

Utjecaj nano punila SiO₂ i TiO₂ na svojstva polakrilata

Pale, Željka

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:162710>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Željka Pale

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Željka Pale

UTJECAJ NANO PUNILA SiO₂ i TiO₂ NA SVOJSTVA POLIAKRILATA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. prof. dr. sc. Mirela Leskovic
2. dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić
3. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

Zagreb, srpanj 2018.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći, savjetima i ustupljenim materijalima pri izradi ovog diplomskog rada. Zahvaljujem asistentici dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić, neposrednoj voditeljici, na iznimnoj pomoći i podršci tijekom eksperimentalnog dijela rada, kao i dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović te Borisu Plešeu na savjetima i pomoći.

Srdačno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili da ovo postignem, svojoj kolegici Petri koja mi je uvelike olakšala izradu diplomskog rada svojom pomoći i prisustvom. Posebno se zahvaljujem Matiji J. na pomoći, strpljenju i podršci.

SAŽETAK

Utjecaj nano punila SiO₂ i TiO₂ na svojstva poliakrilata

Nanokompoziti se zbog poboljšanih mehaničkih, toplinskih, optičkih, električnih i magnetskih svojstava koriste u razne namjene ovisno o udjelu organskog i anorganskog dijela. Polimeri na bazi akrilata imaju široku upotrebu u proizvodnji premaza, boja, adheziva, itd. Postupkom emulzijske polimerizacije sintetizirana je poliakrilatna emulzija (PAK). *Ex situ* metodom u rasponu koncentracija punila $\varphi = 1; 1,5; i 3 \%$ pripravljene su PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ emulzije s ciljem ispitivanja utjecaja dodatka nanopunila SiO₂ i TiO₂ na svojstva poliakrilata. PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ emulzijama određena su reološka svojstava. Ispitane su površinske karakteristika punila i PAK filma, parametri adhezije te toplinska svojstava PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ filmova.

Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava uočeno je da dodatak SiO₂ punila utječe na reološka svojstva PAK emulzija dok je znatno manji utjecaj primijećen za emulzije s TiO₂ punilom. PAK+3% SiO₂ emulzija koja je pokazala ne-Newtonsko ponašanje analizirana je Ostwald de Waele-ovim modelom koji se pokazao prikladnim za opisivanje reološkog ponašanja tog sustava. Prema vrijednostima parametara adhezije vidljivo je da će se između PAK i SiO₂ te PAK i TiO₂, uspostavljati značajne interakcije na što ukazuje visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja i termodinamičkog rada adhezije te niska vrijednost slobodne međupovršinske energije. Niža vrijednost slobodne međupovršinske energije PAK+SiO₂ sustava u odnosu na sustav PAK+TiO₂, ukazuje na značajnije interakcije PAK matrice i SiO₂ punila. DSC analiza pokazala je da je poliakrilatna matrica amorfna te da dodatak obje vrste punila i SiO₂ i TiO₂ u ispitivanom rasponu koncentracija od 1-3% ne utječe na staklište PAK matrice. Rezultati TGA analize pokazali su da dodatak SiO₂ i TiO₂ punila u manjim koncentracijama poboljšava toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice na početku toplinske razgradnje.

Ključne riječi: emulzijska polimerizacija, poliakrilat, nano-SiO₂, nano-TiO₂

ABSTRACT

The influence of SiO₂ and TiO₂ nano fillers on the polyacrylate properties

Nanocomposites due to their improved mechanical, thermal, optical, electrical and magnetic properties are used for various purposes depending upon the ratio between the organic and inorganic parts. Acrylic based polymers are widely used in the manufacture of coatings, paints and adhesives. Polyacrylate emulsion (PA) was synthesized by emulsion polymerization. With an *ex situ* method PA+SiO₂ and PA+TiO₂ emulsions were prepared in the concentration range of nanofillers $\phi = 1; 1,5; \text{ and } 3 \%$, with the aim to investigate the influence of SiO₂ and TiO₂ nanofillers on the polyacrylate properties. Rheological properties of PAK+SiO₂ and PAK+TiO₂ emulsions were determinate. Surface characteristics of the fillers and PA film, adhesion parameters and thermal properties were investigated.

Addition of SiO₂ filler influences the rheological properties of the PA emulsion, while a significantly lower impact was observed for emulsions with TiO₂ filler. Emulsion PA+3% of SiO₂ which showed non-Newtonian behaviour was analysed by the Ostwald de Waele model which proved to be suitable for describing the rheological behaviour of this system. Results of adhesion parameters, showed that between PA and SiO₂, and PA and TiO₂ significant interactions will be established which is indicated by the high value of the coefficient of wetting and work of adhesion and the low interfacial free energy. The lower value of the interfacial free energy of the PA+SiO₂ system compared to the PA+TiO₂ system indicates stronger interactions between PA matrix and SiO₂ filler.

The DSC analysis showed that the polyacrylate matrix is amorphous and that the addition of both types of the filler, SiO₂ and TiO₂ in the concentration range 1-3% does not affects glass transition temperature of PA matrix. The results of TGA analysis showed that the addition of SiO₂ and TiO₂ nanofillers in lower concentrations improves thermal stability of the polyacrylate matrix at the beginning of thermal decomposition.

Keywords: emulsion polymerization, polyacrylate, nano-SiO₂, nano-TiO₂

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Emulzije i emulzijska polimerizacija	2
2.1.1. Stabilnost emulzija	10
2.2. Nanokompozitni materijali.....	12
2.2.1. Svojstva nanokompozitnih materijala	13
2.2.1.1. Reološka svojstva nanokompozita	13
2.2.1.2. Adhezijska svojstva nanokompozita	17
2.2.1.3. Toplinska svojstva nanokompozita	18
2.3. Nanopunila	19
2.3.1. Titanijev dioksid, (TiO ₂)	21
2.3.2. Silicijev dioksid, (SiO ₂) - Pirogena silika	22
2.4. Poli (BA- <i>co</i> -MMA) kopolimeri	23
2.4.1. Poli(butil-akrilat), (PBA)	24
2.4.2. Poli(metil-metakrilat), (PMMA)	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
3.1. Materijali	27
3.2. Priprava poliakrilatne emulzije BA- <i>co</i> -MMA emulzijskom polimerizacijom	28
3.3. Priprava kompozita BA- <i>co</i> -MMA/ nano-SiO ₂ i BA- <i>co</i> -MMA/ nano-TiO ₂	29
3.4. Priprema filmova.....	30
3.5. Tehnike karakterizacije	31
3.5.1. Reološka svojstva	31
3.5.2. Slobodna površinska energija	32
3.5.3. Toplinska svojstva	33
4. REZULTATI I RASPRAVA	35
4.1. Rezultati određivanja reoloških svojstava	35
4.2. Rezultati ispitivanja slobodne površinske energije	40
4.3. Rezultati DSC analize	42
4.4. Rezultati ispitivanja toplinske postojanosti	44
5. ZAKLJUČCI.....	49
6. LITERATURA.....	50

1. UVOD

Emulzijska polimerizacija je tehnološki i komercijalno vrlo važna reakcija čija se upotreba ubrzano razvila tijekom Drugog svjetskog rata nakon intenzivnog istraživanja njene primjene u potrazi za alternativom prirodnom lateksu. U današnje vrijeme emulzijska polimerizacija je osnova velike globalne industrije koja se nastavlja širiti, prvenstveno kroz promjenjivost reakcija te kroz veću mogućnost kontroliranja svojstava polimernih lateksa. Posljednjih godina, kada je ekologija izuzetno važna te je osobit naglasak da se različita otapala koja se koriste za proizvodnju premaza i ljepila, zamijene nekim ekološki prihvatljivim otapalom, npr. vodom. To je dovelo do sve većeg zanimanja za dobivanje emulzija odnosno polimernih lateksa. Raznolikost primjene emulzijske polimerizacije očituje se u širokom rasponu proizvoda koji uključuju sintetsku gumu, tvrdi plastiku, boje, ljepila, podloge, brtvila, cement, aditive za beton te sustave za isporuku lijeka¹.

Nanokompoziti su visoko djelotvorni materijali koji pokazuju neobične kombinacije svojstava i jedinstvene mogućnosti oblikovanja, a njihova primjena nudi novu tehnologiju i mogućnosti za nekoliko sektora industrije. To su kompozitni materijali u kojima najmanje jedna faza pokazuje dimenzije u nanometarskom rasponu². Dobra raspodijeljenost i dispergiranoost nanopunila je vrlo važna s obzirom da ima glavni utjecaj na poboljšanje svojstva materijala, posebice mehaničkih³. Akrilatni monomeri koriste se kao građevne jedinice u raznim polimernim kompozitima, a dodavanje različitih omjera akrilatnih monomera omogućuje proizvodnju mnogih vrsta lateksa, kopolimerne plastike, kopolimernih otopina i dr. Akrilatni monomeri imaju široku primjenu zbog svojih karakterističnih svojstava koji pružaju različite stupnjeve prijanjanja, trajnosti, čvrstoće i temperaturu staklastog prijelaza⁴.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj dodatka različite količine i vrste nanopunila; silicijevog dioksida (SiO_2) i titanijevog dioksida (TiO_2) na svojstva poliakrilatne emulzije i filma dobivenog sušenjem emulzija.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Emulzije i emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija je postupak za dobivanje polimernog lateksa, a najjednostavniji sustav sadrži slijedeće komponente: voda, monomer slabe topljivosti (npr. stiren), inicijator topljiv u vodi (npr. persulfat) te emulgator odnosno površinski aktivnu tvar. Polimerni lateks se također može dobiti i bez dodatka emulgatora i/ili inicijatora, ali to nije uobičajeno. Nova faza odnosno koloidna disperzija polimernih čestica koje su dispergirane u kontinuiranoj vodenoj fazi se vrlo brzo stvara. Pri samom kraju reakcije veličina čestica iznosi $\sim 10^2$ nm, a svaka čestica sadrži velik broj polimernih lanaca⁵. Svojstva lateksa mogu se prilagoditi različitim vrstama primjena, odnosno moguće je proizvesti širok spektar proizvoda sa specijaliziranim svojstvima. Različite vrste monomera, metode obrade te aditivi mogu se koristiti tijekom emulzijske polimerizacije te stoga čine proces vrlo fleksibilnim. Emulzijska polimerizacija omogućuje proizvodnju čestica različite veličine, sastava, morfologije te molekulske mase. Mješavine različitih tipova lateksa su formulirane tako da daju željena svojstva bez kopolimerizacije⁶.

Emulzijska polimerizacija spada u lančanu vrstu polimerizacije koja je inicirana slobodnim radikalima u kojoj se može polimerizirati monomer ili smjesa monomera, u prisutnosti emulgatora. U emulzijskoj polimerizaciji mogu se uobičajeno koristiti tri vrste procesa: kontinuirani, diskontinuirani (šaržni) te polu-kontinuirani (ili polu-šaržni).

U kontinuiranom procesu, sastojci polimerizacije se kontinuirano dovode u mješljivi reaktor ili u više reaktora koji su serijski spojeni, dok se lateks istodobno uklanja istom brzinom. Kontinuirani procesi odlikuju se prednostima poput visokotlačnog neprekidnog uklanjanja topline i jedinstvene kvalitete lateksa¹.

U diskontinuiranoj ("šaržnoj") polimerizaciji, svi sastojci se dodaju na početku polimerizacije. Polimerizacija započinje dodatkom inicijatora i povećanjem temperature, uz simultano stvaranje i rast čestica emulzije. Kako je reakcija polimerizacije egzotermna, nedostatak "šaržne" polimerizacije je otežano održavanje izotermnih uvjeta tj. odvođenje topline oslobođene reakcijom.

U polu - kontinuiranom procesu, jedan ili više sastojaka obično monomer ili inicijator, dodan je kontinuirano ili u koracima. Monomeri se mogu dodati zasebno ili u obliku predemulzije koja se sastoji od monomera, vode, emulgatora i inicijatora. Da bi se ostvarila određena kontrola nad ponovljivosti broja čestica, na početku polimerizacije često se

upotrebljava prethodno pripremljena predemulzija. Različiti načini dodavanja sastojaka obično dovode do različitih profila nukleacije i rasta čestica tijekom procesa polimerizacije¹.

Jedna od prednosti emulzijske polimerizacije je niska viskoznost dobivenih emulzija koja omogućava nastanak polimernih frakcija većih molekulskih masa koje ne mogu nastati reakcijama polimerizacije u masi ili u otopini. Unatoč navedenim prednostima i relativnoj jednostavnosti procesa, emulzijska polimerizacija uključuje mnoge mehaničke procese koji utječu na brzinu stvaranja i rast polimernih čestica, a čije je razumijevanje vrlo kompleksno⁵. Kao jedan od nedostataka emulzijske polimerizacije može se navesti onečišćenje nastalog polimera emulgatorom ili različitim vrstama aditiva što utječe na svojstva lateksa ili filma proizvedenog iz lateksa⁶.

Komponente emulzijske polimerizacije

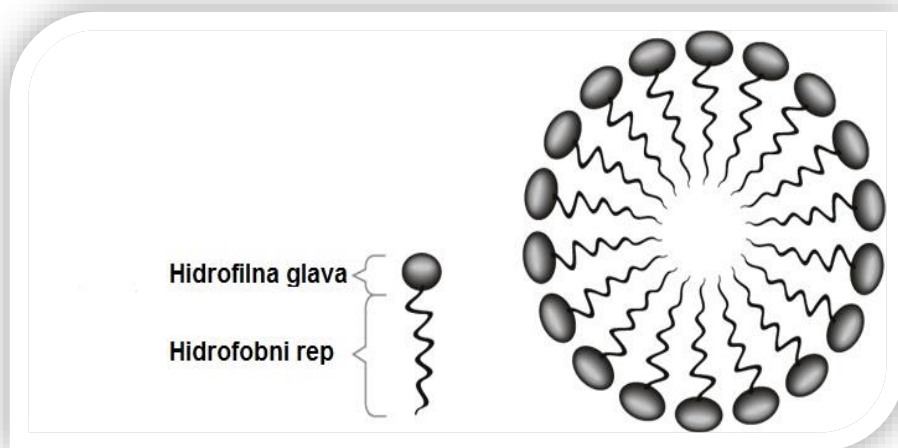
Kao što je već spomenuto komponente koje čine sustav za emulzijsku polimerizaciju su: monomer, inicijator, voda te emulgator. Pri odabiru odgovarajućeg monomera osim prikladnog odabira za odgovarajuću primjenu, još jedan od ključnih čimbenika je cijena. Monomer ne smije biti u potpunosti mješljiv s vodenom fazom (u tom slučaju bi se radilo o disperznoj polimerizaciji) niti ne smije biti u potpunosti netopljiv u vodi. Većina monomera slabo je topljiva u vodi, a uobičajeni monomeri koji se koriste u procesima polimerizacije emulzije su: stireni, akrili, metakrilati, vinilacetat, vinil klorid, butadien i mnogi drugi. Budući da su homopolimeri proizvedeni iz jedne vrste monomera, svojstva takvih lateksa su unaprijed određena i ne mogu se modificirati bez ugradnje dodatnih komponenti. Iz tog razloga većina komercijalnih emulzija je komonomerskog sastava (tj., kombinacija različitih monomera). Svojstva kao što su temperatura staklastog prijelaza, mehanička svojstva te otpornost na otapala, mogu se kontrolirati odabirom odgovarajućeg komonomerskog sastava⁶.

Funkcija inicijatora u emulzijskoj polimerizaciji jest nukleacija čestica i osiguravanje izvora slobodnih radikala tijekom polimerizacije. Inicijatori koji se koriste u emulzijskoj polimerizaciji mogu se podijeliti na ionske, neionske, redoks inicijatore te one koji su topljivi u ulju. Neki inicijatori korišteni u emulzijskoj polimerizaciji, kao što su persulfati (npr. amonijev persulfat), su ionski i uobičajeno su topljivi u vodi. Lateksi koji su dobiveni persulfatnim inicijatorima, imaju anionski površinski naboj koji potiče koloidnu stabilnost. Inicijatori poput hidroperoksida (npr. kumin hidroperoksid), neionski su i imaju velik raspon topljivosti u vodi. Neki inicijatori, kao što su benzoil peroksid (BPO) i 2,2'-azobis (izobutironitril), (AIBN), su isključivo topljivi u ulju. Redoks inicijatorski sustavi poput (*terc-*

butil hidroperoksida / natrij formaldehid sulfoksilata) koriste oksidacijsko - redukcijski sustav u svrhu stvaranja radikala za reakcije polimerizacije pri nižim temperaturama⁶.

