QC je također idealan za ispitivanje ponašanja tijekom miješanja emulzija i disperzija, za ispitivanje ponašanja prevlačenja i izravnivanja prevlaka, te određivanja točke prinosa gelova i pasta³⁹.



Slika 22. Reometar Auton Paar Rheolab QC

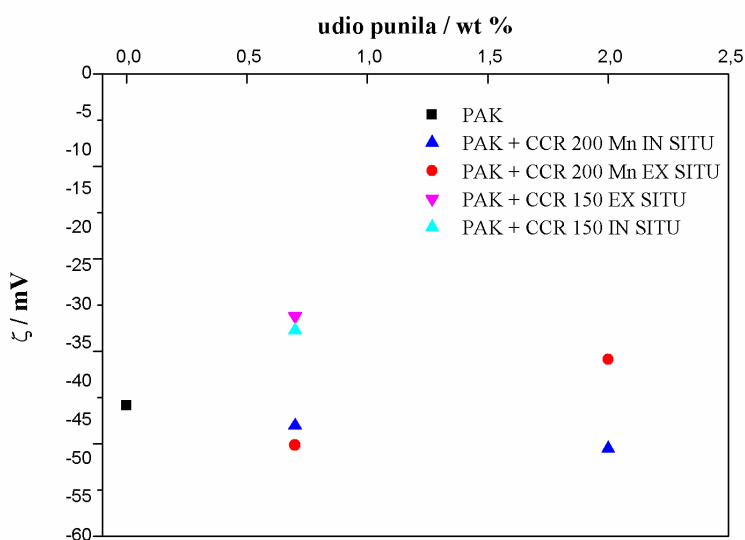
Prije mjerenja viskoznosti emulzije su homogenizirane na magnetskoj miješalici 10 minuta pri brzini od 200 okretaja u minuti. Reološka ispitivanja provedena su u smjeru povećanja smične brzine od $0-196 \text{ s}^{-1}$ i u smjeru smanjenja smične brzine od 196 na 0 s^{-1} , a mjerenja su provedena na rotacijskom reometru Auton Paar Rheolab QC.

Reologija ima utjecaj na miješanje i prijenos topline u procesu emulzijske polimerizacije, zatim kod transfera emulzija, kod skladištenja, rukovođenja i miješanja emulzijskih polimera, aditiva koji se koriste za proizvodnju premaza baziranih na vodi, zatim kod primjene dovršenih premaza na razne podloge te na formiranje filma. Za industrijske premaze nužno je zadovoljiti reološka svojstva kako bi se osiguralo formiranje polimer filmova s odličnim izgledom i fizikalno-kemijskim svojstvima⁴⁰.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Zeta potencijal

Mjerenjem zeta potencijala (ζ) emulzije, može se predvidjeti njezina dugoročna stabilnost²⁷. Slika 23 prikazuje zeta potencijal poliakrilatne matrice i PAK/TiO₂ emulzija s 0.7% obje vrste TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn i zeta potencijal emulzija s 2.0% punila CCR 200 Mn pripremljenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve.



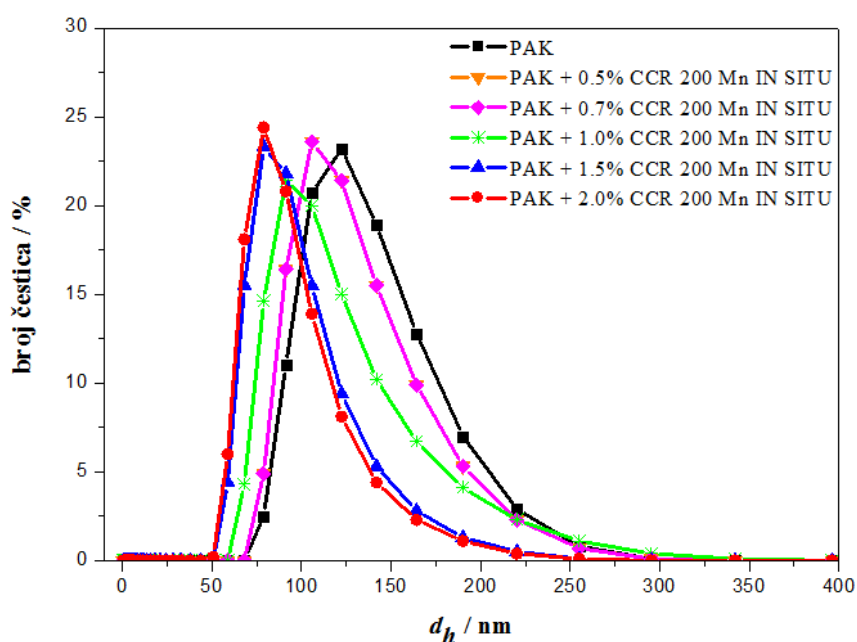
Slika 23. Zeta potencijal PAK i PAK/TiO₂ emulzija

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su sve PAK/TiO₂ emulzije stabilne obzirom da je zeta potencijal mjerenih emulzija u području ≤ -30 mV. Dodatak punila TiO₂ nema značajan utjecaj na stabilnost emulzija s obzirom na to da nema značajnije razlike u vrijednostima zeta potencijala svih mjerenih emulzija. Ako se usporede emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom vidljivo je da dodatak punila smanjuje zeta potencijal što je pokazatelj čak bolje stabilnosti u odnosu na PAK matricu. Kod sustava pripremljenih *ex situ* načinom dodatak 2.0% punila povećava zeta potencijal te to ukazuje na nešto lošiju stabilnost u odnosu na PAK matricu.

Analizom zeta potencijala PAK/TiO₂ sustava s 0.7% TiO₂ CCR 150 vidljivo je da je vrijednost zeta potencijala viša od zeta potencijala PAK emulzije i od sustava s TiO₂ tipa CCR 200 Mn što upućuje na nešto manju stabilnost navedenih emulzija.

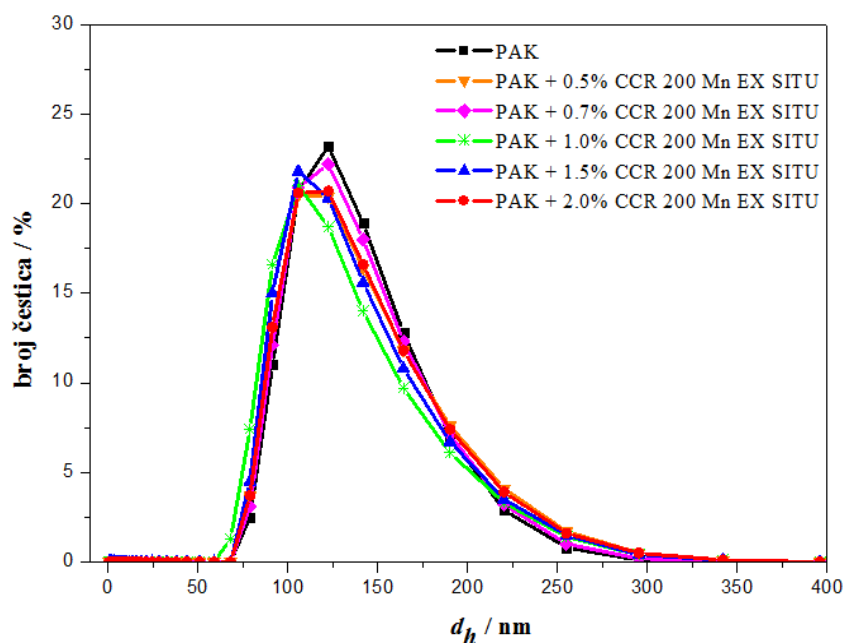
4.2. Raspodjela veličina čestica

Veličina i raspodjela veličina čestica imaju utjecaj na kemijska, fizička, mehanička, magnetska svojstva materijala, na gustoću i reološka svojstva emulzija, što značajno utječe na preradbena i uporabna svojstva takvih sustava, emulzijsku stabilnost, stvaranje koagulata, stvaranje filma, prozirnost i sjaj⁵. Čestice emulzije nisu uvijek istih veličina već postoji raspodjela veličina čestica unutar emulzije. Na slikama 24 i 25 prikazane su krivulje raspodjele veličine čestica po broju za PAK/TiO₂ sustave.