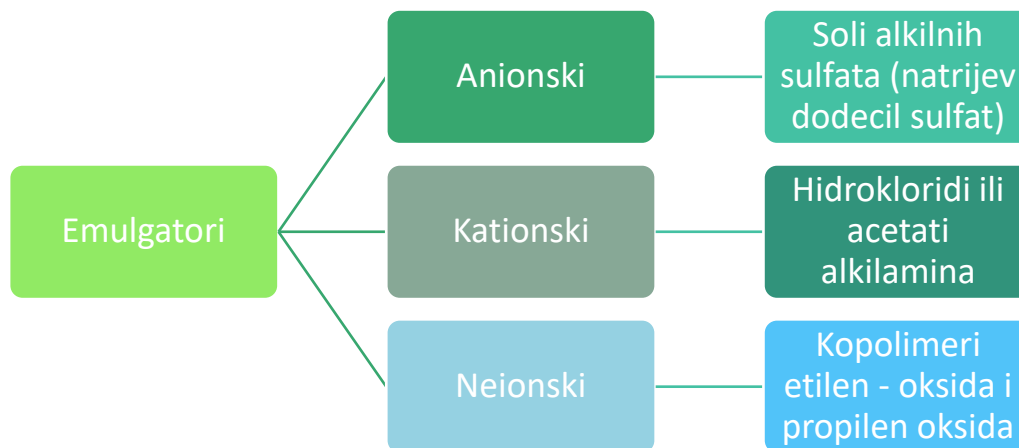
Voda je glavni sastojak emulzijske polimerizacije. Kao kontinuirani medij, djeluje tako da održava nisku viskoznost i osigurava dobar prijenos topline. Voda također djeluje kao medij kroz koji se odvija prijelaz monomera iz monomernih čestica u micela, te kroz vodenu fazu dolazi do izmjene emulgatora između faza². Budući da je većina organskih tekućina, uključujući monomere nepolarna, njihovo razdvajanje (topljivost) u vodi je ograničeno. To omogućava disperziju odvojenih kapljica monomera. Voda ima visoki toplinski kapacitet, dajući mogućnost odvođenja velikih količina toplinske energije tijekom polimerizacije. Uklanjanje vode je pogodno koagulacijom čestica lateksa i/ili isparavanjem. Voda je jeftina i nema negativnih utjecaja na zdravlje ili okoliš. Kakvoća vode, u smislu nečistoća (tj. otopljenih soli i drugih elektrolita), može utjecati na svojstva polimerizacije i konačnog lateksa⁶.

Odgovarajuće površinski aktivno sredstvo, tj. emulgator, za upotrebu u određenoj emulzijskoj polimerizaciji odabrano je na temelju nekoliko razmatranja, a jedan od njih je koncept hidrofilno – liofilne ravnoteže (HLB)⁴. Emulgatori s visokim HLB vrijednostima (>7) koriste se za pripremu ulje-u-vodi emulzija (konvencionalne), tj. takvi emulgatori su hidrofilni te topljivi u vodi, a emulgatori s niskim HLB vrijednostima (<7) koriste se za pripremu voda-u-ulju emulzija (inverzna), odnosno oni su hidrofobni tj. topljivi u ulju. Molekula emulgatora sastoji se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela kao što je prikazano na slici 1⁶.



Slika 1. Micela emulgatora

Emulgatori se mogu podijeliti u tri skupine kao što je prikazano na slici 2. Različite vrste emulgatora mogu se koristiti u istoj reakciji kako bi se osigurala dodatna stabilnost pod određenim uvjetima. Npr. mješavine anionskih i neionskih emulgatora su vrlo uobičajene. Anionski emulgator kontrolira fazu nukleacije čestica, a neionski emulgator daje dodatnu otpornost na elektrolite, mehaničku stabilnost te stabilnost ciklusa zamrzavanja i odleđivanja. Smjese anionskih i kationskih emulgatora obično koaguliraju i treba ih izbjeđavati⁶.



Slika 2. Shematski prikaz podjele emulgatora

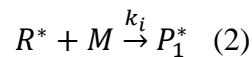
Djelovanje emulgatora je višestruko; mogu djelovati kao stabilizatori monomernih čestica, mogu "otopiti" monomer u miceli emulgatora, stabilizirati formirane čestice emulzija i čestice koje nastavljaju rasti tijekom polimerizacije, mogu djelovati kao otapalo za polimer, služiti kao mjesta za nukleaciju čestica, a mogu djelovati i kao prenosioči rasta lanaca ili tzv. retardanti te utječu na veličinu nastalih polimernih čestica². Dodatak prevelike količine emulgatora može poboljšati stabilnost, ali može i dovesti do nukleacije dodatnih neželjenih čestica⁶.

Općenito je poželjno smanjiti količinu emulgatora koja se koristi u reakciji zbog troškova, kao i zbog problema sa svojstvima i izvedbom. Prisutnost prekomjerne količine emulgatora može imati znatan utjecaj na svojstva lateksa i filma⁶.

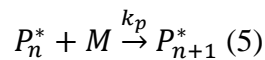
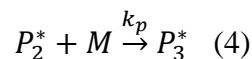
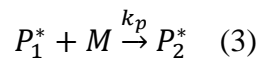
Mehanizam emulzijske polimerizacije

Radikalska polimerizacija vinilnih monomera koji sadrže dvostruke veze ugljik-ugljik je vrlo raširen postupak u industriji za proizvodnju raznih polimernih materijala kao što su polietilen niske gustoće, polistiren, polivinil klorid, polivinil acetat, akrilni polimeri i sintetičke gume, a može se postići u masi, u otopini, suspenziji ili emulziji. Općenito prihvaćeni mehanizam slobodne radikalske polimerizacije uključuje tri kinetička koraka redom: inicijacija, propagacija i terminacija⁷.

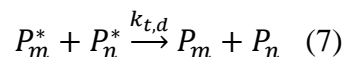
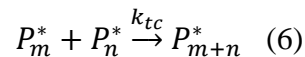
Inicijacija



Propagacija



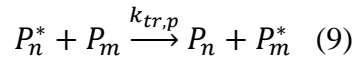
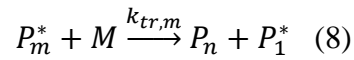
Terminacija



gdje I, R*, M, P_n* (n = 1, 2, 3...) i P_n predstavljaju redom inicijator, radikal, monomer, slobodne radikale s n monomernih jedinica te raspadnute polimerne lance s n monomernih jedinica. Kinetički parametri k_d, k_i, k_p, k_{tc} i k_{td} su redom: konstanta brzine termičke dekompozicije inicijatora, konstanta brzine inicijacije za primarni radikal, konstanta brzine propagacije za reakciju između jednog slobodnog radikala s n monomernih jedinica i jednom molekulom monomera, konstanta brzine reakcije terminacije kombinacijom te konstanta brzine reakcije za reakciju između dva slobodna radikala⁷.

Prethodno spomenuti reaktivni mehanizmi od (1) do (7), prikazuju karakterističnu polimerizaciju rasta lanca; brzina potrošnje monomera je relativno spora, ali molekulska masa polimera brzo raste. Reakcije prijenosa rasta lanca također su dio sustava reakcije slobodnih

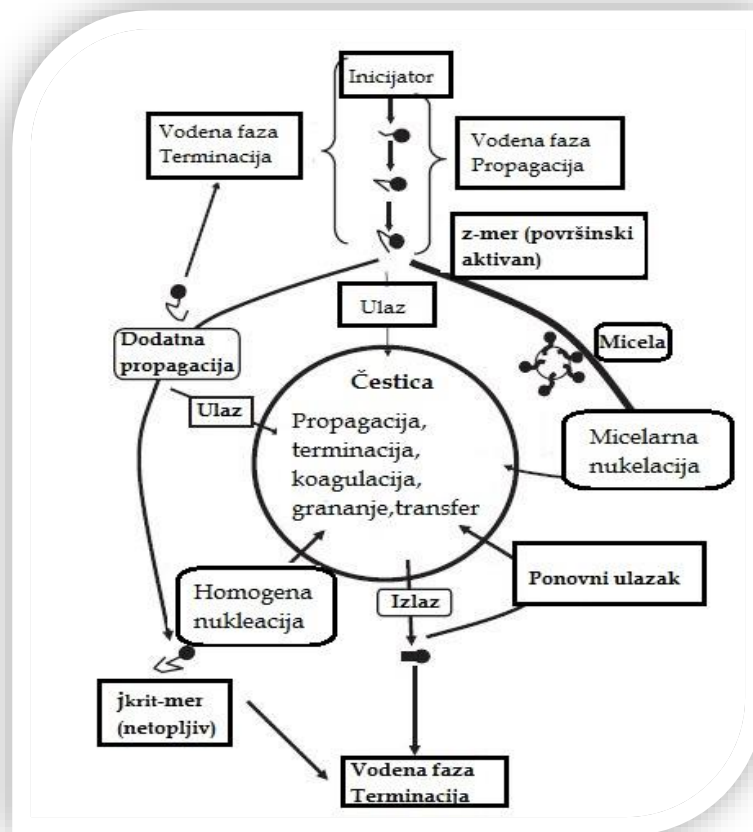
radikala. Ove reakcije, prenose radikalnu aktivnost iz rastućeg lanca u drugu vrstu kao što je monomer, polimer, inicijator, otapalo ili namjerno dodano sredstvo za prijenos lanca. Na primjer, prijenos lanca propagirajućeg radikala na monomer ili polimer može biti prikazan kako slijedi:



gdje su $k_{tr,m}$ i $k_{tr,p}$ konstante brzine za reakciju prijenosa lanca propagirajućeg radikala s monomerom i polimerom. P_1^* i P_m^* mogu ponovno započeti polimerizaciju lanca slobodnih radikala kako bi formirali linearni i razgranati polimerni lanac, ili sudjelovati u reakcijama terminacije⁷.

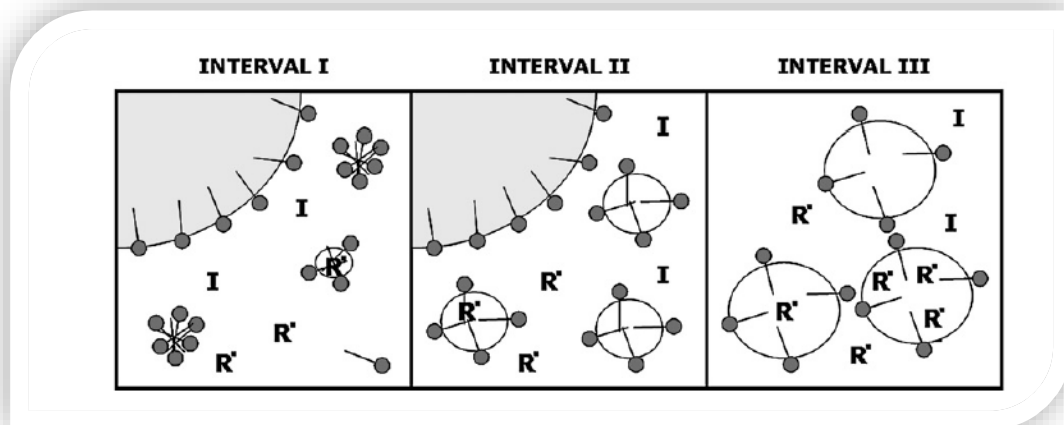
Kinetika emulzijske polimerizacije

Pitanja koja se postavljaju uz rješavanje problematike mehanizama i kinetike polimerizacije emulzija, uključuje razumijevanje procesa zbog čega se čestice lateksa formiraju i rastu, što uključuje rast veličine čestice odnosno broj čestica i raspodjelu veličine čestica, razvoj i raspodjelu molekulskih masa, razvoj i raspodjelu molekulskih masa po stupnjevima razvoja tijekom polimerizacije, te kako na njih utječu osnovni parametri polimerizacije kao što su tip, koncentracija, brzina i način dodavanja monomera, tip i koncentracija inicijatora, te temperatura¹. Shematski prikaz kinetičkih procesa koji se odvijaju u tipičnoj reakciji emulzijske polimerizacije prikazan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz kinetičkih procesa koji se odvijaju u tipičnoj reakciji emulzijske polimerizacije

Sposobnost istodobnog povećanja brzine polimerizacije i molekulske mase polimera odgovara činjenici da je broj polimerizacijskih mjesta unutar nekoliko redova veličine broja radikala koji su generirani u širokom rasponu temperatura i koncentracije inicijatora. To je ključna značajka emulzijske polimerizacije koja je razlikuje od ostalih procesa polimerizacije, odnosno od procesa u masi, otopini ili suspenziji¹. Na slici 4. prikazana su tri intervala tipične reakcije polimerizacije koja prikazuju molekule emulgatora, monomerne čestice, micela, radikale (R), inicijator (I) te čestice lateksa stabilizirane emulgatorom.



Slika 4. Tri intervala tipične reakcije polimerizacije koja prikazuju molekule emulgatora, monomerne čestice, micle, radikale (R), inicijator (I) te čestice lateksa stabilizirane emulgatorom⁵

Brzina polimerizacije

U prethodno navedenim procesima svaki pokušaj povećanja brzine dovodi do smanjenja molekulske mase. U nastavku je naveden izraz za trenutačnu brzinu polimerizacije¹:

$$R_p = k_p [M] \bar{n} N / N_A \quad (10)$$

$$x_n = k_p [M] \bar{n} N / R_i \quad (11)$$

gdje je k_p koeficijent propagacije, $[M]$ koncentracija monomera u česticama, \bar{n} prosječan broj radikala u česticama, N broj čestice lateksa po jedinici volumena, R brzina stvaranja radikala (ili ukupne stope apsorpcije radikala), N_A Avogadrova konstanta¹.

Za polimerizaciju u masi, otopini ili suspenziji:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (12)$$

$$x_n = k_p [M] \left(\frac{2}{R_i k_t} \right)^{1/2} \quad (13)$$

u kojoj je k_t koeficijent brzine terminacije. Jednadžbe (10) i (11) pokazuju da se i brzina polimerizacije i molekulska masa mogu istodobno povećavati u emulzijskoj polimerizaciji povećanjem broja polimernih čestica, N , pri stalnoj brzini inicijacije. Ovo se obično postiže povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari. Brzina polimerizacije se također može

povećati povećanjem brzine inicijacije mase, otopini ili suspenziji; međutim, to dovodi do smanjenja molekulske mase kao što je prikazano jednadžbom (13).

Druga važna značajka emulzijske polimerizacije je prosječni broj radikala po čestici, \bar{n} kao što je vidljivo u jednadžbama (12) i (13), a ključni je parametar pri određivanju brzine polimerizacije i profila molekulskih masa tijekom polimerizacije. Prosječan broj radikala po čestici nije konstantan tijekom cijelog procesa polimerizacije, a njegovu vrijednost određuju gore navedeni čimbenici, što zauzvrat utječe na veliki stupanj topljivosti monomera u vodi¹.

Broj čestica, N

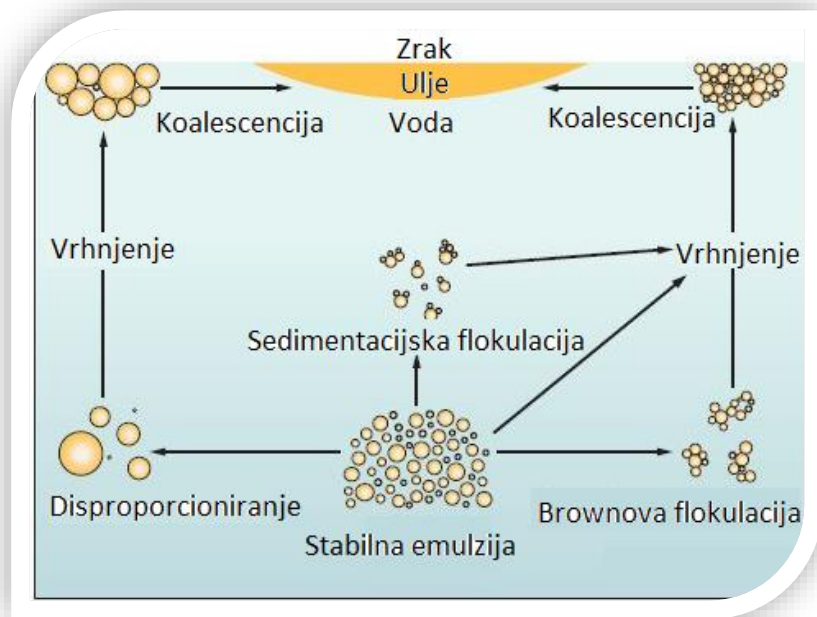
U Smith-Ewartovoj teoriji, glavna mjesta nukleacije su micle emulgatora, a broj čestica dan je sljedećim izrazom¹:

$$N = k \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{0,4} (a_s S)^{0,6} \quad (14)$$

gdje je ρ brzina stvaranja radikala, μ je brzina rasta volumena čestica, a_s je područje okupirano površinski aktivnim tvarima, a S je ukupna količina površinski aktivne tvari u micelama.

2.1.1. Stabilnost emulzija

S obzirom da su emulzije termodinamički nestabilni sustavi, vrlo je važno razumijevanje procesa formulacije emulzija ili procesa polimerizacije, a također i odgovarajuće instrumentacije za potpuno karakteriziranje i praćenje stabilnosti emulzijskog sustava. Postoje četiri različita mehanizma koji opisuju nestabilnost emulzija s četiri različita mehanizma, a to su: Brownova flokulacija, "vrhjenje", flokulacija sedimentacijom i disproporcioniranje, a prikazani su na slici 5. Prva tri mehanizma su primarne metode pomoću kojih se emulzije destabiliziraju, ali sva četiri procesa mogu se pojaviti istovremeno i bilo kojim redoslijedom⁸.



Slika 5. Shematski prikaz mehanizama destabilizacije emulzije⁸

Procesi "vrhnjenja", flokulacije i koalescencije mogu se dobro prikazati emulzijama ograničene stabilnosti i centrifugiranjem pri malim brzinama ili različitim vremenskim razdobljima. U početku, za ulja s gustoćom manjom od vode opaža se nastajanje „vrhnja“. Nakon toga veće kapljice se počinju uzdizati i koncentrirati te se pojavljuju se na vrhu. Konačno, kapi zajedno formiraju zaseban sloj ulja na vrhu⁸.

→ "Vrhnenje"

"Vrhnenje" dobiva svoje ime po jednom od najpoznatijih postupaka de-emulzifikacije. "Vrhnenje" nije pravi postupak razdvajanja faza već postupak razdvajanja emulzije u dvije emulzije, od kojih je jedna („vrhnje“) bogatija disperznom fazom⁸. Takve emulzije se ne smatraju nestabilne i kapljice se mogu redispergirati.

→ Flokulacija

Flokulacija se općenito definira kao agregacija kapljica u svrhu dobivanja 3D klastera bez pojave mehanizma koalescencije. Važno je da sve kapljice održavaju svoj vlastiti integritet i ostaju kao potpuno odvojene cjeline. Do takvog ishoda dolazi onda kada postoje slabe privlačne sile između kapljica. Mehanizam flokulacije se može podijeliti u dvije opće kategorije: one koje proizlaze iz agregacije sedimentacijom i od Brownovog gibanja

agregiranih kapljica. U polidisperznim ("realnim") emulzijama, pri različitim brzinama kapljice su različite veličine, a to dovodi do sklonosti da se veće kapljice brže kreću i sudaraju s potencijalnim zamkama i time otežavaju manjima kapljicama da prolaze. U agregaciji sedimentacijom pretpostavlja se da su svi putevi sedimentacije vertikalno linearni; Brownova agregacija je rezultat slučajnog Brownovog kretanja kapljica. Oba procesa nastaju istodobno u tipičnoj emulziji i ne mogu se odvojiti⁸.

→ Disproporcioniranje

Proces koji je često poznat kao Ostwaldovo zrenje, a ovisi o difuziji molekula disperzne faze, od manjih do većih kapljica kroz kontinuiranu fazu. Tlak dispergiranog materijala je veći za manje kapljice. Taj diferencijalni tlak između malih i velikih kapljica predstavlja pokretačku silu difuzije, no brzina difuzije ovisi o topljivosti dispergirane faze u kontinuiranoj fazi⁸.

→ Koalescencija

Odnosi se na postupak stanjivanja i raskidanja tekućeg filma između kapljica koje su nastale kao rezultat spajanja dviju ili više kapljica u jednu veću kapljicu. Odnosno, to je postupak kojim se emulzije potpuno odvajaju, tj. odvajanje sustava na uljnu i vodenu fazu, a njen uzrok stvaranja je tendencija kapljica da se smanji površina i poveća volumen. Kapljice su povezane snažnim Van der Waalsovima silama koje sprječavaju njihovo odvajanje⁸.

2.2. Nanokompozitni materijali

Nanokompoziti su kompoziti u kojima najmanje jedna faza pokazuje dimenzije u nanometarskom rasponu ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), odnosno to su materijali u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta tj. punilo diskontinuirana faza. Oni su materijali 21. stoljeća u pogledu posjedovanja jedinstvene konstrukcije i kombinacije svojstava koja se ne nalaze u konvencionalnim kompozitima⁹. Polimeri koji sadrže anorganske čestice nano veličina kao što su SiO_2 , TiO_2 te različite vrste glina, pokazuju poboljšana toplinska, mehanička, optička i druga svojstva uslijed kombiniranog djelovanja svojstava organskih polimera i anorganskih čestica. Interakcije između nanočestica i polimerne matrice kontroliraju svojstva nanokompozita, stoga se može zaključiti kako su neka svojstva poput geometrije i orijentacije nanočestica, vrste funkcionalnih skupina na površini

nanočestica te molekulske masa polimernog lanca vrlo važna. Samo male promjene u strukturi nanočestica te svojstvima polimernog materijala, mogu mijenjati mikrostrukturu nanokompozita, a time i njihova konačna svojstva¹⁰. Na području nanokompozita postoje raznovrsne teme, uključujući kompozitna ojačanja, barijerna svojstva, otpornost na gorenje, elektrooptička svojstva, kozmetičke primjene, baktericidna svojstva, itd. Fazno separirane polimerne mješavine često postižu nanodimenzije; morfologija blok kopolimerske domene obično je na razini nanočestica; asimetrične membrane često imaju nanočestičnu strukturu, a također su i miniemulzijske čestice veličine ispod 100 nm⁹. Područje nanotehnologije jedno je od najpopularnijih područja za današnja istraživanja i razvoj u gotovo svim tehničkim disciplinama, uključujući znanost i tehnologiju o polimerima. To bi uključivalo mikroelektroniku (koja se sada može nazvati nanoelektronikom) s obzirom da je mjerilo kritične dimenzije za suvremene uređaje sada ispod 100 nm. Ostala područja uključuju biomaterijale na bazi polimera, terapijske sustave s nanočesticama, miniemulzijske čestice, elektroispređena vlakna, litografiju otiska, polimerne mješavine i nanokompoziti⁹.

2.2.1. Svojstva nanokompozitnih materijala

Kao što je već prethodno spomenuto dodatak nanopunila u polimernu matricu može postići znatno poboljšanje više različitih svojstava. Vrlo je važna dobra raspodijeljenost i dispergiranoost nanopunila s obzirom da ima glavni utjecaj na poboljšanje mehaničkih svojstava materijala³. Osim poboljšanja mehaničkih svojstava, dodatak nanopunila može poboljšati i reološka svojstva, adhezijska svojstva, toplinska svojstva, električna, optička i mnoga druga.

2.2.1.1. Reološka svojstva nanokompozita

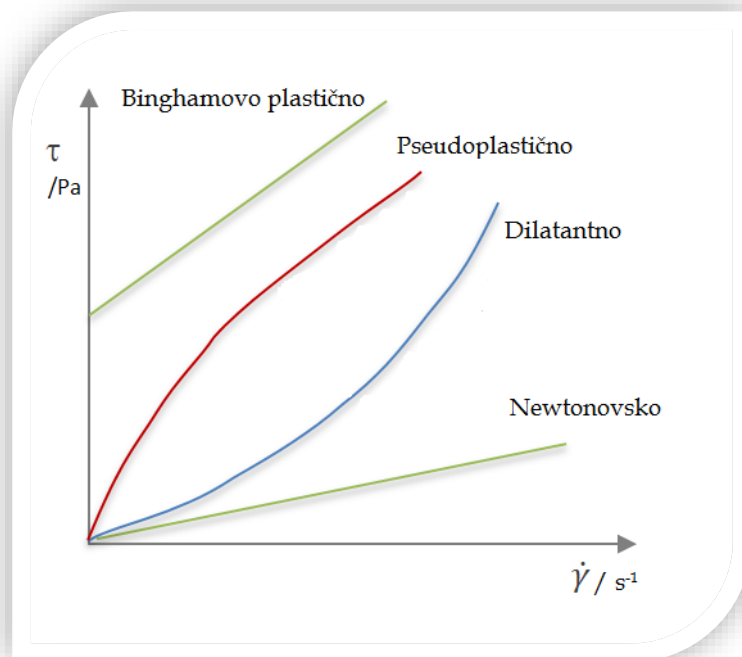
Kao što su Einstein i Batchelor predvidjeli, dodavanje čestica s volumnom frakcijom φ u tekućinu s viskozitetom η_s uzrokuje povećanje viskoznosti η ,

$$\eta = \eta_s + 2,5 \varphi + 6,2 \varphi^2 \quad (15)$$

Ovaj izraz također vrijedi i za polimerne taline i otopine, s obzirom da dodatak punila povećava viskoznost taline, što može dovesti do ograničavanja procesa¹¹. Za mnoge procese potrebno je definirati određene procesne parametre, odnosno potrebno je poznavati reološka svojstva odgovarajućih materijala, tj. njihovo ponašanje (deformacija ili tečenje) pod

utjecajem napreznja. Pod pojmom deformacija podrazumijeva se svaka promjena oblika ili dimenzija nekog tijela pod utjecajem određene sile. Pojam tečenja označava kontinuiranu promjenu deformacije u ovisnosti o vremenu¹¹.

Reologija se definira kao znanstvena disciplina koja se bavi deformacijama i tečenjem krutih i tekućih materijala. Osnovna reološka svojstva su elastičnost i plastičnost (za krute materijale) i viskoznost (za tekuće materijale). Viskoznost se najjednostavnije može definirati kao unutrašnje trenje koje djeluje unutar fluida tj. kao otpor tečenju¹². Na slici 6. prikazane su četiri vrste ponašanja materijala: Binghamovo plastično ponašanje, pseudoplastično, dilatantno i Newtonsko.



Slika 6. Prikaz Newtonskog i ne-Newtonskog ponašanja kapljevina u reološkom dijagramu

Newtonske tekućine pokazuju linearan odnosom između smičnog napreznja i brzine smicanja¹⁵. Taj je odnos sada poznat kao Newtonov zakon viskoznosti, gdje je konstanta proporcionalnosti η (Pas) – viskoznost tekućine¹³:

$$\tau = \eta \times \gamma \quad (16)$$

gdje je τ smično napreznje (Pa), a γ (s^{-1}) brzina smicanja odnosno gradijent brzine između dvije plohe.

Materijal se definira kao idealno elastičan kada se deformacija pojavi trenutačno s djelovanjem sile, a nestaje nakon prestanka djelovanja sile. Plastično ponašanje pokazuju

materijali koji podliježu trajnoj deformaciji nakon postizanja određenog praga naprezanja. Viskoelastični sustavi karakteriziraju pojedine koloidne sustave koji pod određenim uvjetima pokazuju svojstva i tekućih i krutih materijala, ali u različitom omjeru. Različiti čimbenici utječu na stanje određenog reološkog sustava: kemijski sastav, temperatura, pH, brzina smicanja, vrijeme smicanja, uvjeti i način pripreve, uvjeti skladištenja materijala, primijenjene metode, udio suhe tvari i mnogi drugi¹².

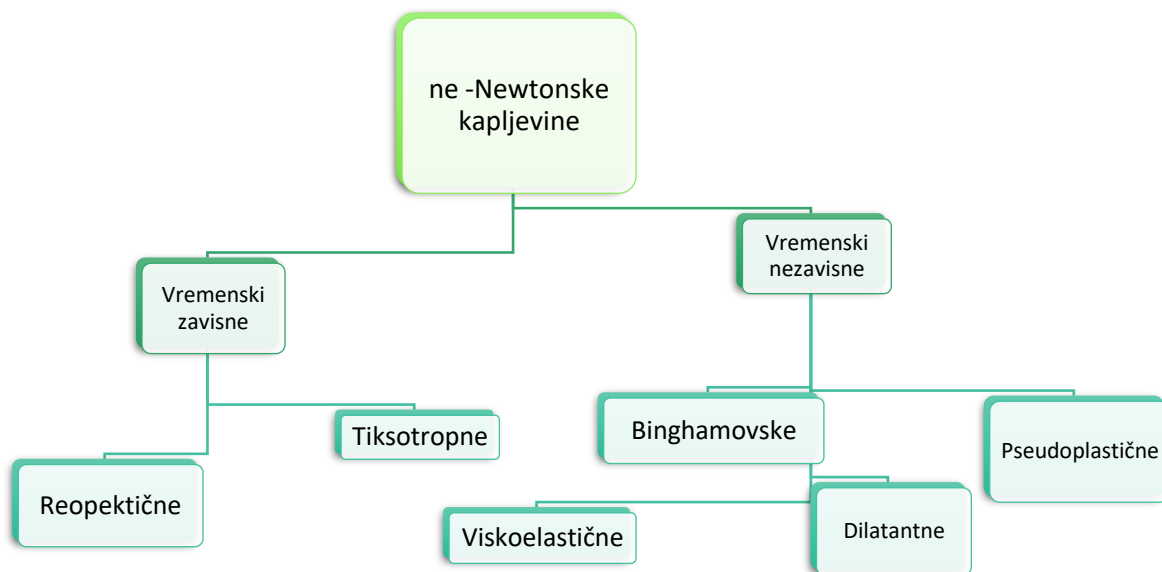
Većina tekućina pokazuje ne-Newtonsko ponašanje, što znači da njihova viskoznost ovisi o brzini smicanja ili prethodnim deformacijama. Ovakva vrsta tekućina pokazuje nelinearno ponašanje između brzine naprezanja i brzine smicanja, imaju područje stresa, ili viskoznosti koja ovisi o vremenu ili prethodnim deformacijama (može i oboje). Ne-Newtonsko ponašanje tekućina može biti uzrokovano s nekoliko čimbenika, od kojih su svi povezani sa strukturnom reorganizacijom molekula fluida zbog protoka¹³.

Svojstva ne-Newtonskih tekućina mogu se svrstati u dvije skupine, ovisno o tome mijenjaju li se svojstva s vremenom ili ne kao što je vidljivo na slici 7. Za ne-Newtonske sustave gdje reološko ponašanje ne ovisi o vremenu, ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini opisuje se Ostwald-de Waeleovim modelom¹²:

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (17)$$

gdje je k , koeficijent konzistencije, n , indeks tečenja, a $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) brzina smicanja.

Sustavi čija svojstva ne ovise o vremenu smicanja, odnosno ovise samo o lokalnom smičnom naprežanju su pseudoplastični sustavi, dilatantni, binghamski plastični sustavi te viskoelastični sustavi. Kod pseudoplastičnih sustava smično naprežanje mnogo brže raste pri nižim brzinama smicanja nego pri višim, a taj odnos se obično opisuje izrazom koji se naziva i Oswald-Reinerov zakon potencije ($n < 1$). Kod dilatantnih sustava pri povećanju brzine smicanja naglo raste smično naprežanje, odnosno viskoznost, tako da je otpor sustava mnogo veći pri većim brzinama nego pri manjim, a opisuju se istim izrazom kao i pseudoplastični, s time da vrijedi da je $n > 1$. Iz navedenih primjera možemo zaključiti kako se vrijednost indeksa tečenja, n , može pripisati određenom fluidu, pa vrijedi: za Newtonske fluide $n = 1$, za pseudoplastične $n < 1$, a za dilatantne $n > 1$ ¹².



Slika 7. Shematski prikaz ne-Newtonskih kapljevine

Za Binghamovske plastične sustave svojstveno je da kretanje (tečenje) počinje tek kada je postignut određeni prag naprezanja τ_0 . Ukoliko materijal nakon postizanja praga naprezanja pokazuje pseudoplastično ili dilatantno ponašanje, tada se naziva kvaziplastičan ili fluid mješovitog tipa¹².

Kod sustava čija svojstva ovise o vremenu smicanja, naprezanje ne ovisi samo o brzini smicanje nego i o vremenu, a ovdje spadaju tiksotropni i reopeksni sustavi. Tiksotropni su sustavi kod kojih unutarnji otpor ovisio primijenjenom naprezanju, trajanju naprezanja i prethodnim deformacijama, pri čemu dolazi do narušavanja strukture, a viskoznost se smanjuje s trajanjem naprezanja. Kada prestane djelovanje naprezanja, dolazi do ponovnog uspostavljanja početne strukture i porasta viskoznosti. Reopeksni sustavi pokazuju suprotno ponašanje od tiksotropnih, tj. s vremenom naprezanja povećava se konzistencija. Ova pojava naziva se antitiksotropija: djelovanjem smicanja dolazi do porasta viskoznosti konzistencije, a pri mirovanju dolazi do pada. Reometrija je praktična metoda mjerenja viskoznosti i protoka komercijalnih i industrijskih materijala. U praksi se najčešće susrećemo s dva osnovna tipa viskozimetra: kapilarni i rotacijski¹². Rotacijski reometri koriste niz geometrijskih oblika, uključujući alate s lopaticama, konus, ploče i koncentrične cilindre (hrapav, zupčani, urezani ili utoreni), a posebno su korisni u mjerenju tekućina i mekih krutina koje se sastoje od više materijala¹⁴.

2.2.1.2. Adhezijska svojstva nanokompozita

Za polimerne nanokompozite najvažniji čimbenici u formiranju njihove strukture i svojstava su agregacija početnih nanočestica i adhezija između polimerne matrice i nanopunila¹⁵. Razmatranja površinske energije obično se smatraju temeljnim znanjem za razumijevanje adhezije. Preduvjet adhezije je kontakt između faze 1 i faze 2 koje tvore vezu. Uobičajeno se adheziv primjenjuje kao tekućina, a njegov kontaktni kut, θ , s krutinom je povezan površinskim energijama prema Youngovoj jednadžbi:

$$\gamma_{lv} = \gamma_{12} + \gamma_{2v} \cos \theta \quad (18)$$

gdje se v (*vapour*) odnosi na paru u ravnoteži s krutom (1) i tekućom fazom (2)¹⁶.