Slika 24. Raspodjela veličina čestica PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom

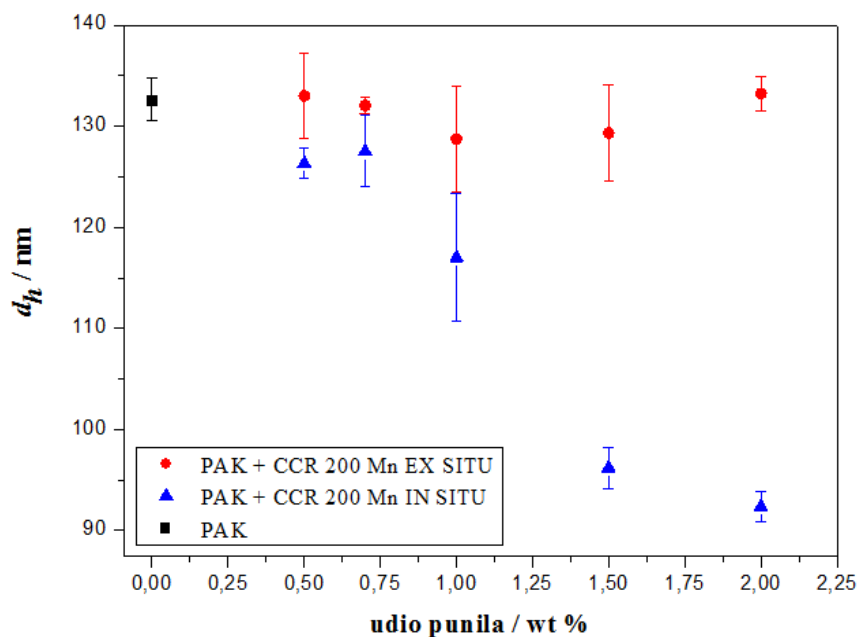
Slika 24 prikazuje ovisnost raspodjele veličina čestica po broju i hidrodinamički promjer za PAK/TiO₂ sustave dobivene *in situ* polimerizacijom. Kod svih ispitivanih sustava veličina čestica je nanometarskih veličina s uskom i monomodalnom raspodjelom. Najveće čestice vidljive su kod čiste PAK matrice, a dodatkom TiO₂ punila veličina kompozitnih čestica se kontinuirano smanjuje.



Slika 25. Raspodjela veličina čestica PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *ex situ* načinom pripreve

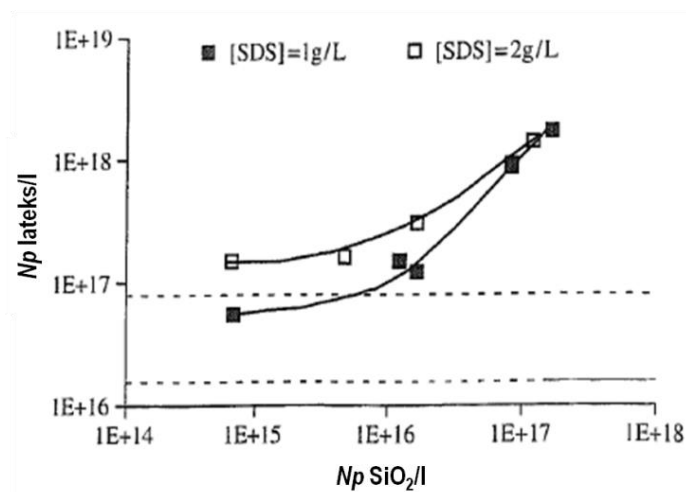
Kod *ex situ* načina pripreve (*slika 25*) vidljivo je da su krivulje veličina čestica za PAK/TiO₂ emulzije gotovo identične kao krivulja raspodjele za čistu PAK matricu što je i očekivano s obzirom na to da su ti sustavi dobiveni umješavanjem PAK emulzije s TiO₂ disperzijom.

Na *slici 26* prikazan je hidrodinamički promjer čestica u ovisnosti o masenom udjelu TiO₂ punila za PAK/TiO₂ emulzije pripravljene *in situ* i *ex situ* načinom.



Slika 26. Hidrodinamički promjer čestica PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *ex situ* načinom pripreve i *in situ* polimerizacijom

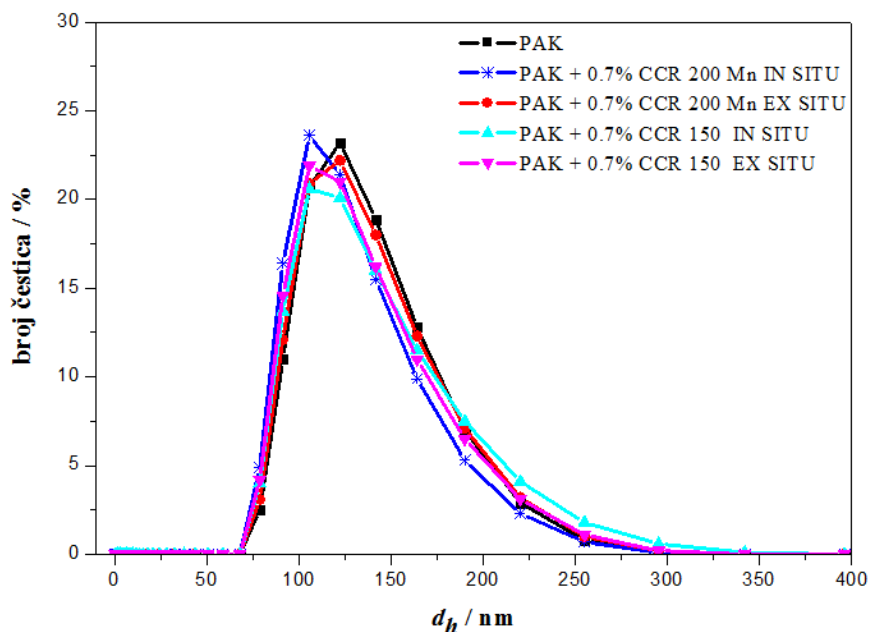
Iz rezultata prikazanih na *slikama 24* i *26* vidljivo je da prisutnost TiO₂ čestica u sustavu tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije ima znatan utjecaj na veličinu čestica PAK/TiO₂ emulzija. Prijašnja istraživanja^{41,42} utjecaja silika punila na veličinu čestica poliakrilatne emulzije pokazala su da, kad je broj tj. koncentracija čestica silike u sustavu niska, veličina nastalih PAK/silika čestica je slična veličini čestica čiste matrice i ona ovisi o koncentraciji anionskog emulgatora. Međutim, povećanjem broja čestica silike u sustavu raste broj nastalih čestica emulzija, a veličina čestica se smanjuje neovisno o koncentraciji emulgatora što ukazuje na činjenicu da koncentracija anorganskih čestica u sustavu određuje veličinu nastalih kompozitnih čestica (*slika 27*).



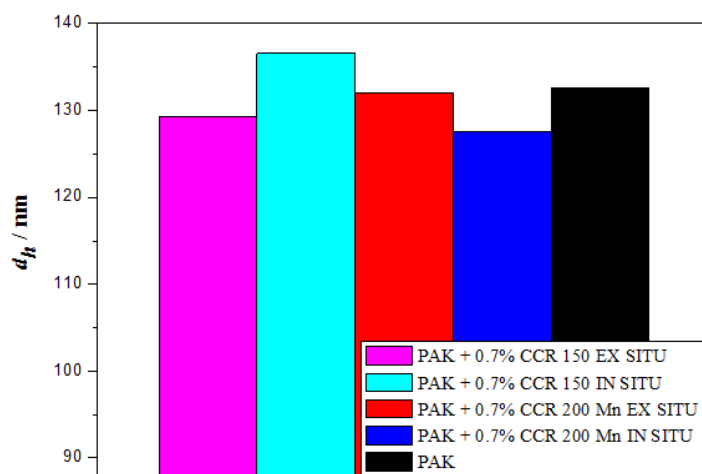
Slika 27. Broj polimernih čestica, N_p emulzija u funkciji broja silika čestica, $N_p \text{ SiO}_2$, za različite koncentracije anionskog emulgatora ⁴¹

Dobiveni rezultati^{41,42} odnose se na sustave u kojima je površina punila (silike) obrađena s ciljem iniciranja polimerizacije s površine punila i postizanja jezgra-ljuska morfologije. Međutim, kod PAK/TiO₂ sustava sintetiziranih u ovom radu površina TiO₂ punila nije obrađena, a dobiven je isti učinak, smanjenje veličine emulzija čestica povećanjem koncentracije punila, kao u prethodnim istraživanjima PAK/silika sustava. Mogući razlog tome je što je kao inicijator korišten amonijev persulfat. Upotrebom persulfatnih inicijatora kod *in situ* emulzijske polimerizacije također može doći do postizanja jezgra-ljuska morfologije u sustavima u kojima površina punila nije obrađena⁴³.

Slike 28 i 29 prikazuju raspodjelu veličina čestica po broju i hidrodinamički promjer za PAK i PAK/TiO₂ emulzije s dva različita tipa TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn.



Slika 28. Raspodjela veličina čestica po broju za PAK i PAK/TiO₂ emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreme korištenjem 0.7 mas % dva tipa TiO₂

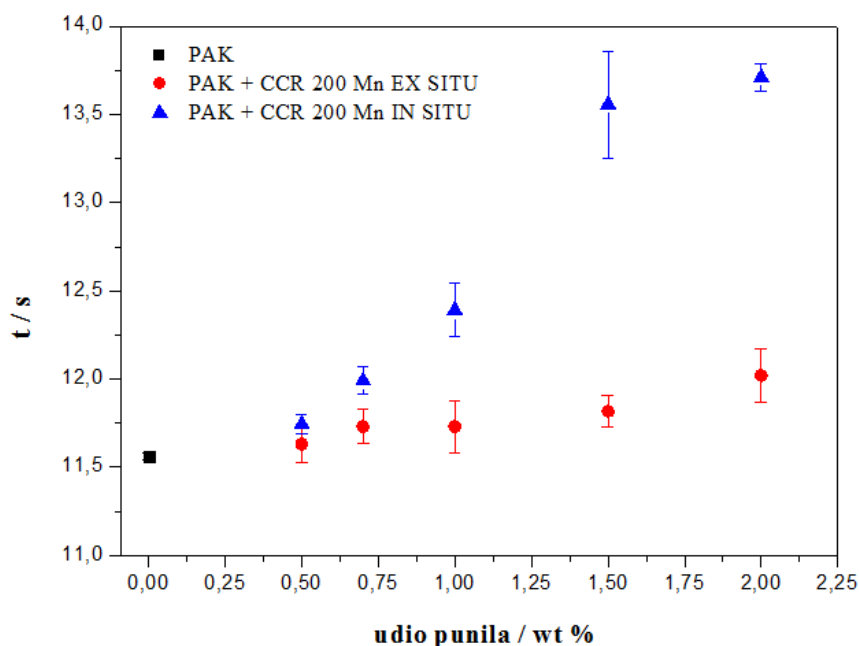


Slika 29. Prikaz hidrodinamičkog promjera čestica PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* i *ex situ* načinom pripreme korištenjem dva tipa TiO₂

Rezultati pokazuju da vrsta TiO₂ punila u koncentraciji 0.7% nema značajnijeg utjecaja na veličinu čestica PAK emulzije. Krivulje raspodjele veličina čestica te hidrodinamički promjer su vrlo slični za sve sustave s 0.7% obje vrste TiO₂ punila neovisno o načinu pripreme emulzija.

4.3. Vrijeme istjecanja

Vrijeme istjecanja ovisi o viskoznosti koja utječe na razlijevanje, curenje s površine i na prikladnost premaza za pojedine načine nanošenja²¹. Na slici 30 prikazana su vremena istjecanja za poliakrilatnu matricu te za pojedine PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreve i *in situ* emulzijskom polimerizacijom.

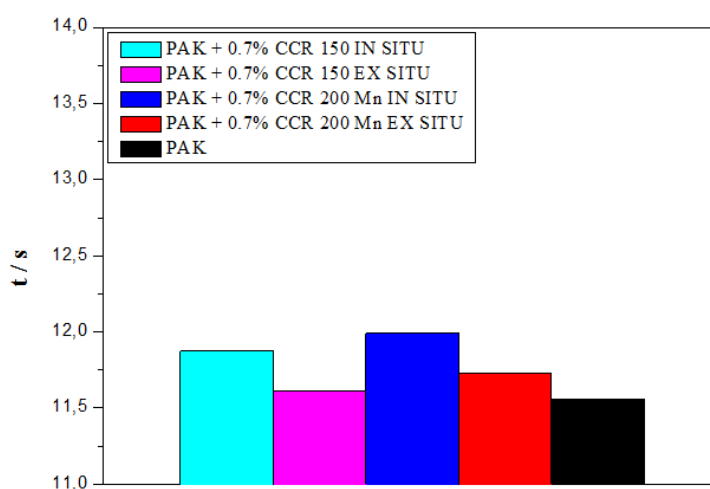


Slika 30. Vrijeme istjecanja poliakrilatne matrice i ispitivanih PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *ex situ* načinom pripreve i *in situ* polimerizacijom

Slika 30 prikazuje vrijeme istjecanja poliakrilatne matrice i poliakrilat/TiO₂ emulzija s koncentracijama koloidne disperzije TiO₂ CCR 200 Mn od 0.5-2.0 mas % prema masi monomera. Za emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom može se uočiti da se s povećanjem koncentracije TiO₂ vrijeme istjecanja postupno povećava u odnosu na poliakrilatnu matricu. Za emulziju s 2.0% TiO₂ dobivenu *in situ* emulzijskom polimerizacijom vrijeme istjecanja se povećalo za čak 18.6% u odnosu na čistu PAK emulziju. Za sustave dobivene *ex situ* načinom pripreve tek dodatak 2.0% TiO₂ punila ima utjecaj na vrijeme istjecanja u odnosu na PAK matricu. Vrijednosti vremena istjecanja poliakrilat/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom veće su u odnosu na *ex situ* način pripreve što je izraženije vidljivo pri dodatku punila $\geq 1.0\%$.

Dobiveni rezultati su u skladu s očekivanima i u korelaciji s veličinom čestica. Prema teoriji može se očekivati da će emulzija s manjim česticama imati najveću viskoznost⁴⁴, a u skladu s tim i dulje vrijeme istjecanja. Rezultati analize veličina čestica pokazali su da se dodatkom TiO₂ punila smanjuje veličina čestica emulzija za emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom, što je posljedica kontinuiranog povećanja vremena istjecanja dodatkom TiO₂ punila. Za sustave pripravljene *ex situ* načinom pripreve nema značajnije promjene u veličini čestica PAK emulzija dodatkom TiO₂ kao ni vremena istjecanja PAK/TiO₂ emulzija.