Na osnovi adsorpcijske teorije adhezije, adhezijski parametri na međupovršini između čestica punila (f) i matrice (m) su: rad adhezije, energija međupovršine te koeficijent razlijevanja.

Za optimalnu odnosno efektivnu adheziju potrebno je da rad adhezije bude maksimalan odnosno optimalan, energija međupovršine minimalna (~ 0), a koeficijent razlijevanja pozitivan.

Površinska energija krutih uzoraka, tj. punila i polimernih matrica, kao i njihove polarne i disperzijske komponente izračunavaju se prema jednadžbi¹⁷:

$$\gamma_1(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad (19),$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (20)$$

gdje je θ iz prve jednadžbe kontaktni kut testne kapljevine na krutoj površini, s, punila ili polimera, a γ je slobodna površinska energija; γ_d i γ_p , predstavljaju disperzne i polarne komponente površinske energije. Promjena energije (po jedinici površine) kada se tekućina 2 razlije preko površine krute tvari 1, naziva se koeficijent razlijevanja, S, i također se odnosi na energiju površine¹⁷:

$$S_{f/m} = \gamma_f - \gamma_m - \gamma_{f/m} \quad (21)$$

gdje f označava punilo (*filler*), a m matricu (*matrix*).

Rad adhezije definira se kao :

$$W_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - \gamma_{fm} \quad (22)$$

Međupovršina je ključno mjesto u kompozitu te utječe na morfologiju, mehanička svojstva te mehanizme popuštanja kompozitnog sustava¹⁷.

2.2.1.3. Toplinska svojstva nanokompozita

Toplinska analiza odnosi se na bilo koju tehniku za proučavanje materijala koja uključuje toplinsku kontrolu. Mjerenja se obično vrše s povećanjem temperature, ali moguća su i izotermna mjerenja ili mjerenja pri nižim temperaturama¹⁸. Toplinska svojstva nanokompozita mogu se mjeriti primjenom nekoliko metoda, a to su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), termomehanička analiza (TMA) i dielektrična toplinska analiza (DETA)¹⁹. S obzirom na stupanj uredenosti, polimere možemo podijeliti prema amorfnoj i kristalnoj strukturi. U amorfnom području polimera, pri nižoj temperaturi, molekule polimera nalaze se u zamrznutom stanju, gdje molekule mogu lagano vibrirati, ali se ne mogu značajno pomicati. Ovo se stanje naziva staklasto stanje. U ovom stanju, polimer je lomljiv, tvrd i krut analogno staklu. Potrebno je naglasiti kako do prijelaza u staklasto stanje dolazi samo u amorfnom području, a kristalno područje ostaje nepromijenjeno tijekom prijelaza u semikristalnom polimeru. Temperatura pri kojoj staklasta tvar prelazi u viskoelastičnu tvar naziva se temperatura staklastog prijelaza, T_g . Temperatura staklastog prijelaza ovisi o pokretljivosti i fleksibilnosti polimernih lanaca. Ako je pokretljivost lanaca na neki način ograničena, tada je staklasto stanje mnogo stabilnije te je pokretljivost polimernih lanaca na nižoj temperaturi onemogućena zbog potrebe za većom količinom energije kako bi se lanci oslobodili te se iz tog razloga u ovom slučaju temperatura staklastog prijelaza povećava²⁰. Vrijednost temperature staklastog prijelaza ovisi o nekoliko faktora: kemijskom sastavu polimera, molekulskoj masi, metodi mjerenja te brzini zagrijavanja ili hlađenja. Kada se polimer grije, polimerni lanci mogu se isprepletati jedan oko drugoga, a polimer postaje mekan i fleksibilan sličan gumama. Ovo se stanje naziva viskoelastično stanje. Semikristalasti polimeri pokazuju prijelaze koji odgovaraju kristalnim i amorfim područjima. Posjeduju temperaturu taljenja, tj. talište (T_m) kod koje se uređena kristalna faza pretvara u neuređenu fazu. Amorfni polimeri ne posjeduju točku taljenja, ali zato svi polimeri posjeduju temperaturu staklastog prijelaza. Točka taljenja polimera, T_m , se povećava ako su u polimernom lancu prisutne dvostruke veze, aromatske skupine, velike bočne skupine, jer ograničavaju fleksibilnost lanca, a samim time utječe i na staklište²⁰.

Kristalnost polimera se obično inducira hlađenjem taline ili razrijeđene otopine ispod njezine točke taljenja. Veličina i struktura kristala te stupanj kristalnosti polimera ovise o vrsti i strukturi polimera, ali i o uvjetima rasta kristala. Uska raspodjela molekulskih masa, linearni polimerni lanci i velika molekulska masa povećavaju kristalnost polimera, a na kristalnost polimera također utječu temperatura kristalizacije i brzina hlađenja²¹.

Toplinska stabilnost polimera je rezultat procesa razgradnje koji se zbivaju u materijalu pri djelovanju povišene temperature. Postojanost polimera najčešće se ispituje termogravimetrijskom analizom (TGA). Najveći doprinos povećanju toplinske stabilnosti ostvaruje se dodatkom slojevitih nanopunila. Dosadašnja istraživanja pokazala su kako dodatak punila utječe pozitivno na povećanje toplinske stabilnosti, a objašnjava se time kako slojevi nanopunila djeluju kao izolatori i sprječavaju prolaz hlapljivih komponenti koje nastaju razgradnjom polimera. Čimbenici koji utječu na toplinsku stabilnost polimera su: udio nanopunila, vrsta organskog modifikatora punila, prisutnost kisika tijekom razgradnje, te vrsta kompatibilizatora³.

2.3. Nanopunila

Kao što je već prethodno spomenuto nanokompoziti su višefazni čvrsti materijali gdje jedna od faza ima jednu, dvije ili tri dimenzije manje od 100 nm. Stoga se nanopunila mogu podijeliti na (slika 8.):

- Jednodimenzijaska nanopunila: u obliku ploča, laminata i/ili jezgra/ljuska;
- Dvodimenzijaska nanopunila: nanocjevčice i nanovlakna (promjer manji od 0,1 μm);
- Trodimenzijaska nanopunila: istoosne nanočestice kao što su silicijeve kuglice²²



Slika 8. Vrste nanopunila: 1) pločasto punilo, 2) nanovlakno, 3) nanočestica

Nanopunila se uvode u polimer pri udjelima od 1% do 10% (u masi). Oni se ugrađuju kao klasična punila i aditivi, a mogu i kao klasična vlakna za ojačavanje, kao što su staklena, ugljična ili aramidna vlakna. Nanopunila mogu znatno poboljšati ili prilagoditi različita svojstva materijala u koja su ugrađeni, kao što su optička, električna, mehanička, toplinska svojstva, otpornost na gorenje itd. Na svojstva kompozitnih materijala može se značajno utjecati različitim omjerima mješavina matrice i nanopunila. Različite vrste punila (sintetske ili prirodne) korištene su u ranim počecima proizvodnje kompozitnih materijala, a osnovni cilj im je bio sniženje cijene samog materijala ili gotovog proizvoda te u konačnici poboljšanje svojstava polimernih materijala²². U tablici 1. prikazana su najčešće korištena punila.

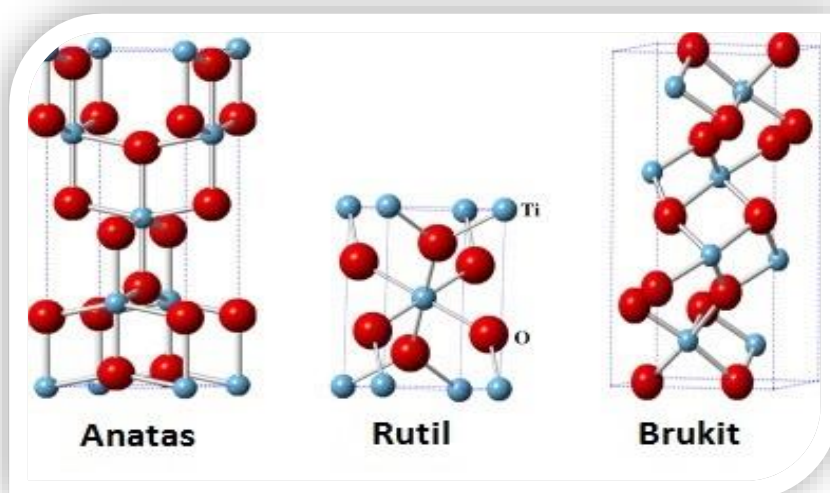
Tablica 1. Najčešće korištena punila²³

Grupa spojeva	Primjer
Anorganski oksidi	Staklo, MgO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Hidroksidi	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
Soli	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄
Silikati	Talk, kaolin, montmorilonit, nanogline
Metali	Čelik, bor
Organske tvari	Ugljična vlakna, grafitna vlakna, ugljikove nanocjevčice
Prirodni polimeri	Celulozna vlakna, vuna, škrob
Sintetski polimeri	Poliamid, poliester, aramidi

2.3.1. Titanijev dioksid, (TiO₂)

Titanijev dioksid (TiO₂) je bijela, čvrsta, anorganska tvar (punilo) koja je toplinski stabilna, nezapaljiva, slabo topljiva te se uobičajeno smatra inertnom. Prirodno nastaje u nekoliko vrsta stijena i mineralnih pijeskova. Koristi se dugi niz godina u velikom rasponu industrijskih i potrošačkih proizvoda, uključujući: boje, premaze, ljepila, papir i karton, plastiku i gumu, tiskarske tinte, obložene tkanine i tekstil, katalizatore, keramiku, podne obloge, krovne materijale, kozmetičke i farmaceutske proizvode, sredstva za obradu vode, bojila za hranu i automobile, itd²⁴.

Svojstva materijala s TiO₂ nanočesticama su funkcija kristalne strukture, veličine nanočestica i morfologije, te stoga i znatno ovise o metodi kojom je materijal sintetiziran. TiO₂ postoji u tri oblika koje je moguće pronaći i u prirodi, a to su: rutil (tetragonska struktura), brukit (romboedarska struktura), te anatas (tetragonska struktura)²⁴ koji su prikazani na slici 9. Iako anatas i rutil imaju istu kemijsku formulu, razlikuju se u kristalnoj strukturi. Rutil se uobičajeno upotrebljava u polimerima kao bijeli pigment, kao čestice veličine od 200 do 300 nm. Najpoznatije svojstvo koje karakterizira rutil je njegova otpornost na UV zračenje. Anatas se obično koristi kao sferične čestice s promjerom oko 20 nm, te takva nanočestica ima fotokatalitička svojstva. Brukit je najmanje proučavan kao TiO₂ fotokatalizator zbog poteškoća koje se obično susreću kako bi se dobio kao čista faza, odnosno zbog svoje nestabilnosti²⁵.



Slika 9. Strukture TiO₂ polimorfa

Titanijev dioksid kao pigment, proizveden je u svrhu optimiziranja raspršenja vidljive svjetlosti i time neprozirnosti. Apsorbira UV svjetlo te minimizira degradaciju sustava (prigušivanje, blijedenje i pucanje). Površinska obrada može znatno poboljšati ova svojstva. Takva primjena zahtijeva primarnu veličinu čestica od približno polovine valne duljine svjetlosti koja se raspršuje, odnosno pola od 400 do 700 nm za vidljivu svjetlost. TiO₂ kao pigment proizveden je kako bi se povećao broj primarnih čestica u ovoj veličini (otprilike 200 - 350 nm). Međutim, uvijek će postojati raspodjela primarnih veličina čestica oko prosječne vrijednosti te je vjerojatno da je mali udio primarnih čestica manji od 100 nm. U praksi, sve te čestice imaju tendenciju aglomeracije u veličinu mikrona (μm)²⁵.

Zbog manje veličine primarnih čestica (<100 nm) i veće površine, TiO₂ kao nanomaterijal omogućava proizvodnju različitih katalizatora poboljšane aktivnosti. Netretirani TiO₂ može se koristiti za razgradnju zagađivača okoliša fotokatalizom te se koristi za "DeNOx" katalizator u sustavima ispušnih plinova u automobilima, kamionima i elektranama, čime se smanjuje njihov utjecaj na okoliš²⁵.

Kada se koristi u sustavu boja ili premaza, osigurava dugovječnost boje i kontinuiranu zaštitu površine. Pri vanjskoj upotrebi, TiO₂ osigurava refleksiju svjetlosti te time značajno pridonosi uštedi energije potrebnoj za hlađenje, posebice u tropskim i toplim krajevima.

Ultrafini TiO₂ izgleda prozirno, ali još uvijek osigurava apsorpciju UV svjetlosti. Površinski tretmani omogućuju disperziju u različitim medijima i učinkovitu apsorpciju UV zračenja (npr. u primjenama kao što su kreme za sunčanje i stabilizacija svjetla za premaze od drva)²⁵.

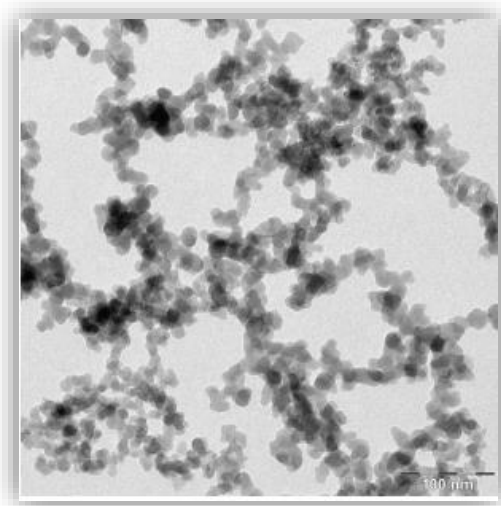
2.3.2. Silicijev dioksid, (SiO₂) - Pirogena silika

Silicijev dioksid je amorfna tvar koja se proizvodi sintetskim postupcima, odnosno: toplinskim postupkom, dajući pritom pirogeni/prraškastu siliku te mokrim postupkom dajući hidratiziranu koloidnu siliku, istaloženu siliku i silika gel. Pirogena silika se dobiva u bezvodnom stanju dok su produkti mokrog procesa dobiveni kao hidrati ili sadrže površinski adsorbiranu vodu²⁶.

U početnom procesu stvaranja čestica, osnovne čestice dimenzija manjih od 100 nm formirane su nukleacijom, koagulacijom i koalescencijom. Ove primarne čestice se kovalentno vežu kako bi oblikovale nedjeljive jedinice, odnosno agregate koji nemaju fizičke granice. Agregati imaju vanjske dimenzije uobičajeno iznad 100 nm (pirogeni, istaloženi, gel). Agregati se kombiniraju kako bi stvorili aglomerate mikrometarskih veličina, pomoću

privlačnih Van der Waalsovih sila i vodikovih veza. Pirogena silika na tržište dolazi u praškastom obliku, dok čestice koloidne silike dolaze obično u vodenoj fazi²⁷.

Pirogena silika ili sintetski amorfni silicijev dioksid je izuzetno mala čestica s velikom specifičnom površinom, visokom čistoćom i tendencijom za stvaranje lanaca u procesu kemijske proizvodnje. Čestice se stvaraju injektiranjem klorosilana, kao što je silicijev tetraklorid, u plamen vodika ili zraka. Kao produkti te reakcije nastaju pirogena silika (slika 10.) i klorovodik²⁸.



Slika 10. TEM snimka pirogene silike²⁷

Pirogena silika se komercijalno koristi u širokom rasponu primjena kako bi se poboljšala viskoznost mnogih tekućina²⁹, u bojama, premazima, tiskarskim tintama, ljepilima, kozmetici, hrani, pićima i nezasićenim poliesterskim smolama, a također se može koristiti kao punilo za elastomere. Koristi se kao univerzalno sredstvo za zgušnjavanje, zgušnjivač u mliječnim proizvodima i sredstvo protiv starenja u praškastoj hrani. Poput silika gela, služi kao sredstvo za sušenje. Koristi se u kozmetici zbog svojih difuznih svojstava te kao lagana abrazivna sredstva u proizvodima poput paste za zube³⁰.

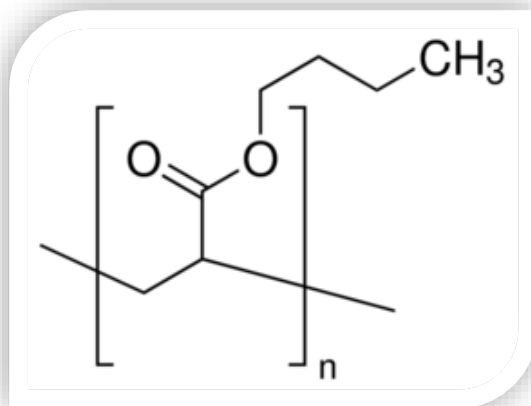
2.4. Poli (BA-*co*-MMA) kopolimeri

Akrilna kiselina i esteri su monomeri koji se koriste kao građevne jedinice za tisuće polimernih materijala. Oni su zapaljive, reaktivne, hlapive tekućine zasnovane na alfa-, beta-nezasićenoj karboksilnoj strukturi. Dodavanje različitih postotaka akrilatnih monomera omogućuje raznovrsnu primjenu za dobivanje materijala od lateksa te otopine kopolimera,

kopolimerne plastike i polimerne sustave koji se mogu međusobno umreživati. Njihova karakteristična svojstva pružaju različite stupnjeve prijanjanja, trajnosti, čvrstoće i temperature staklastog prijelaza, te zbog toga imaju široku primjenu. Glavni materijali na tržištu akrilatnih estera su površinski premazi, tekstili, ljepila i plastika. Poliakrilatna kiselina ili kopolimeri poliakrilatne kiseline nalaze primjene u superapsorbirajućim sredstvima, deterdžentima, disperzantima, flokulantima i sredstvima za zgušnjavanje⁴.