Slika 31 prikazuje vrijeme istjecanja PAK i PAK/TiO₂ emulzija s 0.7% dva tipa TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn pripremljenima na dva načina: *ex situ* i *in situ*.

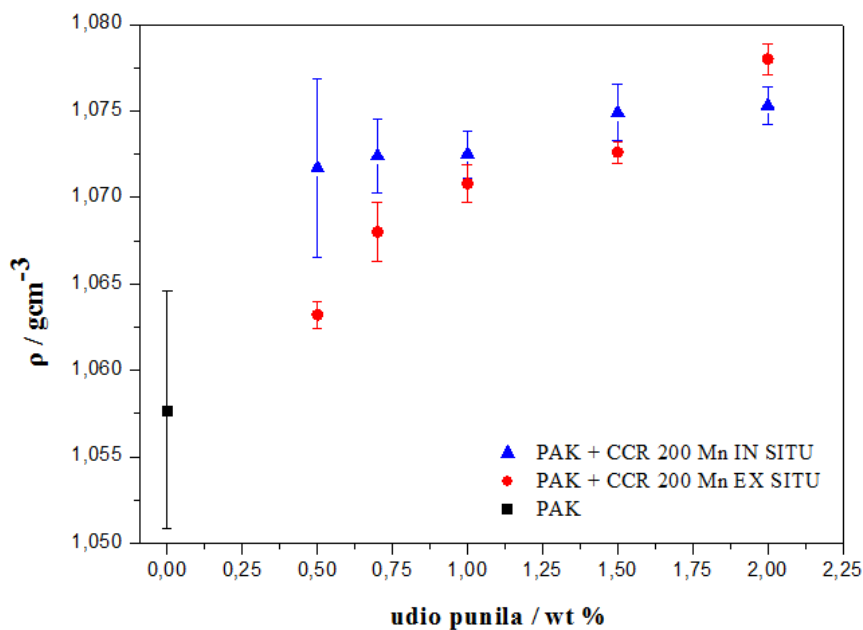


Slika 31. Prikaz vremena istjecanja PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve korištenjem 0.7 mas % dva tipa TiO₂

Iz *slike 31* vidljivo je da su vrijednosti vremena istjecanja za emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom veće u odnosu na *ex situ* način pripreve neovisno o vrsti TiO₂ punila. Također, vrijednosti vremena istjecanja su veće za emulzije pripravljene s CCR 200 Mn u usporedbi s CCR 150. Najveća vrijednost vremena istjecanja dobivena je za PAK/TiO₂ emulziju s CCR 200 Mn TiO₂ pripravljenu *in situ* polimerizacijom što je i u korelaciji s veličinom čestica, s obzirom na to da navedena emulzija ima najmanje čestice u odnosu na ostale PAK emulzije s 0.7% TiO₂ punila.

4.4. Rezultati određivanja gustoće

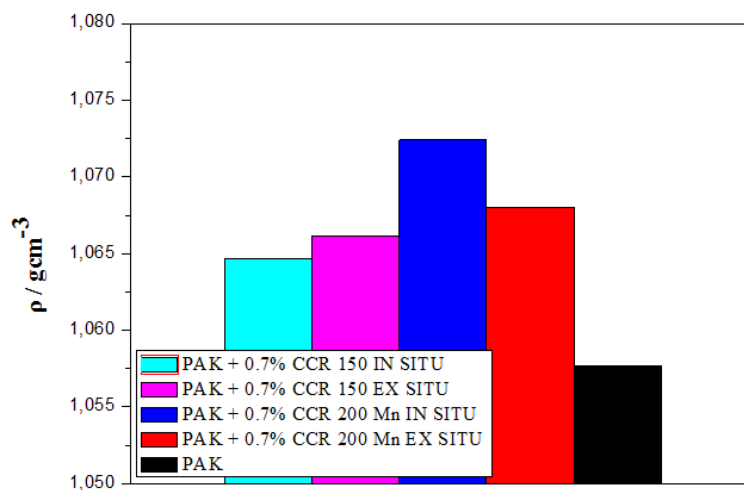
Mjerenja gustoće u kombinaciji s mjerenjima raspodjele veličina čestica omogućuju procjenu ključnih varijabli poput udjela čvrstog polimera i ukupnog broja čestica⁴⁵. Na slici 32 prikazani su rezultati određivanja gustoće za poliakrilatnu matricu te za pojedine PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom priprave i *in situ* emulzijskom polimerizacijom.



Slika 32. Gustoća poliakrilatne matrice i ispitivanih PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom priprave

Iz slike 32 je vidljivo da za oba načina priprave PAK/TiO₂ emulzija dolazi do povećanja gustoće poliakrilatne emulzije dodatkom TiO₂ punila. Za emulzije pripravljene *in situ* emulzijskom polimerizacijom vidljiv je nagli porast gustoće dodatkom već 0.5% TiO₂ u odnosu na poliakrilatnu matricu, koja se malo mijenja dodatkom veće koncentracije punila do 2.0%. Kod emulzija pripremljenih *ex situ* načinom gustoća postupno raste povećanjem koncentracije TiO₂ punila u cijelom rasponu koncentracija punila. Najveća vrijednost gustoće dobivena je kod PAK/TiO₂ emulzije s 2.0% TiO₂ punila pripremljenom *in situ* polimerizacijom, što je i očekivano s obzirom na to da navedena emulzija ima najmanje veličine čestica.

Slika 33 prikazuje gustoću PAK i PAK/TiO₂ emulzija uspoređujući dva tipa TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn.

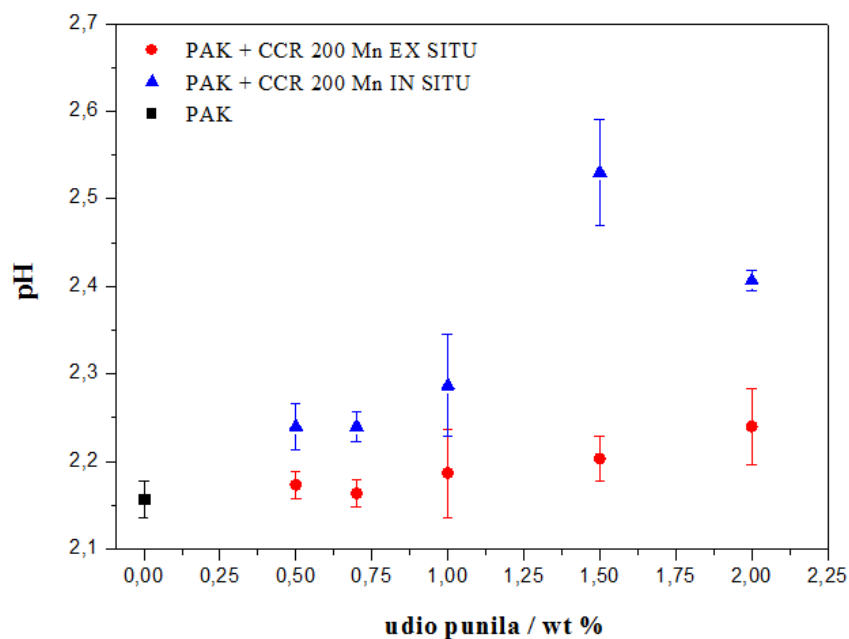


Slika 33. Prikaz gustoće PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve korištenjem 0.7 mas % dva tipa TiO₂

Dodatak obje vrste TiO₂ u poliakrilatnu matricu neovisno o načinu pripreve PAK/TiO₂ emulzija djeluje na povećanje gustoće poliakrilatne emulzije. Veće vrijednosti gustoće pokazuju emulzije pripravljene s CCR 200 Mn u odnosu na CCR 150. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da je gustoća poliakrilatnih vodenih emulzija u skladu sa očekivanim vrijednostima te se također prema podacima ispitivanja drugih autora^{21,46} kreće u rasponu od 1.05 do 1.08 g/cm⁻³.

4.5. Rezultati određivanja pH

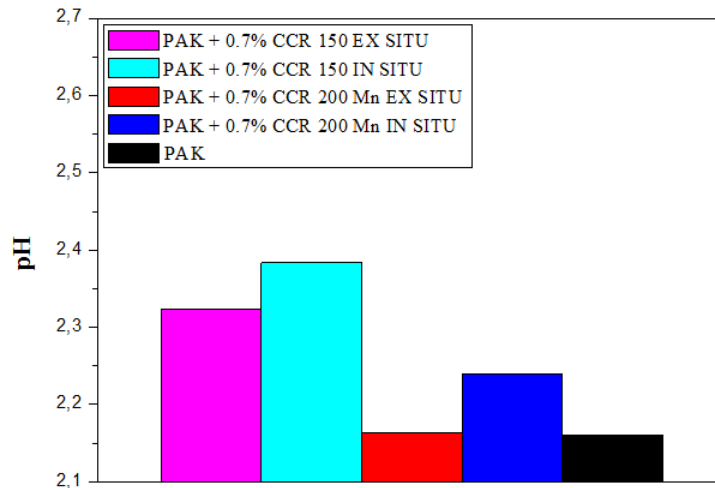
Promjene pH vrijednosti vodenih premaza mogu izazvati promjene u svojstvima tečenja materijala: promjena viskoznosti, stabilnosti pigmenata, vremena skladištenja premaza, kvašenje podloge itd³⁵. Na slici 34 nalaze se pH vrijednosti za poliakrilatnu matricu te za pojedine PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreve i *in situ* emulzijskom polimerizacijom.



Slika 34. pH vrijednosti za poliakrilatnu matricu i za ispitivane PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom priprave i *in situ* polimerizacijom

Iz *slike 34* vidljive su pH vrijednosti za poliakrilatnu matricu te za pojedine PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom priprave te *in situ* emulzijskom polimerizacijom. Dodatak TiO₂ utječe na pH emulzija, međutim promjene pH su male u rasponu 2.15 do 2.55. Kod PAK emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom pH se neznatno povećava s povećanjem koncentracije TiO₂ punila do 1.5%, dok dodatkom 2.0% TiO₂ punila dolazi do sniženja pH. Kod emulzija pripremljenih *ex situ* dodatak punila ne utječe značajno na pH PAK/TiO₂ emulzija.

Slika 35 prikazuje pH vrijednosti PAK i PAK/TiO₂ emulzija uspoređujući dva tipa TiO₂: CCR 150 i CCR 200 Mn.

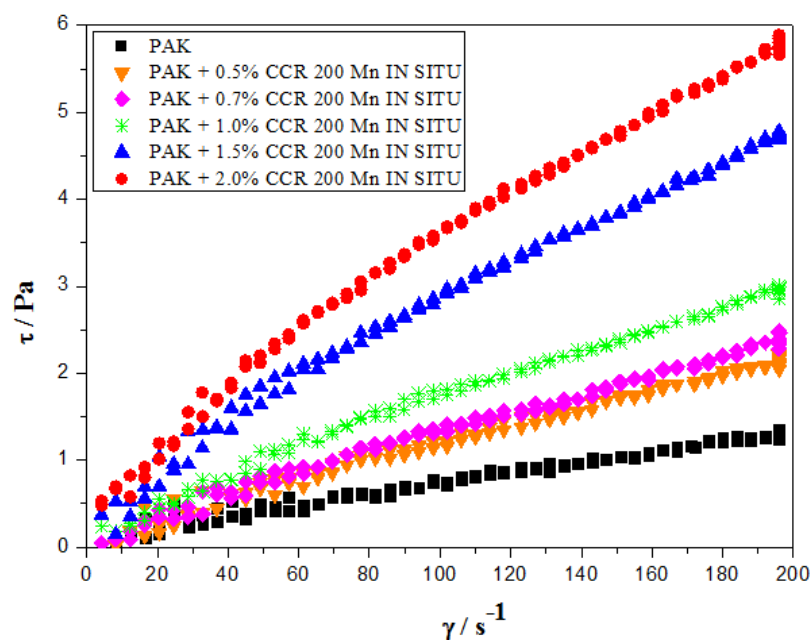


Slika 35. Prikaz pH vrijednosti PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve korištenjem dva tipa TiO₂ 0.7 mas %

Dodatkom 0.7% obje vrste TiO₂ (CCR 200 Mn i CCR 150) dolazi do neznatnih promjena u pH vrijednosti u odnosu na čistu poliakrilatnu emulziju. Promjena pH je u rasponu 2.15 do 2.37. Iz *slike 35* je vidljivo da emulzije s TiO₂ CCR 150 imaju više vrijednosti pH u odnosu na čistu PAK emulziju i emulzije s CCR 200 Mn te da emulzije pripravljene *in situ* emulzijskom polimerizacijom imaju neznatno više vrijednosti pH od sustava pripravljenih *ex situ*.

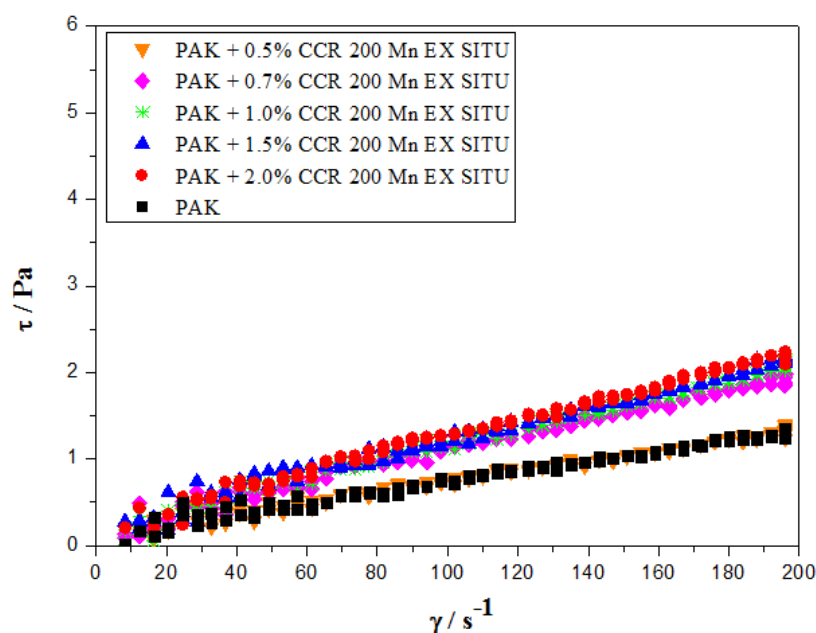
4.6. Reološka svojstva

Poznavanje tečenja raznih formulacija fluida, emulzija, premaza, adheziva vrlo je važno sa stanovišta primjene⁷. Praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete³⁸. Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava PAK i PAK/TiO₂ emulzija pripravljenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom pripreve cilj je bio utvrditi utječe li, i u kojoj mjeri, udio i vrsta TiO₂ punila na viskoznost poliakrilatne emulzije. Na *slikama 36 i 37* prikazana je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za emulzije dobivene *in situ* i *ex situ* načinom pripreve s različitim udjelom TiO₂ CCR 200 Mn.