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

PBA je makromolekula koja se dobiva polimerizacijom butil - akrilata. Butil akrilat je bistra bezbojna tekućina s karakterističnim voćnim mirisom. Može se lako miješati s većinom organskih otapala. Vrlo brzo i lako se polimerizira i prikazuje širok raspon svojstava ovisnih o odabiru monomera i reakcijskim uvjetima. Butil akrilat se koristi za proizvodnju homopolimera i kopolimera kao što su akrilna kiselina i njezine soli, esteri, amidi, metakrilati, akrilonitril, maleati, vinilacetat, vinil klorid, viniliden klorid, stiren, butadien i nezasićeni poliesteri. Kada se koriste kao sirovine za lateks i boje, akrilni polimeri imaju dobru otpornost na vodu, nisku temperaturu fleksibilnosti te izvrsnu otpornost na vremenske uvjete i sunčevu svjetlost³¹.

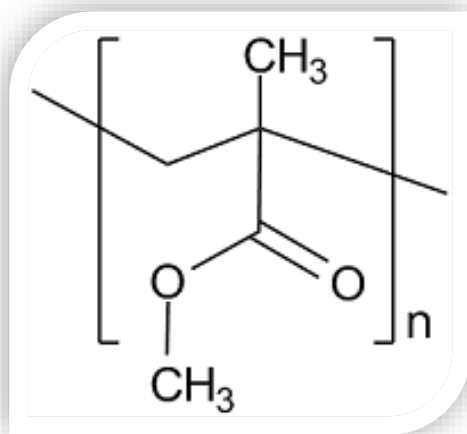


Slika 11. Strukturna formula poli(butil-akrilata)³²

Poli(butil-akrilat) je elastičan i mekan polimer, ima malu čvrstoću, veliko istezanje, otporan je na lom te transparentan, a njegova strukturna formula je prikazana na slici 11³³.

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

Poli(metil-metakrilat) (PMMA) je makromolekula koja se dobiva emulzijskom ili suspenzijskom polimerizacijom metakrilatne kiseline, a strukturna formula prikazana je na slici 12. Spada u termoplastični polimere s neograničenim primjenama u svakodnevnom životu. PMMA je najrašireniji akrilatni polimer i prodaje se pod nekoliko trgovačkih naziva, uključujući "Plexiglas" i "Acrylite". Visoka transparentnost čini PMMA idealnom zamjenom za staklo, a također je kompatibilan s ljudskim tkivom što ga čini važnim materijalom za transplantacije i protetike, posebno u području oftalmologije zbog svojih transparentnih svojstava. Završna obrada PMMA postiže se injekcijskim prešanjem ili ekstruzijom pri temperaturama u rasponu od 200 – 230 °C³⁴.



Slika 12. Strukturna formula poli(metil-metakrilata)³⁵

Karakteriziraju ga dvije strukture: ataktička struktura, s nasumično izmjenjivim supstituentima duž molekularnog lanca te sindiotaktna struktura, s jednakim izmjeničnim supstituentima duž molekularnog lanca. Sindiotaktna struktura čini PMMA amorfan, a i njegovu krutost, krhkost te visoku temperaturu staklastog prijelaza³⁴.

Degradacija mehaničkih i optičkih svojstava uzrokovanih izloženosti UV zrakama minimalna je korištenjem PMMA iz razloga što apsorbira samo tragove svjetlosti i UV zračenja zbog svoje transparentnosti. Ova mala količina apsorbiranog zračenja nema energiju potrebnu da razbije molekulske veze unutar materijala. Ovo je jedinstveno svojstvo polimera i čini ga posebno prikladnim za dugotrajnu otpornost na vanjske utjecaje. PMMA ima veliku otpornost na grebanje u usporedbi sa sličnim polimerima poput polikarbonata, no njegova

otpornost i dalje se ne može mjeriti sa staklom. Ova karakteristika nije prikladna jer većina PMMA dijelova koristi se zbog svojih optičkih svojstava, ali postoje zaštitni premazi koji se mogu primijeniti za ublažavanje ovog problema. Jedinstvena svojstva, niske cijene i biokompatibilnost PMMA dovele su do tog da je to najvažniji akrilat dostupan do danas. Optička i mehanička svojstva izravno su pod utjecajem mikrostrukture PMMA. Biokompatibilnost PMMA učinila ga je važnim materijalom za implantate. Jedinstvena svojstva i široki raspon primjena osiguravaju da će PMMA i dalje biti izuzetno važan polimer³⁴.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu proveden je postupak emulzijske polimerizacije kopolimera butil akrilata-*co*-metil metakrilata. Dobivena kopolimerna emulzija korištena je za *ex situ* pripremu nanokompozita PAK+SiO₂ te PAK+TiO₂. Cilj rada bio je utvrditi utjecaj nanočestica punila SiO₂ i TiO₂ na svojstva poliakrilatnih kompozita.

3.1. Materijali

Za sintezu poliakrilatnih emulzija kao monomeri korišteni su butil-akrilat i metil-metakrilat u omjeru 1:1.

- Butil-akrilat (BA), C₇H₁₂O₂, proizvođača *Sigma Aldrich*, molekulske mase 128,7 g/mol, gustoće 0,894 g/mL pri 25 °C, vrelišta 145 °C, bezbojna je tekućina netopljiva u vodi (1,4 g/L pri 20 °C), stabiliziran inhibitorom hidrokinon monometil eterom.
- Metil-metakrilat (MMA), C₅H₈O₂, proizvođača *Acros Organics*, molekulske mase 100,12 g/mol, gustoće 0,930 g/mL, vrelišta 100 °C, bezbojna je tekućina male topljivosti u vodi (15,9 g/L pri 20 °C), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom. Navedeni monomeri nisu klasificirani kao kancerogeni spojevi za ljude.
- Inicijator koji je korišten u reakciji je amonijev persulfat (APS). Amonijev persulfat (APS), (NH₄)₂S₂O₈ je u obliku bijelih kristala, molekulske mase 228,18 g/mol, topljiv u vodi, temperature raspada > 80 °C.
- Kao emulgator korišten je anionski emulgator natrijev dodecil sulfat komercijalnog naziva DISPONIL FES 77, proizvođača *BASF* (Njemačka), bezbojna je tekućina gustoće 1,05 g/cm³ pri 20°C te viskoznosti manje od 200 mPas pri 20°C⁴².
- Nanopunilo korišteno u radu je amorfnu pirogena silika - silicijev dioksid (SiO₂), komercijalnog naziva AEROSIL 200, proizvođača *Degussa*; hidrofilan, praškastog oblika, neporozan, specifične površine od 200 m²/g, veličine primarnih čestica 5 do 50 nm, pH od 3,7 do 4,5, gustoće ~50 g/cm³. Primarne čestice su čvrsto agregirane i

aglomerirane, lančaste ili razgranate strukture. Gubitak sušenjem od 2h pri 105 °C je manji od 1,5%, a gubitak žarenjem iznosi od 3,5% do 5,5%³⁷.

- Drugo nanopunilo korišteno u radu je titanijev dioksid (TiO₂), AEROXIDE P25, proizvođača *Evonik Industries*; fini bijeli prah hidrofilnog karaktera koji je posljedica hidroksilnih skupina prisutnih na površini. Sastoji se od agregiranih primarnih čestica veličine nekoliko stotina nanometara te promjera primarnih čestica ~21 nm. Veličina čestica i gustoća od 4 g/cm³ utječu na veličinu specifične površine od ~50 m²/g. Zbog prisutnih agregata i aglomerata nasipna gustoća je oko 130 g/dm³. Maseni omjer anatasa i rutila približno je 80:20³⁸.

3.2. Priprava poliakrilatne emulzije BA-co-MMA emulzijskom polimerizacijom

Postupak emulzijske polimerizacije započinje pripremom predemulzije (PE) (slika 13.) koju čine anionski emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri (butil-akrilat i metilmetakrilat u omjeru 1:1) te inicijator (APS).



Slika 13. Priprema predemulzije uz dokapavanje monomera kroz lijevak

Aparatura za polimerizaciju je prikazana na slici 14. te se sastoji od trogrlog reaktora zapremnine 500 mL, povratnog hladila, miješala, cijevi za uvođenje inertnog plina, uljne kupelji, osjetila temperature te lijevka za dokapavanje. Reaktor se zagrijava pomoću silikonskog ulja koje struji kroz plašt reaktora.

Prije početka reakcije polimerizacije u reaktor se ulije voda i grije 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 reakcije polimerizacije. Dokapavanje predemulzije tj. polimerizacija traje oko 3 sata. Nakon što je dodana sva predemulzija dodaje se još mala količina vodene otopine inicijatora APS-a u reaktor te se emulzija miješa 45 minuta pri temperaturi 80 – 85 °C kako bi sav neizreagirani monomer polimerizirao. Pri završetku, emulzija se ispušta i hladi uz miješanje.



Slika 14. Aparatura za emulzijsku polimerizaciju

3.3. Priprava kompozita BA-co-MMA/ nano-SiO₂ i BA-co-MMA/ nano-TiO₂

Kompoziti BA-co-MMA/nano-SiO₂ (PAK+SiO₂) i BA-co-MMA/nano-TiO₂ (PAK+TiO₂) s 0; 1; 1,5 i 3,0 % nano-punila pripremljeni su *ex situ* postupkom: zamiješavanjem PA kopolimerne emulzije dobivene polimerizacijom s nano-punilom na magnetskoj miješalici ~2 sata (slika 15.).



Slika 15. Zamiješavanje BA-co-MMA/nano-SiO₂ i BA-co-MMA/nano-TiO₂ kompozita

3.4. Priprema filmova

Iz kompozitnih disperzija pomoću izvlakivača izvučeni su filmovi debljine 40 μm na staklenoj podlozi. Kako bi se dobila ujednačena debljina filma za izvlačenje je korišten električni uređaj za izvlačenje filmova, slika 16.a). Filmovi, slika 16.b) su nakon sušenja (24h) skinuti sa staklene podloge i korišteni za daljnju karakterizaciju. Debljina suhog filma iznosila je ~20 μm.



Slika 16. a) Uređaj za izvlačenje filmova b) Filmovi PAK, PAK+TiO₂ i PAK+SiO₂

3.5. Tehnike karakterizacije

Karakterizacija PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ pripremljenih kompozita bila je usmjerena ispitivanje reoloških svojstava emulzija na reometru, određivanje površinskih karakteristika punila i poliakrilatnog filma, te određivanje toplinskih svojstava PAK, PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ filmova.

3.5.1. Reološka svojstva

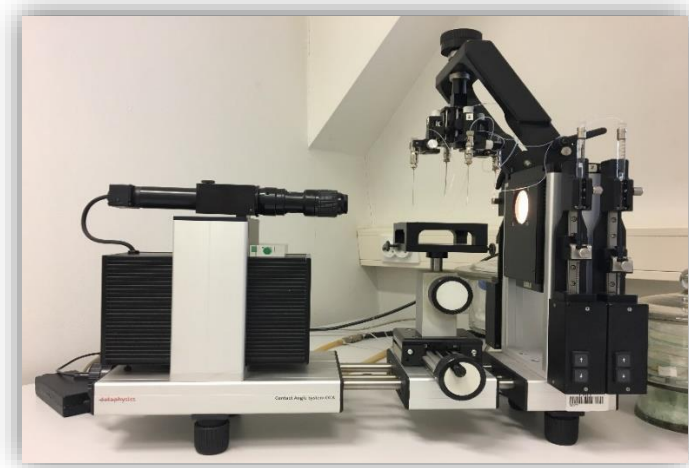
Na uređaju reometru Anton Paar Rheolab QC provedena su reološka ispitivanja kompozitnih disperzija. Rheolab QC je rotacijski reometar vrhunske tehnologije koji se koristi za različita istraživanja i razvoj, slika 17. Reometar omogućava mjerenje smične brzine, smičnog napreznja, određivanje krivulje tečenja i točke popuštanja, te složena reološka ispitivanja. Ove opcije, kombinirane zajedno s velikim brzinama, okretnim momentom i vrlo kratkim vremenom odziva motora, daju mnoge pogodnosti kod primjene. Odlikuje se mogućnostima za osiguravanje fleksibilnog, pouzdanog i jednostavnog rada³⁹. Prije mjerenja viskoznosti, emulzije su homogenizirane na magnetskoj miješalici 10 minuta pri brzini od 200 okretaja u minuti. Ispitivanja su provedena uz konstantno povećanje smične brzine od 0 do 182 s⁻¹, a zatim uz konstantno smanjenje smične brzine od 182 do 0 s⁻¹, pri T=25 °C.



Slika 17. Reometar Anton Paar Rheolab QC

3.5.2. Slobodna površinska energija

Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta na PAK filmovima te pastilama SiO₂ i TiO₂ punila (slika 19.) s testnim kapljevinama vodom (redestilirana voda, $\kappa = 1.33 \mu\text{S}/\text{cm}$), formamidom (p.a. 99.5 %, Fluka) i dijodometanom (p.a. 99 %, Aldrich) na DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH instrumentu, kod 23°C, rel. vl. 60%, slika 18.



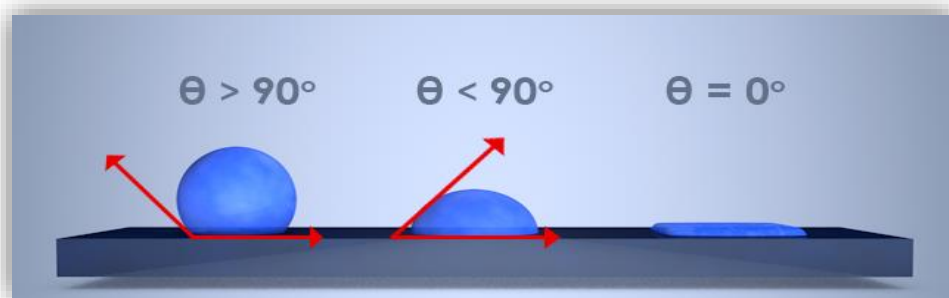
Slika 18. Instrument za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20

Volumen kapi iznosio je 2 μL , a provedeno je ~5 mjerenja na različitim mjestima svakog uzorka te su izračunate vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje iznosilo je $\pm 2^\circ$.



Slika 19. Pastile TiO₂ punila pripravljene prešanjem u kalupu

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001). Za izračun su korišteni dvoparametarski modeli: Owens-Wendt, model geometrijske sredine i Wu-ov model, model harmonijske sredine, koji omogućavaju proračun disperzijske i polarne komponente. Na slici 20. prikazano je loše, dobro i potpuno vlaženje površine.



Slika 20. Loše, dobro i potpuno vlaženje površine⁴⁰

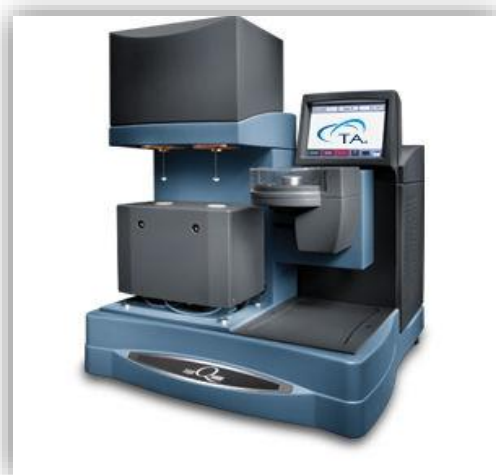
3.5.3. Toplinska svojstva

Toplinska svojstva PAK, PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ kompozitnih filmova s različitim udjelom punila, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, (slika 21.). Ispitivanja su provedena u inertoj struji N₂ (60 cm³/min) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području od -90 do 150 °C pri brzini 10 °C/min, na uzorcima mase ~10 mg u A1 posudicama s poklopcem. Prvi ciklus zagrijavanja i hlađenja proveden je od -90 do 150°C kako bi se poništila toplinska povijest priprave uzorka. Drugi ciklus zagrijavanja -90 do 250°C proveden je kako bi se utvrdili toplinski prijelazi istraživanih sustava. Vrijednosti toplinskih prijelaza odnosno staklište očitano je iz termograma koji je dobiven u prvom i drugom ciklusu zagrijavanja.



Slika 21. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e⁴¹

Toplinska stabilnost BA-*co*-MMA (PAK), BA-*co*-MMA/nano-SiO₂ (PAK+SiO₂) i BA-*co*-MMA/nano-TiO₂ (PAK+TiO₂) kompozitnih filmova, istražena je primjenom termogravimetrijske analize (TGA) na TA Instruments Q500, slika 22. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertnoj atmosferi N₂ (60 cm³/min), na uzorcima mase ~10 mg u Pt posudici.

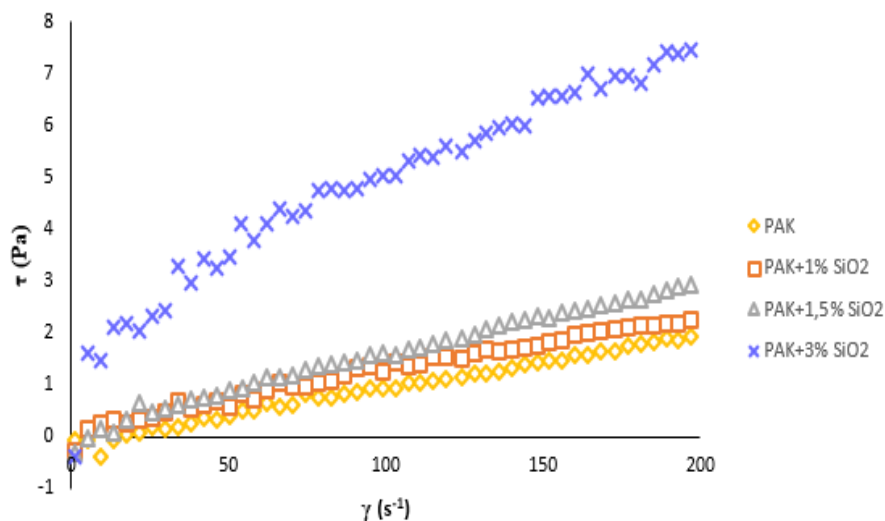


Slika 22. Termogravimetar, TA Instruments Q500⁴²

4. REZULTATI I RASPRAVA

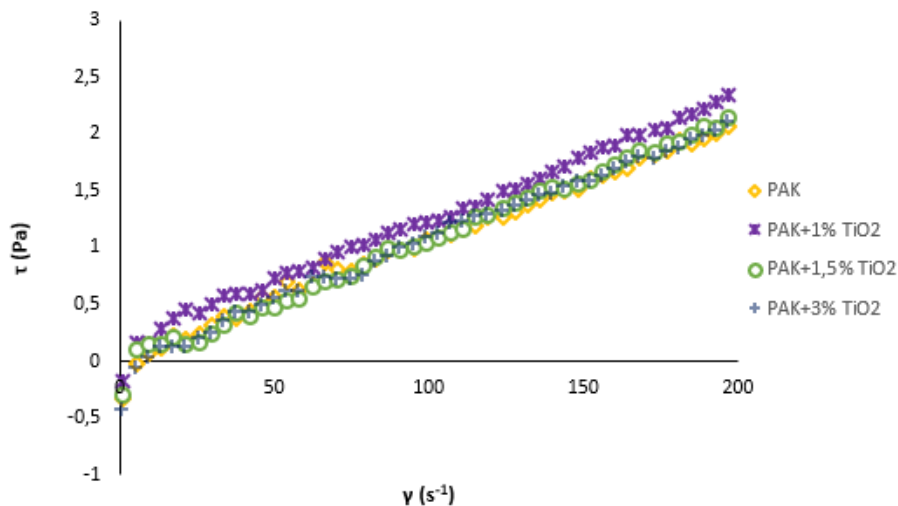
4.1. Rezultati određivanja reoloških svojstava

Reološka svojstva imaju vrlo velik značaj za primjenu emulzija u širokom rasponu proizvoda koji uključuju ljepila, boje, brtvila, cement te različite proizvode za čišćenje. S obzirom da je primjena poliakrilatnih emulzija kao premaza vrlo rasprostranjena, vrlo je bitno da takve emulzije imaju dobra reološka svojstva. Reološka svojstva PAK, PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ emulzija ispitana su s ciljem utjecaja dodatka punila, a krivulje reološkog ponašanja navedenih emulzija prikazane su na slikama 23. i 24.



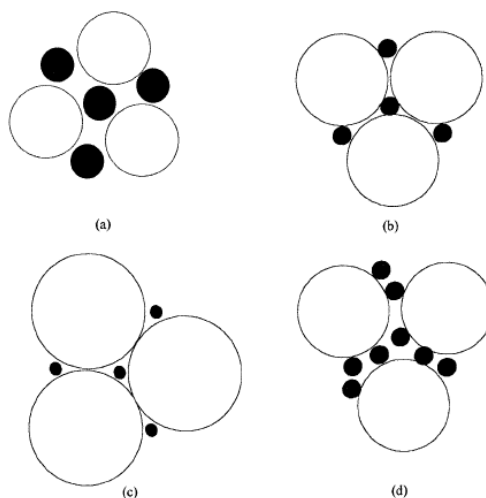
Slika 23. Ovisnost smičnog napreznaja o smičnoj brzini za emulzije PAK polimera i PAK+SiO₂ kompozita s različitim udjelom punila

Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava PAK i PAK+SiO₂ emulzija, prikazanih na slici 23. vidljivo je da povećanjem udjela punila kontinuirano raste viskoznost PAK+SiO₂ sustava. Poliakrilatna matrica i sustavi s 1% i 1,5% SiO₂ nanopunila pokazuju Newtonsko ponašanje. Kod Newtonskih fluida smična brzina nema utjecaja na viskoznost. Sustav s dodatkom od 3% SiO₂ punila pokazuje ne-Newtonsko odnosno pseudoplastično ponašanje, kod kojeg povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja prividne viskoznosti.



Slika 24. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za emulzije PAK polimera i PAK+TiO₂ kompozita s različitim udjelom punila

Iz slike 24. vidljivo je da dodatak TiO₂ punila nema značajan utjecaj na viskoznost PAK emulzije. PAK+TiO₂ emulzije s 1,5% i 3% imaju gotovo istu viskoznost kao čista PAK emulzija. Emulzija s 1% TiO₂ punila ima nešto višu viskoznost u odnosu na PAK emulziju. Iz literature je poznato da veličina čestica emulzije ima značajan utjecaj na viskoznost sustava⁴³. Kod izuzetno razrijeđenih emulzija viskoznost je neovisna o veličini čestica, a kod koncentriranih sustava viskoznost raste smanjenjem veličine čestica. Kod koncentriranih bimodalnih disperzija viskoznost ovisi o omjeru veličina čestica u sustavu kao i o omjeru koncentracija čestica različitih veličina (slika 25.).

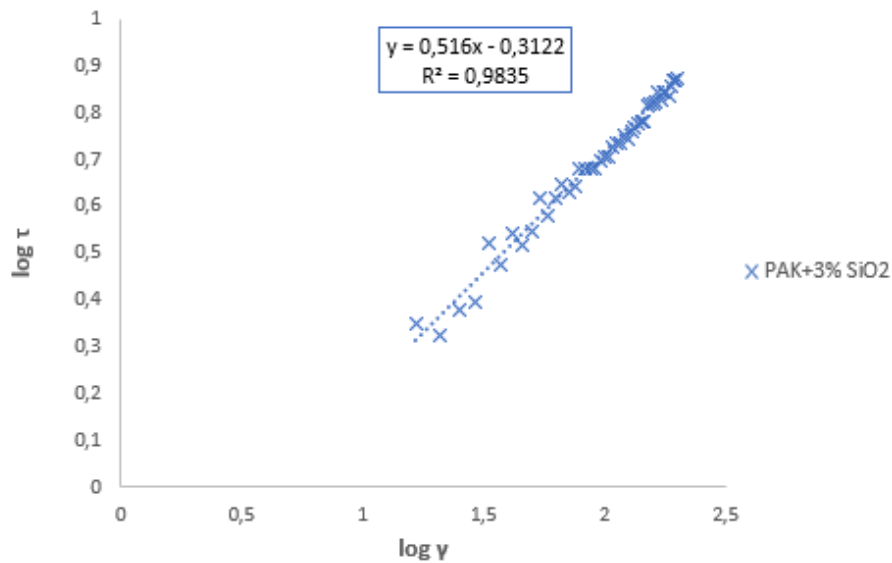


Slika 25. Shematski prikaz odnosa veličine i koncentracije čestica u emulziji⁴³

U sustavu prikazanom na slici 25. a), male čestice su prevelike da stanu u prostor između velikih čestica, dok su u sustavu c), one premalene i ne ispunjavaju kompletan prostor između velikih čestica. U sustavu prikazanom na slici 25. b), manje čestice su dovoljnih dimenzija i u dovoljnoj koncentraciji da ispune prostor između većih čestica. Pri tome veće čestice još uvijek ispunjavaju maksimalno ukupan prostor te se kod takvih sustava mogu očekivati više vrijednosti viskoznosti. U sustavu prikazanom na slici 25. d), postoji isti omjer veličina čestica kao u slučaju b), međutim, koncentracija manjih čestica je veća i manje čestice sprječavaju veće čestice da maksimalno ispune prostor te je viskoznost tog sustava niža u odnosu na sustav b)⁴³.

S obzirom da su nanopunila sklona agregaciji, povećanjem količine punila u nanokompozitnim materijalima, povećava se stupanj agregacije punila. Stoga se može pretpostaviti da u emulzijama s većom količinom punila (1,5% i 3%) postoje veće čestice/agregati TiO₂ punila u odnosu na emulziju s 1% TiO₂ punila. Kod emulzije s 1% TiO₂ punila manje čestice punila ponašaju se kao na slici 25. b), odnosno popunjavaju prostor između većih čestica, tj. čestica polimera i tako djeluju na povećanje viskoznosti emulzije. Poliakrilatna matrica i sve emulzije s TiO₂ nanopunilom pokazuju Newtonsko ponašanje.

PAK+3% SiO₂ emulzija koja je pokazala pseudoplastično ponašanje analizirana je Ostwald de Waele-ovim modelom (jednadžba 22). Na slici 26. prikazana je logaritamska ovisnost smičnog napreznja, τ o smičnoj brzini $\dot{\gamma}$, a zatim su iz nagiba pravca i odsječka izračunati odnosno određeni koeficijenti n i k . U tablici 2. prikazan je indeks tečenja (n), koeficijent konzistencije (k) i prividna viskoznost (η) za PAK+3% SiO₂ emulziju.



Slika 26. Logaritamska ovisnost smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini, γ za PAK+3% SiO₂ emulziju

Kao što je prethodno spomenuto u poglavlju 2.2.1.2., 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. Fluidi za koje je indeks tečenja veći od 2 nazivaju se dilatantnim i kod njih je prividna viskoznost veća što je veća smična brzina. S obzirom da je vrijednost indeksa tečenja PAK+3% SiO₂ emulzije $n < 1$, može se zaključiti da je navedena emulzija pseudoplastični fluid.

Iz vrijednosti n i k dobiven je model za prividnu viskoznost pseudoplastičnog fluida PAK+3% SiO₂ prema Ostwald de Waele-ovom modelu iz jednadžbe (23), a rezultati su prikazani u tablici 3.

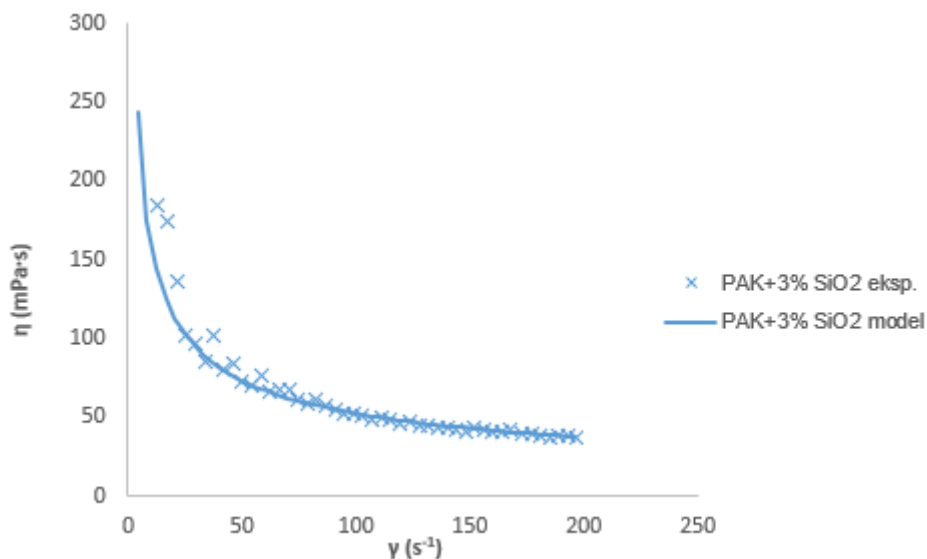
$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1} \quad (23)$$

Tablica 2. Indeks tečenja (n), koeficijent konzistencije (k) i prividna viskoznost (η)

PAK+3% SiO₂ emulzije

Emulzija PAK+3% SiO ₂	
n	0,516
k (mPa·s ⁿ)	487,3
η (mPa·s)	$487,3 \cdot \dot{\gamma}^{-0,484}$

Eksperimentalno dobivene vrijednosti viskoznosti PAK+3% SiO₂ emulzije uspoređene su s viskoznošću dobivene iz Ostwald de Waele-ovog modela, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 27.

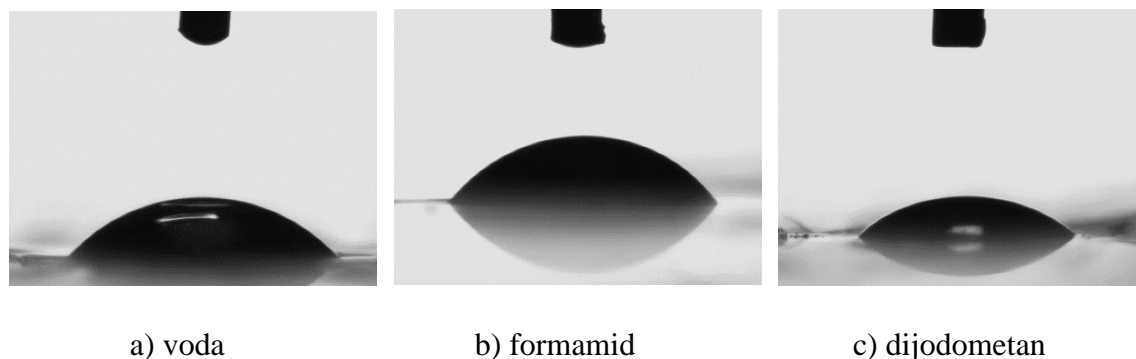


Slika 27. Prividna viskoznost PAK+3% SiO₂ emulzije dobivena modelom i eksperimentalno

Iz slike 27. vidljivo je dobro slaganje viskoznosti dobivene iz modela s eksperimentalno dobivenim vrijednostima viskoznosti za PAK+3% SiO₂ emulziju te se stoga može zaključiti da Ostwald de Waele-ov model dobro opisuje reološko ponašanje PAK+3% SiO₂ emulzije.

4.2. Rezultati ispitivanja slobodne površinske energije

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na PAK filmu i pastilama SiO₂ te TiO₂ punila s testnim kapljevina vodom, formamidom i dijodometanom. Dobivene vrijednosti kontaktnog kuta korištene su za proračun slobodne površinske energije. Na slikama 28.a), b) i c) prikazane su slike kapljica testnih kapljevina na površini PAK filma, a dobivene vrijednosti kontaktnih kutova PAK filma i pastila SiO₂ i TiO₂ nanopunila prikazane su u tablici 3.



Slika 28. Kapljice a) vode, b) formamida i c) dijodometana na PAK filmu

Tablica 3. Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom, formamidom i dijodometanom na PAK filmu te pastilama SiO₂ i TiO₂ nanopunila

Uzorak	Kontaktни kut / θ (°)		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PAK film	50,0±0,6	58,5±1,2	53,5±6,6
SiO ₂	9,5±0,0	14,8±0,0	20,2±0,0
TiO ₂	0,0 ±0,0	0,0 ± 0,0	17,3±1,7

Hidrofobnost i hidrofilnost se određuje mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode s površinom, ako je kontaktni kut (θ) veći od 90° površina je hidrofobna, a ako je manji od 90° površina je hidrofilna⁴⁴. Prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom vidljivo je da SiO₂ i TiO₂ punila kao i PAK film imaju hidrofilnu površinu. Izrazito hidrofilno ponašanje SiO₂ i TiO₂ punila posljedica je –OH skupina prisutnih na površini punila.

U tablici 4. i 5. dane su proračunate vrijednosti slobodne površinske energije te disperzijske i polarne komponente preko modela geometrijske sredine (Owens-Wendt) te modela harmonijske sredine (Wu)¹⁷.