Slika 36. Ovisnost smičnog naprežanja (τ , Pa) o smičnoj brzini (γ , s^{-1}) za PAK i PAK/TiO₂ emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom

Iz slike 36 vidljivo je da dodatak punila značajno utječe na reološka svojstva PAK emulzije, tako što joj povećava viskoznost. Poliakrilatna matrica i sustavi s 0.5% i 0.7% TiO₂ nanopunila pokazuju Newtonsko ponašanje dok sustavi s dodatkom 1.0%, 1.5% i 2.0% punila pokazuju ne-Newtonsko, odnosno pseudoplastično ponašanje.

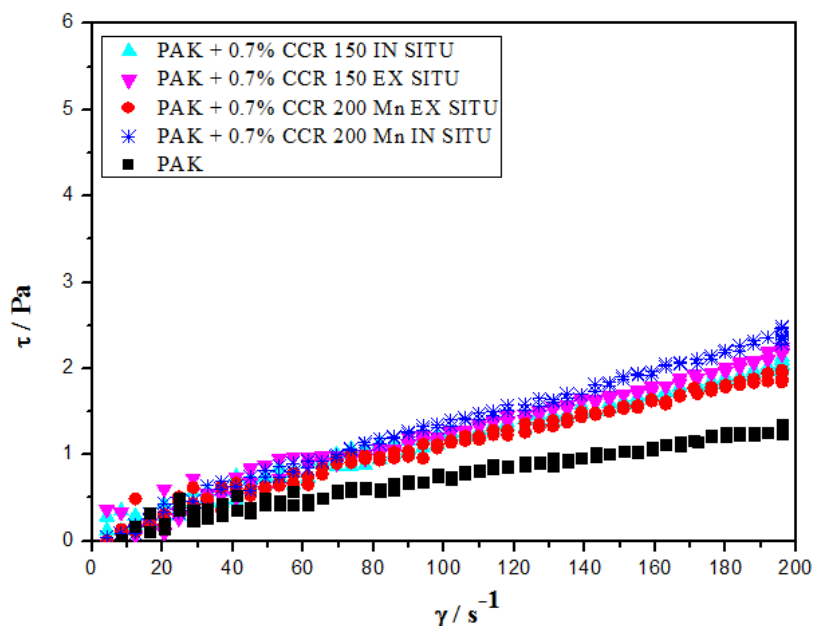


Slika 37. Ovisnost smičnog naprežanja (τ , Pa) o smičnoj brzini (γ , s^{-1}) za PAK i PAK/TiO₂ emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreve

Na *slici 37* prikazana je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreme s različitim udjelom TiO_2 . Poliakrilatna matrica i emulzije s TiO_2 pokazuju Newtonsko ponašanje gdje je ovisnost smičnog naprezanja linearna u odnosu na smičnu brzinu. Sustav PAK/ TiO_2 s 0.5% punila pokazuje gotovo identičnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini kao i PAK matrica. Daljnji dodatak punila kontinuirano s povećanjem koncentracije punila utječe na povećanje viskoznosti PAK emulzija.

Značajniji utjecaj na viskoznost PAK emulzije dodatkom TiO_2 punila vidljiv je kod emulzija pripremljenih *in situ* polimerizacijom u odnosu na PAK/ TiO_2 emulzije pripremljene *ex situ* načinom. Dobiveni rezultati ispitivanja reoloških svojstava u korelaciji su s analizom veličina čestica. Kod sustava pripremljenih *in situ* polimerizacijom dodatak punila kontinuirano smanjuje veličinu čestica PAK/ TiO_2 emulzija te je stoga bilo i za očekivati značajnije povećanje viskoznosti kod navedenih emulzija. Kod sustava pripremljenih *ex situ* načinom pripreme, veličine čestica PAK/ TiO_2 emulzija su vrlo slične čistoj PAK emulziji te se i očekivao manji utjecaj dodatka punila na viskoznost tih emulzija. Prema literaturi na viskoznost emulzija znatan utjecaj imaju veličina i raspodjela veličina čestica, interakcije među česticama i koncentracija čvrstih čestica te omjer veličina čestica i omjer koncentracija čestica različitih veličina u istom sustavu⁴⁷.

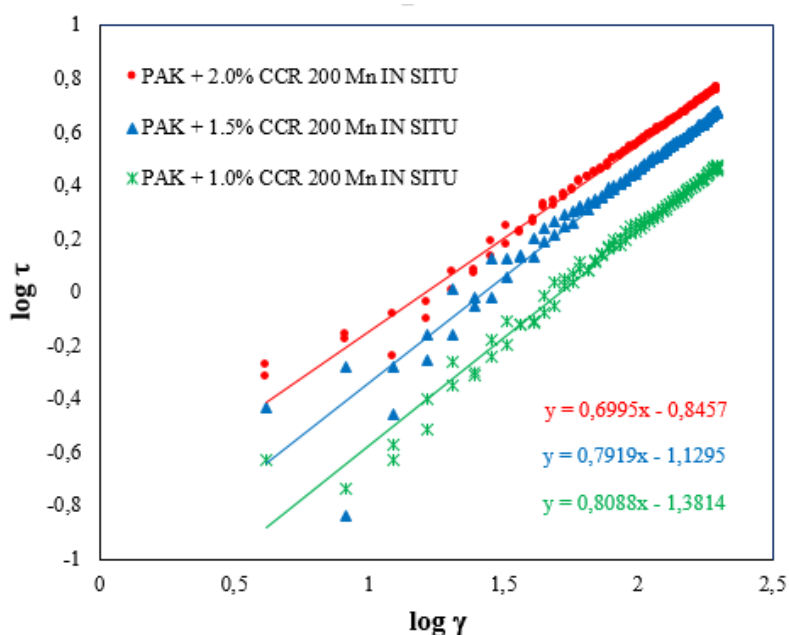
Slika 38 prikazuje ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAK i PAK/ TiO_2 emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreme i *in situ* polimerizacijom korištenjem 0.7 mas % dva tipa CCR 150 i CCR 200 Mn TiO_2 .



Slika 38. Ovisnost smičnog naprežanja (τ , Pa) o smičnoj brzini (γ , s⁻¹) za PAK i PAK/TiO₂ emulzije s 0.7 mas % dva tipa TiO₂

Poliakrilatna matrica i PAK/TiO₂ sustavi neovisno o vrsti TiO₂ pokazuju Newtonsko ponašanje (*jednadžba 8*). Vidljivo je da dodatak 0.7% punila povećava viskoznost PAK emulzije te da sustav s TiO₂ CCR 200 Mn pripremljen *in situ* polimerizacijom ima najveću viskoznost.

Postoje razni modeli kojima je moguće opisati reološko ponašanje fluida. Dobiveni rezultati ne-Newtonskog ponašanja kod PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom koji su pokazali pseudoplastično ponašanje analizirani su Ostwald de Waeleovim modelom, *jednadžba 9*. Iz logaritamske ovisnosti smičnog naprežanja o smičnoj brzini tj. iz *jednadžbe pravca* izračunati su koeficijent konzistencije (k) i indeks tečenja (n) (*slika 39* i *tablica 3*). U *tablici 4* prikazane su viskoznosti za emulzije koje su pokazale Newtonsko ponašanje i prividne viskoznosti emulzija koje su pokazale pseudoplastično ponašanje izračunate prema Ostwald de Waelovom modelu.