Tablica 4. Vrijednosti disperzijske (γ_s^d) i polarne (γ_s^p) komponente i ukupne slobodne površinske energije (γ) PAK filma, SiO₂ i TiO₂ punila

Uzorak	Model geometrijske sredine (OW)			Model harmonijske sredine (Wu)		
	γ (mJ m ⁻²)			γ (mJ m ⁻²)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ	γ_s^d	γ_s^p	γ
PAK film	25,08	22,34	47,43	26,88	23,33	50,21
SiO₂	39,09	34,24	73,41	35,59	37,07	76,66
TiO₂	48,52	31,81	80,33	48,55	36,74	85,29

Dobivene vrijednosti ukazuju na visoku površinsku energiju SiO₂ i TiO₂ punila dok su vrijednosti za PAK film nešto niže. Kod svih uzoraka vidljiva je i visoka vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije (γ_s^p) koja je puno viša za SiO₂ i TiO₂ punila u odnosu na PAK film.

S ciljem procjene interakcija između poliakrilatne matrice i nanopunila, u nastavku su proračunati parametri adhezije: termodinamički rad adhezije ($W_{f/m}$), slobodna međupovršinska energija ($\gamma_{f/m}$) i koeficijent razlijevanja ($S_{f/m}$).

Parametri interakcija između PAK i SiO₂ te PAK i TiO₂ sustava, izračunati su iz vrijednosti slobodne međupovršinske energije prema Owens Wendt-ovom (24) odnosno Wu-ovom modelu (25), te rad adhezije i koeficijent razlijevanja prema jednadžbama 26 i 27.¹⁷ Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 5.

$$\gamma_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{(\gamma_f^d \gamma_m^d)} - 2\sqrt{(\gamma_f^p \gamma_m^p)} \quad (24)$$

$$\gamma_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - \frac{4\gamma_f^d \gamma_m^d}{\gamma_f^d + \gamma_m^d} - \frac{4\gamma_f^p \gamma_m^p}{\gamma_f^p + \gamma_m^p} \quad (25)$$

$$W_{f/m} = \gamma_f + \gamma_m - \gamma_{f/m} \quad (26)$$

$$S_{f/m} = \gamma_f - \gamma_m - \gamma_{f/m} \quad (27)$$

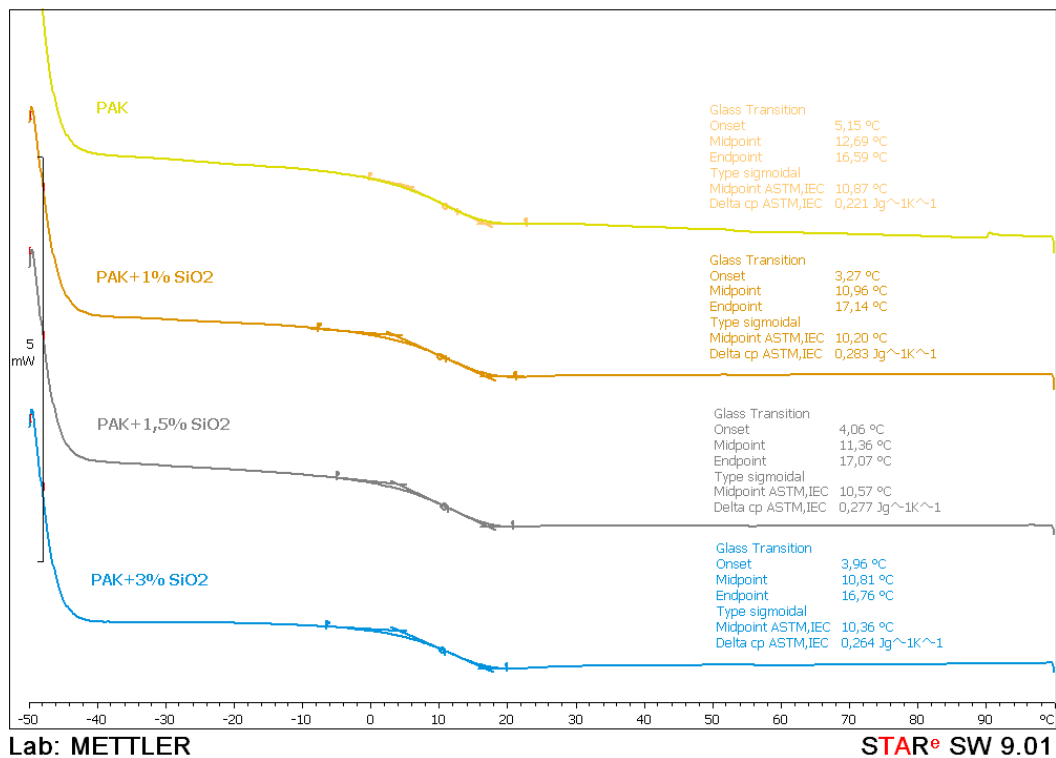
Tablica 5. Vrijednosti parametara adhezije PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ sustava proračunate prema modelu geometrijske (Owens - Wendt) i harmonijske sredine (Wu)

Uzorak	Model geometrijske sredine (OW)			Model harmonijske sredine (Wu)		
	γ_{FM} (mJ m ⁻²)	W_A (mJ m ⁻²)	S_{FM} (mJ m ⁻²)	γ_{FM} (mJ m ⁻²)	W_A (mJ m ⁻²)	S_{FM} (mJ m ⁻²)
PAK+SiO ₂	2,90	117,94	23,08	8,34	118,53	18,11
PAK+TiO ₂	9,13	118,63	23,77	9,22	126,28	25,86

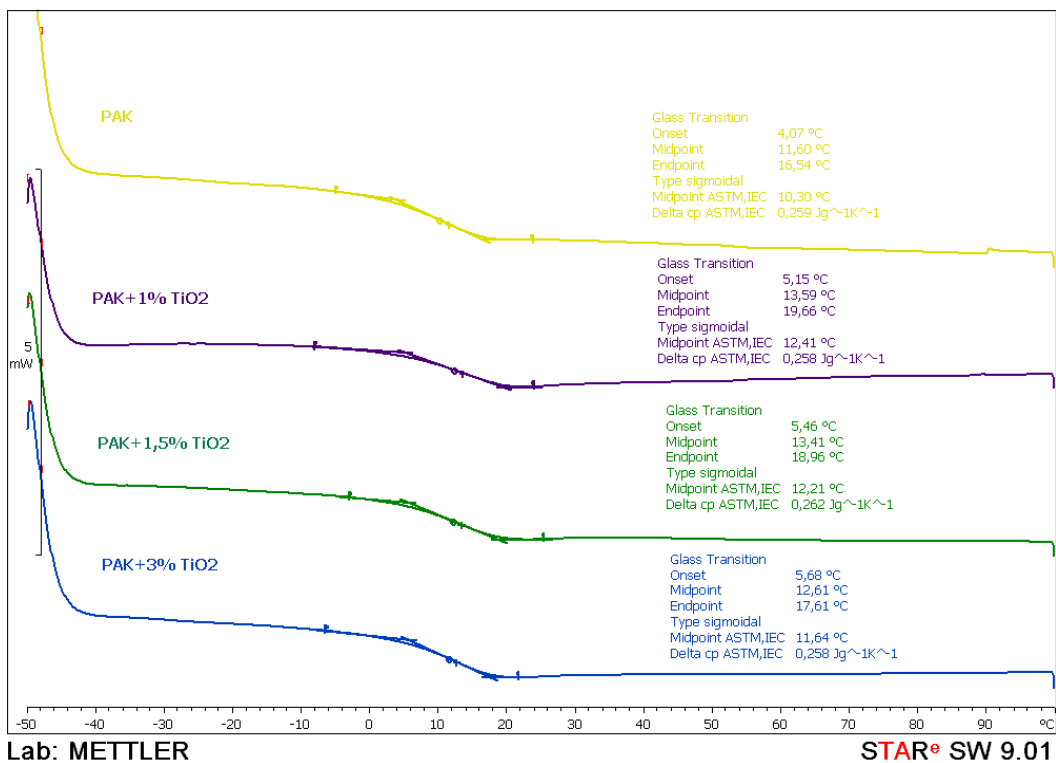
Prema literaturnim spoznajama kao uvjeti optimalne adhezije navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ($W_{pm}=\max$), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ($S \geq 0$) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije (γ_{pm})¹⁷. Prema vrijednostima parametara adhezije vidljivo je da će se između PAK i SiO₂ te PAK i TiO₂ sustava, uspostavljati značajne interakcije na što ukazuje visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja, niska slobodna međupovršinska energija te visoka vrijednost termodinamičkog rada adhezije, kao što je prikazano u tablici 5. S obzirom da je slobodna međupovršinska energija PAK+SiO₂ sustava niža u odnosu na sustav PAK+TiO₂, može se zaključiti da su interakcije u navedenom sustavu nešto jače.

4.3. Rezultati DSC analize

Poznavanje toplinskih svojstava polimernih materijala vrlo je bitno za njihovu preradu i tehničku primjenu. Toplinske metode daju informacije o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala tijekom izlaganja kontroliranom temperaturnom programu u određenom vremenskom intervalu. Toplinska svojstva PAK+SiO₂ te PAK+TiO₂ filmova istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Na slici 29. prikazani su termogrami PAK i PAK+SiO₂ filmova te na slici 30. PAK i PAK+TiO₂ filmova. U tablici 6. navedene su vrijednosti temperature staklastog prijelaza (T_g) dobivene iz DSC krivulja.



Slika 29. DSC termogrami PAK i PAK+SiO₂ filmova



Slika 30. DSC termogrami PAK i PAK+TiO₂ filmova

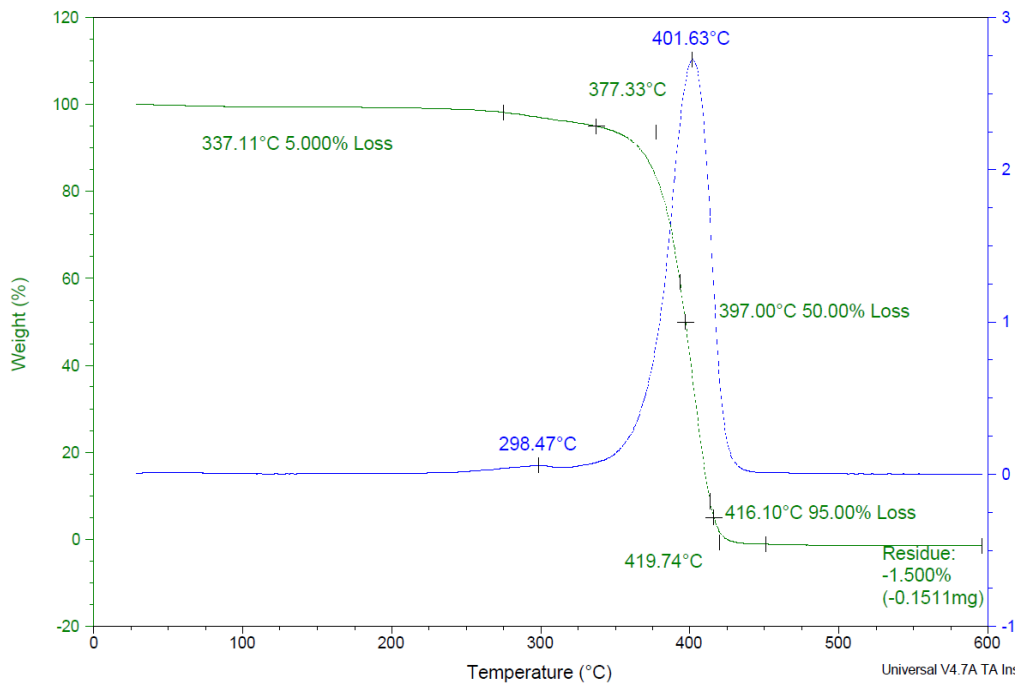
Tablica 6. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ filmova

Uzorak	Temperatura staklastog prijelaza, $T_g/^\circ\text{C}$
PAK	10,9
PAK+1% SiO ₂	10,2
PAK+1,5% SiO ₂	10,6
PAK+3% SiO ₂	10,4
PAK+1% TiO ₂	12,4
PAK+1,5% TiO ₂	12,2
PAK+3% TiO ₂	11,6

DSC analiza pokazala je da je PAK - poli(BA-*co*-MMA) matrica sastava 50/50 amorfna sa staklištem oko $\sim 10^\circ\text{C}$. Iz slika 29. i 30. te tablice 6. vidljivo je da dodatak obje vrste punila SiO₂ i TiO₂ u ispitivanom rasponu koncentracija od 1-3% ne utječe na staklište poliakrilatne matrice. Iz prijašnjih istraživanja poznato je da dodatak punila može smanjiti, povećati ili ne mijenjati T_g matrice^{45,46}. Prema Lipatovu kod kompozitnih sustava u međufaznom sloju matrica/punilo dolazi do postupne promjene svojstava polimera pri prijelazu iz jedne faze kompozitnog sustava u drugu pri čemu se mijenja broj mogućih konformacija makromolekule, ograničena je gibljivost te dolazi do promjene u gustoći pakiranja makromolekula što utječe na T_g polimerne matrice⁴⁷. Kod PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ sustava može se pretpostaviti da punilo ne utječe na T_g zbog povećane fleksibilnosti kopolimernog lanca uzrokovana butil-akrilatom ili premale količine punila u kompozitnom sustavu⁴⁸.

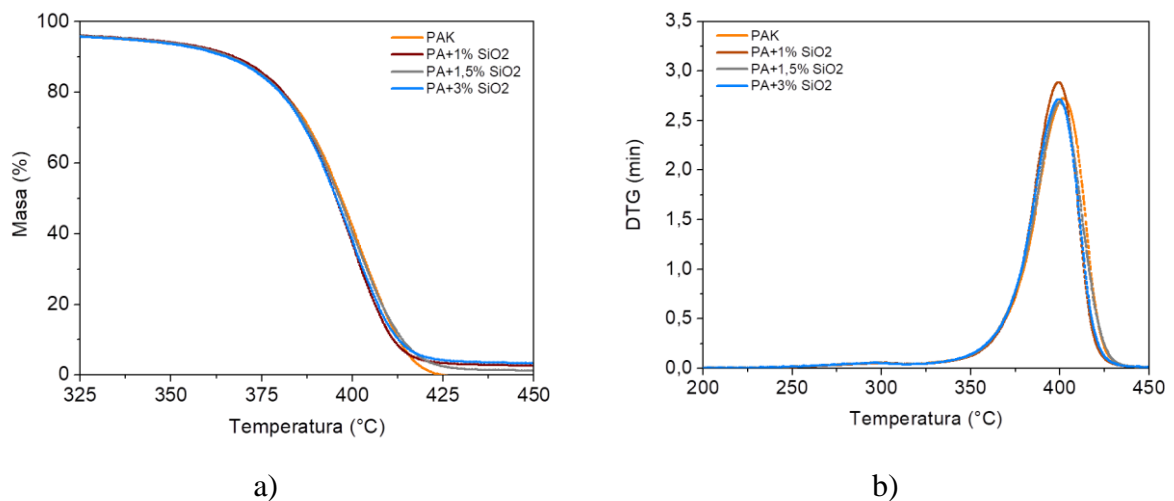
4.4. Rezultati ispitivanja toplinske postojanosti

S namjerom da se utvrdi toplinska stabilnost PAK+SiO₂ te PAK+TiO₂ filmova tj. utjecaj dodatka dvije vrste punila kao i koncentracije punila na toplinsku stabilnost PAK matrice, provedena je termogravimetrijska analiza u temperaturnom području 25°C do 600°C u inertoj atmosferi N₂. TG i DTG krivulje PAK, PAK+SiO₂ i PAK+TiO₂ filmova prikazane su na slikama 31.- 33. Rezultati TG analize prikazani su u tablicama 7. i 8.



Slika 31. TG i DTG krivulje za PAK film

Iz slike 31. vidljivo je da se PAK matrica razgrađuje u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje vidljiv je u području od 250 °C do 325 °C s maksimum pri 298,5 °C, a drugi stupanj razgradnje je vidljiv u području od 325 °C do 450 °C s maksimum pri 401,6 °C.