Slika 39. Logaritamska ovisnost smičnog napreznja o smičnoj brzini za PAK/TiO₂ emulzije s 1.0%, 1.5% i 2.0% TiO₂ dobivene *in situ* polimerizacijom

Tablica 3. Indeks tečenja (*n*) i koeficijent konzistencije (*k*) PAK/TiO₂ emulzija

uzorak	<i>n</i>	<i>k</i> (mPa*s ^{<i>n</i>})
PAK + 0.5% CCR 200 Mn <i>in situ</i>		-
PAK + 0.7% CCR 200 Mn <i>in situ</i>	-	-
PAK + 1.0% CCR 200 Mn <i>in situ</i>	0.8088	41.55
PAK + 1.5% CCR 200 Mn <i>in situ</i>	0.7919	74.22
PAK + 2.0% CCR 200 Mn <i>in situ</i>	0.6995	142.66

Ovisno o indeksu tečenja postoje dvije vrste fluida bitno različitih ponašanja. Fluidi za koje je indeks tečenja veći od 2 nazivaju se dilatantnim i kod njih je prividna viskoznost veća što je veća smična brzina. Kada je vrijednost indeksa tečenja manja od 1, prividna viskoznost fluida opada s povećanjem smične brzine i takvi fluidi nazivaju se pseudoplastičnim ili polimernim fluidima. Iz dobivenih rezultata u ovom radu vidljivo je da je u svim PAK/TiO₂ emulzijama $n < 1$, što znači da sustavi pokazuju pseudoplastično ponašanje. Kada je koeficijent konzistencije, *k* u porastu, dolazi do odstupanja od Newtonovog ponašanja fluida, a viskoznost sustava raste³².

Iz tablice 3 vidljivo je da s povećanjem udjela TiO₂ punila dolazi do smanjenja indeksa tečenja, *n* i povećanja koeficijenta konzistencije, *k* što dokazuje da povećanjem udjela

punila u poliakrilatnim emulzijama dolazi do povećanja odstupanja od Newtonskog ponašanja. Iz vrijednosti n i k dobiven je model za prividnu viskoznost pseudoplastičnih fluida prema *jednadžbi 10*, a rezultati su prikazani u *tablici 4*.

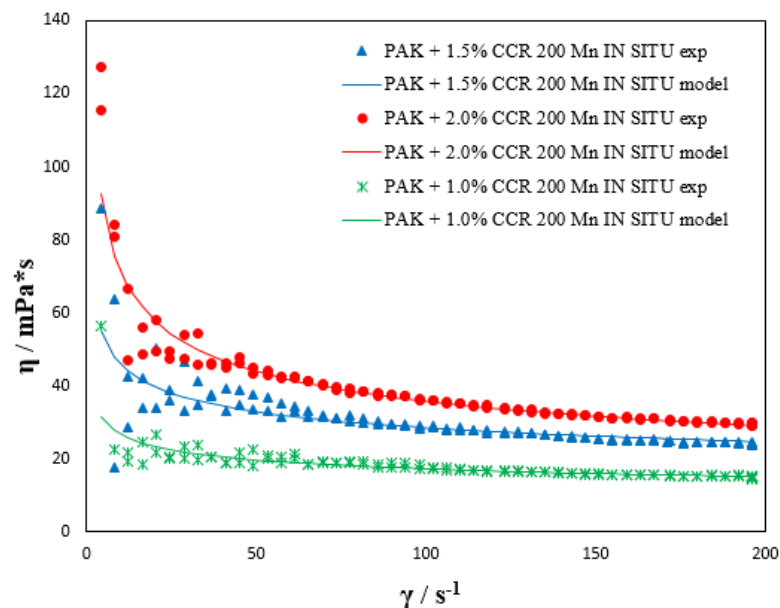
$$\eta = k * \gamma^{n-1} \quad (10)$$

Viskoznosti sustava koji su pokazali Newtonsko ponašanje izračunate su iz jednadžbe pravca tj. iz ovisnosti smičnog naprežanja o smičnoj brzini (*tablica 4*).

Tablica 4. Viskoznost PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom i *ex situ* načinom priprave

uzorak	η (mPa*s) <i>in situ</i>	η (mPa*s) <i>ex situ</i>
PAK	6	6
PAK + 0.5% CCR 200 Mn	10.3	6.1
PAK + 0.7% CCR 200 Mn	11.15	9
PAK + 1.0% CCR 200 Mn	41.55 * $\gamma^{-0.1912}$	9.8
PAK + 1.5% CCR 200 Mn	74.22 * $\gamma^{-0.2081}$	9.7
PAK + 2.0% CCR 200 Mn	142.66 * $\gamma^{-0.3005}$	10.2

Iz modela za prividnu viskoznost pseudoplastičnih fluida (*tablica 4*) izračunata je prividna viskoznost za svaku smičnu brzinu koja je mjerena rotacijskim viskozimetrom. Viskoznost dobivena iz modela uspoređena je s eksperimentalno dobivenom viskoznošću, a rezultati su prikazani na *slici 40*.



Slika 40. Usporedba eksperimentalno dobivenih vrijednosti viskoznosti i viskoznosti izračunatih iz modela za pseudoplastične fluide za PAK/TiO₂ emulzije dobivene *in situ* polimerizacijom

Rezultati pokazuju da se eksperimentalne vrijednosti viskoznosti dobro slažu s izračunatim vrijednostima viskoznosti prema Ostwald de Waeleovom modelu. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je Ostwald de Waeleov model koji opisuje reološko ponašanje pseudoplastičnih fluida prikladan za opisivanje reološkog ponašanja PAK/TiO₂ emulzija s 1.0%, 1.5% i 2.0% TiO₂ punila pripravljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom.

ZAKLJUČAK

- Ispitivanje zeta potencijala PAK i PAK/TiO₂ emulzija pokazalo je da su ispitivane emulzije stabilne s obzirom na to da je zeta potencijal mjerenih emulzija u području ≤ -30 mV i da dodatak TiO₂ punila nema značajan utjecaj na zeta potencijal te stoga i na stabilnost PAK emulzija.
- Sve emulzije imaju nanometarske veličine čestica s uskom i monomodalnom raspodjelom. Najveće čestice vidljive su kod čiste PAK matrice, a dodatkom TiO₂ punila veličina kompozitnih čestica se kontinuirano smanjuje za emulzije pripravljene *in situ* polimerizacijom. Za PAK/TiO₂ emulzije pripravljene *ex situ* načinom vidljivo je da su krivulje raspodjele veličina čestica gotovo identične kao i krivulje raspodjele za čistu PAK matricu. Vrsta TiO₂ punila (CCR 200 Mn i CCR 150) u koncentraciji 0.7 % nema značajnijeg utjecaja na veličinu čestica PAK emulzije.
- Vrijeme istjecanja se postupno povećava s povećanjem koncentracije TiO₂ u odnosu na poliakrilatnu matricu kod emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom. Za emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreme tek dodatak 2.0% TiO₂ punila ima utjecaj na vrijeme istjecanja u odnosu na PAK matricu. Emulzije s 0.7% CCR 200 Mn imaju veće vrijednosti vremena istjecanja u odnosu na emulzije s CCR 150.
- Dodatak TiO₂ punila povećava gustoću poliakrilatne emulzije za obje vrste i sve koncentracije TiO₂ te emulzije pripravljene *in situ* i *ex situ* načinom. Veće vrijednosti gustoće pokazuju emulzije pripravljene s 0.7% CCR 200 Mn u odnosu na CCR 150.
- Promjene pH poliakrilatne emulzije su u rasponu 2.15 do 2.55. Kod PAK emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom pH se povećava s povećanjem koncentracije TiO₂ punila, dok kod emulzija pripremljenih *ex situ* načinom dodatak punila ne utječe značajno na pH. Dodatkom 0.7 % obje vrste TiO₂ (CCR 200 Mn i CCR 150) dolazi do neznatnih promjena u pH vrijednosti u odnosu na čistu poliakrilatnu emulziju.

- Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava emulzija dobivenih *in situ* polimerizacijom vidljivo je da dodatak punila značajno utječe na povećanje viskoznosti PAK emulzije. Poliakrilatna matrica i sustavi s 0.5% i 0.7% TiO₂ nanopunila pokazuju Newtonsko ponašanje dok sustavi s dodatkom 1.0%, 1.5% i 2.0% punila pokazuju ne-Newtonsko, odnosno pseudoplastično ponašanje. Poliakrilatna matrica i emulzije s TiO₂ dobivene *ex situ* načinom pripreme pokazuju Newtonsko ponašanje.
- Emulzije koje pokazuju ne-Newtonsko ponašanje, tj. pseudoplastično ponašanje analizirane su Ostwald de Waeleovim modelom. Kako se eksperimentalne vrijednosti viskoznosti dobro slažu s izračunatim vrijednostima viskoznosti prema modelu može se zaključiti da je Ostwald de Waeleov model prikladan za opisivanje viskoznosti PAK/TiO₂ sustava za 1.0%, 1.5% i 2.0% TiO₂ punila kod emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom.

LITERATURA

1. Thickett S. C., Gilbert R. G., Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer* **48** (2007) 6965-6991.
2. Anderson C.D., Daniels E.S., Emulsion Polymerization and Latex Applications, *Rapra Review Reports*, Volume 14, Number 4 (2003).
3. Janović Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997) 99 – 107.
4. Pusch J., Strategies of Preparing Transparent Latices with application to The Synthesis of Transparent Hydrogels for Intraocular Lenses, Eindhoven (2004).
5. Lovell P., El-Aasser M. S., Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, West Sussex, England (1997).
6. Barbour M., Oldring P., Lam P. et al., Waterborne And Solvent Based Acrylics And Their End User Applications, John Wiley & Sons, London (1997).
7. Mollet H., Grubenmann A., Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms, WILEY-VCH, Weinheim (2001).
8. Abd Karim Alias, Food colloids: Emulsions & Foams, Presentation, Universiti Sains Malaysia (<https://vimeo.com/53779910>) (pristup 23.05.2017).
9. Ivanković A., Nanostrukturirani premazi za zaštitu od korozije na osnovi TiO₂, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016).
10. Capek I., Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation, *Advances in Colloid and Interface Science* **99** (2002) 77 – 162.
11. Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2009/2010).
12. Ivanković M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, **28** (2007) 156-167.
13. Caseri W., Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles, Weinheim (2007).
14. Nielsen L.E., Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York, (1974).
15. Bourget-Lami E., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids, American Scientific Publishers, Santa Clarita, (2004) 305-332.

16. Sarić M., Dietsch H., Schurtenberger P., *Colloid Surface A.* **291** (2006) 110–116.
17. Zhao Y.H., Li L.L., Yuan X., Sheng J., *J. Appl. Polym. Sci.* **102** (2006) 1052 – 1058.
18. Kashiwagi T. et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89** (2003) 2072.
19. Bourgeat-Lami E., Negrete Herrera N., Putaux J., Perro A., Reculosa S., Ravaine S., Duguet E., *Designing Organic/Inorganic Colloids by Heterophase Polymerization*, *Macromol. Symp.* **248** (2007) 213–226.
20. Šoić I., *Razvoj funkcionalnog vodorazrjeđivog premaza za zaštitu od korozije primjenom novih vrsta disperzanata i emulzija voska*, Završni rad, FKIT, Zagreb (2015).
21. Miklečić J., *Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu*, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb (2013).
22. Gupta S. M., Tripathi M., *A review of TiO₂ nanoparticles*, University School of Basic and Applied Sciences, Guru Gobind Singh Indraprastha University, Sector 16C Dwarka, Delhi 110075, India (2010).
23. Faure B., Salazar-Alvarez G., Ahniyaz A., Villaluenga I., Berriozabal G., De Miguel Y. R., Bergström L., *Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens*, *Sci. Technol. Adv. Mater* **14** (2013).
24. Van Herk A. M., *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, John Wiley & Sons, West Sussex (2013).
25. Jalšenjak I., Jalšenjak V., Filipović-Grčić J., *Farmaceutika*, Zagreb (1998) 29-30.
26. Marguš M., *Razvoj elektroanalitičkih metoda za određivanje i karakterizaciju nanočestica metalnih sulfida i elementarnoga sumpora u vodenom okolišu*, Doktorski rad, Zagreb (2016).
27. <https://www.malvern.com/en/> (pristup 27.06.2017.).
28. Immanuel C. D., Wang Y., Bianco N., *Feedback controllability assessment and control of particle size distribution in emulsion polymerisation*, *Chemical Engineering Science* **63** (2008)1205 – 1216.
29. Pishvaei M., Graillat C., McKenna T.F., Cassagnau P., *Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles*, *Polymer* **46** (2005) 1235–1244.

30. Tartaro Bujak I., Radikalima potaknute peroksidacije i izomerizacije nezasićenih masnih kiselina, Doktorski rad, Zagreb (2015).
31. https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=116&page=0 (pristup 27.06.2017.).
32. Introduction to Rheology, Basics, Rheotec, Ottendorf-Okrilla, Germany.
33. Palića T. B., Uticaj polielektrolita na interakciju drveta i vodorazredivih premaza, Doktorska disertacija, Beograd (2015).
34. Vuković B., Skripta za Praktikum iz Osnova fizike I., Medicinski fakultet Osijek (2006/2007).
35. Van de Mark M., The Importance of pH in Waterbornes, Coatings R&D Netebook, www.pcimag.com/articles/coatings-r-d-notebook-8 (pristup 28.05.2017.)
36. Jakobović Z., Tehnički leksikon, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb (2007).
37. Matijašić G., Skripta iz kolegija Mehanika fluida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016).
38. Vranić I., Reološka i senzorska svojstva kisele sirutke s dodacima, Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek (2009).
39. <http://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=2761&L=0> (pristup 09.06.2017.).
40. Chorng-Shyan Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, John Wiley & Sons, Inc. (2008).
41. Bourgeat-Lami E., Insulaire M., Reculosa S., Nanosci J., Nanotechnol. **6** (2006) 432-444.
42. Buhin Z., Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-metilmetakrilat]/silika nanosustava, Doktorski rad, Zagreb (2013)
43. Luna-Xavier J-L., Bourgeat-Lami E., Guyot A., Colloid Polym. Sci. **279** (2001) 947-958.
44. Rajinder P., IChE Journal **42** (1996) 3181–3190.
45. Immanuel C. D., Doyle III F. J., A hierarchical strategy for control of particle size distribution using multi-objective optimization. A.I.Ch.E. Journal **49** (9) (2003) 2383–2399.

46. Humar M., Pavlič M., Žlindra D., Tomažič M., Petrič M., Performance of waterborne acrylic surface coatings on wood impregnated with cu-ethanolamine preservatives, *Bulletin of Materials Science* **34** (1) (2011) 113–119.
47. Schneider M., Claverie J., Graillat C., Mckenna T. F., *Journal of Applied Polymer Science*, **84** (2002) 1878–1896.

ŽIVOTOPIS

Mateja Grbac [REDACTED]. Osnovnoškolsko obrazovanje završava 2007. godine u II. Osnovnoj školi Varaždin. Iste godine svoje srednjoškolsko obrazovanje nastavlja na općem smjeru Prve gimnazije Varaždin. Po završetku srednje škole 2011. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon stečene diplome sveučilišnog prvostupnika inženjera kemijskog inženjerstva na istom fakultetu upisuje diplomski studij. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Kontrolnom analitičkom laboratoriju, Franck d.d. te u Laboratoriju za kontrolu kvalitete, Coca-Cola HBC Hrvatska d.o.o. Početkom 2017. godine sudjelovala je s posterskim priopćenjem na 25. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem 3. simpozij „Vladimir Prelog“ u Poreču.