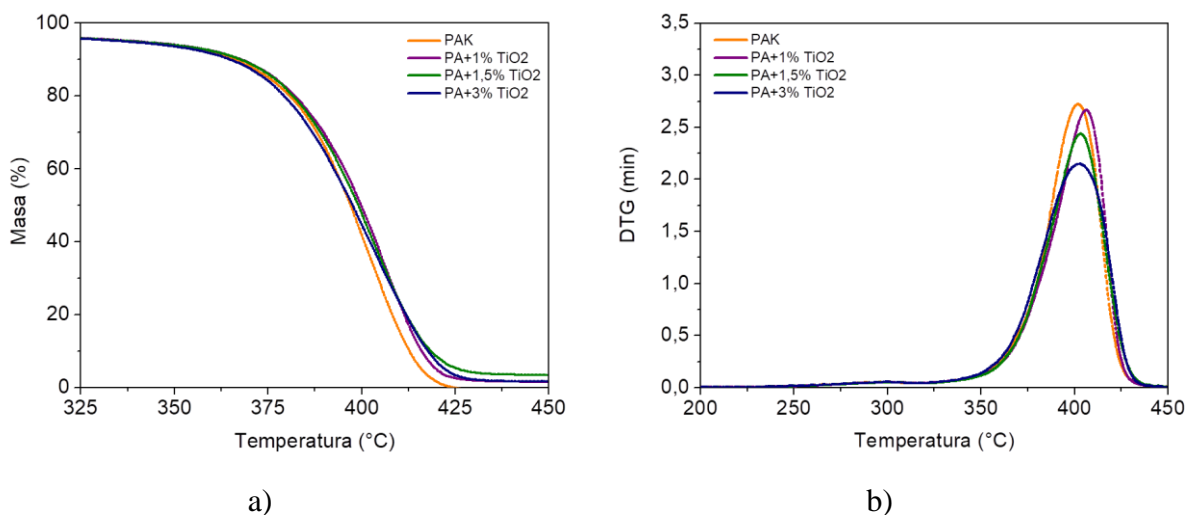
Slika 32. TG i DTG krivulje za PAK+SiO₂ film

Dobiveni rezultati iz slike 32.a) i b) pokazuju da se razgradnja PAK+SiO₂ filma također odvija u dva stupnja kao i razgradnja čiste PAK matrice. Također je vidljivo da se svi sustavi razgrađuju u istom temperaturnom području kao i čista poliakrilatna matrica.

Tablica 7. Podaci dobiveni TGA analizom za PAK+SiO₂ film

Uzorak	T _{95%}	T _{onset} (1)	T _{50%}	T _{onset} (2)	T _{max1}	T _{max2}	Ostatak/%
PAK	337,11	377,33	397,00	416,10	298,47	401,63	0,00
PAK+1% SiO ₂	341,92	380,53	394,54	412,83	301,99	399,47	2,20
PAK+1,5% SiO ₂	340,38	380,40	396,48	417,17	297,58	400,07	0,83
PAK+3% SiO ₂	337,45	379,92	395,59	415,49	296,63	399,61	2,87

Iz dobivenih rezultata iz tablice 7. može se zaključiti da dodatak SiO₂ punila ima utjecaj na početak razgradnje poliakrilatne matrice. Dodatak punila u cijelom rasponu koncentracija povećava početnu temperaturu razgradnje PAK matrice i temperaturu pri kojoj uzorak gubi 5% mase (T₉₅). U kasnijim stupnjevima razgradnje dodatak SiO₂ punila do 3% nema značajan utjecaj na temperature razgradnje (T₅₀) PAK matrice. Temperature pri kojima je brzina razgradnje maksimalna (T_{max1} i T_{max2}) ne mijenjaju se značajno s porastom količine SiO₂ punila.



Slika 33. TG i DTG krivulje za PAK+TiO₂ film

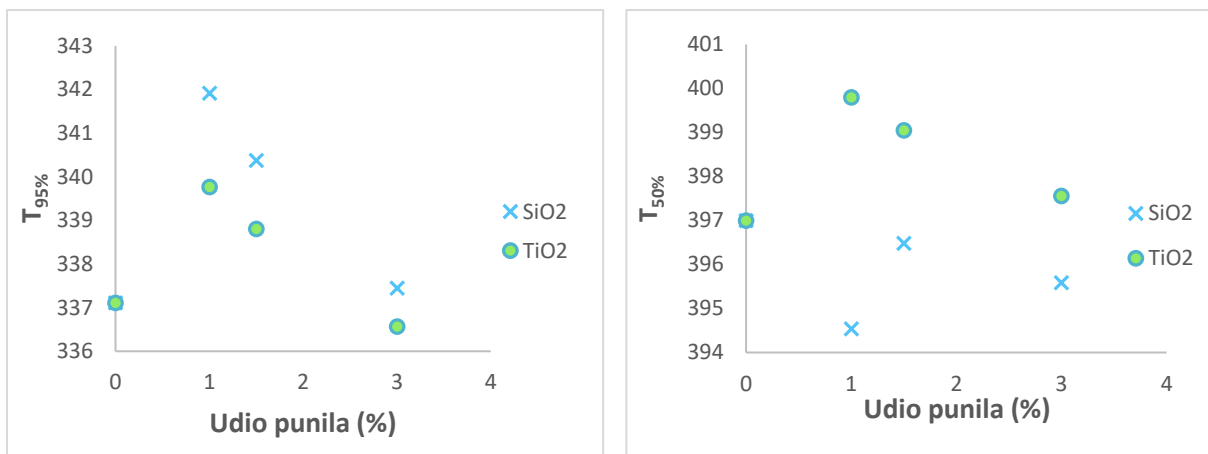
Iz dobivenih rezultata na slici 33.a) i b) vidljivo je da se razgradnja PAK+TiO₂ filma također odvija u dva stupnja kao i razgradnja čiste PAK matrice i PAK+SiO₂ filma. Također je vidljivo da se svi sustavi razgrađuju u istom temperaturnom području kao i čista poliakrilatna matrica.

Tablica 8. Podaci dobiveni TGA analizom za PAK+TiO₂ film

Uzorak	T _{95%}	T _{onset (1)}	T _{50%}	T _{onset (2)}	T _{max1}	T _{max2}	Ostatak/%
PAK	337,11	377,33	397,00	416,10	298,47	401,63	0,00
PAK+1% TiO₂	339,77	383,77	399,80	420,82	300,96	406,12	1,27
PAK+1,5% TiO₂	338,81	381,34	399,05	422,19	302,18	402,83	3,0
PAK+3% TiO₂	336,57	372,82	397,56	421,25	298,30	401,46	1,36

Iz dobivenih rezultata iz tablice 8. može se zaključiti da dodatak TiO₂ punila neznatno utječe na početak razgradnje poliakrilatne matrice. Ovisno o koncentraciji TiO₂ dolazi do povećanja početnih temperatura razgradnje za oko 2°C - 3°C. U kasnijim stupnjevima razgradnje dodatak TiO₂ punila pomiče temperature razgradnje PAK matrice na više. Također kao i kod PAK+SiO₂ sustava, temperature pri kojima je maksimalna brzina razgradnje ne mijenjaju se značajno s porastom količine TiO₂ punila.

Na slikama 34. a) i b) prikazane su specifične temperature razgradnje T₉₅ i T₅₀ u ovisnosti o masenom udjelu SiO₂ i TiO₂ nanopunila za cijelo područje koncentracija.



a)

b)

Slika 34. Ovisnost a) T_{95} i b) T_{50} o masenom udjelu SiO_2 i TiO_2 nanopunila

Iz slike 34 vidljivo je da dodatak SiO_2 punila pomiče T_{95} na više temperature u odnosu na sustave s punilom TiO_2 . Pri koncentracijama 1 i 1,5% punila kompozitni sustavi s TiO_2 i SiO_2 punilom pokazuju višu vrijednost T_{95} od vrijednosti PAK matrice. U kasnijim stupnjevima razgradnje iz slike 34 b. vidljivo je da dodatak TiO_2 punila povećava T_{50} za 3 °C u odnosu na PAK matricu, dok kod PAK/ SiO_2 sustava nema značajne promjene u T_{95} .

Rezultati TGA analize pokazali su da dodatak SiO_2 i TiO_2 punila u manjim koncentracijama poboljšava toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice na početku toplinske razgradnje. Na toplinsku stabilnost nanokompozita utječe intrinzička toplinska stabilnost polimera, udio nanopunila, vrsta organskog modifikatora punila te prisutnost kisika tijekom razgradnje. Dosadašnja istraživanja koja objašnjavaju povećanje temperature razgradnje odnosno povećanje toplinske stabilnosti, pripisuju se sniženju propusnosti plinova, tj. kisika dodatkom nanopunila čime je smanjena mogućnost oksidativne razgradnje³.

5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata ispitivanja reoloških svojstava PAK i PAK+SiO₂ emulzija vidljivo je da dodatak SiO₂ punila značajno utječe na povećanje viskoznosti PAK emulzije. PAK+3% SiO₂ emulzija punila pokazuje ne-Newtonsko odnosno pseudoplastično ponašanje koje je opisano Ostwald de Waele-ovim modelom. Dodatak TiO₂ punila nema značajan utjecaj na viskoznost PAK emulzije.
- Prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom vidljivo je da SiO₂ i TiO₂ punila kao i PAK film imaju hidrofilnu površinu. Parametri adhezije ukazuju na mogućnost uspostavljanja značajnih interakcija između PAK matrice i nanopunila SiO₂ i TiO₂. S obzirom da je slobodna međupovršinska energija PAK+SiO₂ sustava niža u odnosu na sustav PAK+TiO₂, može se zaključiti da će interakcije u navedenom sustavu biti nešto jače.
- DSC analiza pokazala je da je PAK matrica amorfna te da dodatak obje vrste punila SiO₂ i TiO₂ u ispitivanom rasponu koncentracija od 1-3% ne utječe na staklište poliakrilatne matrice.
- Iz dobivenih rezultata termogravimetrijske analize (TGA) može se zaključiti da dodatak SiO₂ i TiO₂ punila ima utjecaj na početak razgradnje poliakrilatne matrice odnosno da poboljšava toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice. U kasnijim stupnjevima razgradnje poboljšanje toplinske stabilnosti vidljivo je za sustave PAK+TiO₂.

6. LITERATURA

1. Lovell Peter A., El-Aesser Mohamed S., **Emulsion polymerization and emulsion polymers**, Manchester Materials Science Centre, University of Manchester and UMIST, Manchester, UK, Emulsion Polymer Institute and Department of Chemical Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA, USA, John Wiley and Sons
2. Cury Camargo P. H., Satyanarayana Kestur G., Wypych F., **Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities**, Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, 81531-990 Curitiba - PR, Brazil, Materials Research, Vol. 12, No. 1, 1-39, 2009
3. Kurajica S., Lučić Blagojević S., **Uvod u nanotehnologiju**, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb 2017.
4. <https://ihsmarkit.com/products/acrylic-acid-acrylate-esters-chemical-economics-handbook.html>, pristup: 25. svibanj 2018., 15:33
5. Thickett Stuart C., Gilbert Robert G., **Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms**, Key Centre for Polymer Colloids, Chemistry School F11, The University of Sydney, NSW 2006, Australia, CNAFS/LCAFS, Hartley Teakle Bldg S434, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia, Polymer 48 (2007)
6. Anderson C.D., Daniels E.S., **Emulsion Polymerisation and Latex Applications**, Report 160, Volume 14, Number 4, 2003 ISSN: 0889-3144
7. Chorng-Shyan Chern, **Principles and Applications of Emulsion Polymerization**, Chorng-Shyan Chern Copyright © 2008 by John Wiley & Sons, Inc.
8. Particle Sciences, **Emulsion Stability and Testing**, Drug Development Services, Technical Brief 2011, Volume 2., 3894 Courtney St., Bethlehem, PA 18017-8920, USA
9. Paul D. R., Robeson L. M., **Polymer nanotechnology: Nanocomposites**, a Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, United States, Lehigh University, 1801 Mill Creek Road, Macungie, PA 18062, United States, Polymer 49 (2008) 3187–3204

10. Camkerten R., Erdogan S., Altinten A., Albaz M., **Improvement in properties of nanocomposite materials by temperature control**, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, 06570, Maltepe, Ankara, Turkey, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, 06100, Tandogan, Ankara, Turkey, Inidan Journal of Chemical Technology, Vol. 19, May 2012, pp. 185-190
11. Mohammed N. A., **Rheology, Processing and Properties of Polymer Nanocomposites Based on POSS and Boehmite**, Polymertechnik/Kunststofftechnikum, Berlin 2014 – D 83
12. Lovrić T., **Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva**, Hinus, ISBN 987-953-6904-25-9, 2003.
13. <http://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>, pristup: 24.svibnja 2018, 15:31
14. <https://www.atascientific.com.au/an-introduction-to-viscosity-and-rheology/>, pristup: 24.svibnja 2018, 14:45
15. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., **The Role of Interface Surfaces in the Formation of the Properties of Polymer Nanocomposites**, Berbekov Kabardino - Balkarian State University, Nal'chik, 360004 Russia, 2015
16. Packham D.E., **Surface Energy, Surface Topography & Adhesion**, Centre for Materials Research, University of Bath, Claverton Down, Bath, BA2 7AY, Int. J. Adhesion Adhesives. 23, 437-448(2003).
17. Kovačević V., Vrsaljko D., Lučić Blagojević S., Leskovac M., **Adhesion Parameters at the Interface in Nanoparticulate Filled Polymer Systems**, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia
18. Wunderlich B., Thermal Analysis, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), 29 October 2015, Elsevier science B.V.
19. Groenewoud W.M., **Characterisation of polymers by thermal analysis**, Eerste Hervendreef 32, 5232 JK's Hertogenbosch, The Netherlands
20. Mahmood Raouf, **Physical properties of polymers**, Department of Physics, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia

21. <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Crystalline%20Polymers.html>, pristup: 4. srpnja 2018
22. Marquis Damien M., Guillaume Éric, Chivas-Joly Carine, **Properties of Nanofillers in Polymer**, Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), France
23. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527310541_c01.pdf, pristup 3. srpnja 2018.
24. Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., De Coss R., Oskan G., **Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile**, Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-I. P. N., Mérida, Yucatán, 97310, México 2 Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Ocoyoacac, México. 52750, México, *Nanotechnology* **19** (2008) 145605 (10pp)
25. European Chemical Industry Council TDMA, **Titanium Dioxide Manufacturers Association**, Titanium Dioxide Stewardship Council, 2200 Pennsylvania Avenue, N.W., Suite 100W, Washington, D.C. 20037, March 2012
26. World Health Organization, **Silicon Dioxide - Amorphous**, Residue Monograph prepared by the meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 84th meeting 2017
27. Association of Synthetic Amorphous Silica Producers, **Synthetic Amorphous Silica – ASASP' s current interpretation as a nanomaterial**, European Chemical Industry Council, Avenue E. van Nieuwenhuysse 4 B - 1160 Brussels Belgium, Cefic sector group
28. <https://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2>, pristup: 8. lipnja 2018., 11:30
29. Sigma, Product Information, **FUMED SILICA**, Product Number S 5130, 3050 Spruce Street, Saint Louis, Missouri 63103 USA
30. <https://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2>, pristup: 8. lipnja 2018., 12:23
31. Trademark of The Dow Chemical Company Form No. 745-00109-1004-AA, **Butyl Acrylate**, Technical Data Sheet, DOW

32. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181404?lang=en®ion=HR>, pristup: 25. svibanj 2018., 15:50
33. Van Herk A.M., **Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization**, Institute of Chemical and Engineering Sciences, Singapore, Second Edition, Wiley
34. <https://www.steinwall.com/wp-content/uploads/2016/05/Polymethyl-methacrylate-PMMA.pdf>, pristup: 29. svibnja 2018., 19:16
35. <http://www.polysciences.com/default/catalog-products/monomers-polymers/polymer-standards-kits/poly-methyl-methacrylate-standards/polymethyl-methacrylate-mw-75000/>, pristup: 25. svibanj 2018., 16:03
36. BASF, **DISPONIL FES 77**, The Chemical Company, Data Profile
37. Evonik Industries, **AEROSIL- Fumed Silica**, Technical Overview, Aerosil, Europa, Evonik Resource Efficiency GmbH, Business Line Silica, Rodenbacher Chaussee 4, Njemačka
38. Evonik Industries, **AEROXIDE, AERODISP and AEROPERL**, Titanium Dioxide as Photocatalyst, Technical Information 1243
39. <https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/pojedinosti/rotacijski-reometar-rheolabqc/>, pristup: 1. lipnja 2018., 15.43
40. <https://www.masterbond.com/techtips/surface-wetting>, pristup: 4. lipnja 2018., 12:56
41. Mettler Toledo, **Differential scanning calorimetry for all requierments**, DSC823 Module, 09/2005 Mettler-Toledo GmbH, ME-51724159C
42. <http://www.tainstruments.com/q5000sa/>, pristup: 4. lipnja 2018., 12:21
43. M. Schneider, J. Claverie, C. Graillat, T.F. Mckenna, J. Appl. Polym. Sci. **84** (2002)1878–1896.
44. Barry Arkles, **Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes**, Gelestine, Morrisville, PA, reprinted with permission from the October 2006 issue of Paint & Coatings Industry magazine, 2-10
45. J. González-Irún Rodríguez, P. Carreira, A. García-Diez, D. Hui, R. Artiaga, L.M. Liz-Marzán, J. Therm. Anal. Calorim. **87**, 1, (2007) 45–47.
46. J. L. Liu, C. Y. Hsu, K. Y. Hsu, **Polymer**, 46 (2005) 1851-1856.

47. Y. S. Lipatov, **Polymer Reinforcement**, ChemTec, Ontario, 1995, page 143
48. Z. Buhin, **Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co (metilmetakrilat)]/ silika nanosustava**, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Doktorski rad, Zagreb (2013).

ŽIVOTOPIS

Željka Pale, [REDACTED] Nakon završene Osnovne škole grofa Janka Draškovića u Zagrebu pohađa Gornjogradsku gimnaziju, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Nakon treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana na Zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar. Nakon stečene diplome sveučilišnog prvostupnika inženjera kemijskog inženjerstva na istom fakultetu upisuje diplomski studij.