

Utjecaj modifikacije TiO₂ na svojstva poliakrilatnih sustava

Ivić, Kristina

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:052525>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Ivić

UTJECAJ MODIFIKACIJE TiO₂ NA SVOJSTVA POLIAKRILATNIH SUSTAVA
DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na ukazanom povjerenju i predloženoj temi.

Posebno hvala dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić na stručnom vodstvu, korisnim savjetima i potpori, kao i na strpljivosti i susretljivosti tijekom izrade ovog rada.

Hvala kolegici Martini Zeljko na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela ovog rada, prenesenom znanju, korisnim savjetima i nadasve ugodnom društvu.

Također se zahvaljujem članovima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju koji su omogućili izvođenje postupka polimerizacije.

Naposljetku, hvala osobama koje su mi bile uzor, potpora, utjeha i radost: mojim roditeljima Josipu i Dijani, sestrama Anđeli i Pauli te prijateljima čija mi je potpora bila od velikog značaja kako tijekom izrade ovog rada, tako i za vrijeme čitavog studija.

I za kraj, posebno hvala Anti na nesebičnom razumjevanju i bezuvjetnoj potpori. Hvala ti za sve!

SAŽETAK

Polimeri na bazi akrilata (PAK) imaju široku primjenu u proizvodnji boja, premaza, adheziva i sl. Nanočestice titanijevog dioksida mogu djelovati kao UV apsorberi, one se dodaju premazima na bazi poliakrilata kako bi poboljšali svojstva tako dobivenog zaštitnog premaza koji se koristi u raznim industrijama, poput drvne. Korištenje nanopunila za poboljšanje svojstava polimera dovelo je do razvoja polimernih nanokompozita koji imaju jedinstvena mehanička, električna, optička, kemijska i magnetska svojstva. Preduvjet za postizanje nanokompozita s poboljšanim svojstvima je dobra dispergiranoost i raspodjeljenost nanopunila u polimernoj matrici. U ovom radu sintetizirana je poliakrilatna (PAK) emulzija te PAK/TiO₂ emulzije s 1% TiO₂ punila postupkom *in situ* emulzijske polimerizacije. Kako bi se ispitalo utjecaj modifikacije površine punila na svojstva dobivenih emulzija i filmova pripremljenih iz emulzija, površina TiO₂ nanopunila modificirana je različitim vrstama silana, kationskim inicijatorom (AIBA) te neionskim emulgatorom (NE). PAK/TiO₂ emulzijama su određivana reološka svojstva. Karakterizacija pripremljenih filmova bila je usmjerena na određivanje morfologije i mehaničkih svojstava filmova, te toplinskih svojstava filmova diferencijalom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Rezultati su pokazali da modifikacija punila značajno povećava viskoznost PAK emulzije. Modifikacijom površine TiO₂ punila dobije se ravnomjernija raspodjela punila unutar polimerne matrice u odnosu na sustav s nemodificiranim punilom. PAK i PAK/TiO₂ filmovi pokazuju dva staklišta, a utjecaj punila očituje se u promjeni T_{g1} . Dodatak nemodificiranog i modificiranog punila PAK matrici u kasnijim stadijima toplinske razgradnje pomiče temperature razgradnje PAK matrice na više vrijednosti. Prekidno istezanje PAK/TiO₂ filmova je više u odnosu na prekidno istezanje čistog PAK filma.

Ključne riječi: poliakrilati, TiO₂, *in situ* emulzijska polimerizacija, reologija, morfologija, DSC, TGA, mehanička svojstva

ABSTRACT

Acrylic based polymers (PA) are widely used in the manufacture of paints, coatings, adhesives etc. Since titanium dioxide can act as UV absorber, TiO₂ is often added in polyacrylate coatings to improve PA usage as a protective coating in a different industries for instance wood industry. The use of nanofiller has led to the development of polymeric nanocomposites which have unique mechanical, electrical, optical, chemical and magnetic properties. To prepare nanocomposite with improved properties homogeneous dispersion of the filler in the polymer matrix has to be achieved. In this work polyacrylate (PA) emulsion and PA/TiO₂ emulsions with 1% TiO₂ filler by *in situ* emulsion polymerisation process was prepared. In order to investigate the effect of filler surface modification on the properties of the PA emulsion and films obtained from the emulsion the surface of TiO₂ nanofiller was modified by various types of silane, cationic initiator (AIBA) and nonionic emulsifier (NE). Rheological properties of PA/TiO₂ emulsions were determined. Morphology, mechanical and thermal properties (DSC and TGA analysis) of the films were investigated. The results showed that modification of the filler significantly increases the viscosity of the PA emulsion. By modifying the surface of the TiO₂ filler, a uniform dispersion of the filler inside the polymer matrix is obtained in relation to the unmodified filler system. PA and PA/TiO₂ films show two glass transition temperatures and the influence of the filler is reflected in the change of T_{g1}. The addition of unmodified and modified TiO₂ filler to PA matrix, at later stages of thermal degradation, displaces the degradation temperature of the PA matrix to higher values. Elongation at break of the PA/TiO₂ films is higher than elongation of the pure PA film.

Key words: polyacrylates, TiO₂, *in situ* emulsion polymerization, rheology, morphology, DSC, TGA, mechanical properties

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Emulzijska polimerizacija	2
2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije.....	3
2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije	7
2.1.3. Stabilnost emulzija.....	10
2.2. Formiranje filma iz emulzije	14
2.3. Nanokompozitni materijali	15
2.3.1. Priprava nanokompozita	16
2.4. Polimeri estera akrilne kiseline.....	20
2.4.1. Poli (metil-metakrilat) – PMMA	20
2.4.2. Poli (butil-akrilat) – PBA.....	21
2.5. Titanijev dioksid (TiO ₂).....	22
2.6. Tehnike karakterizacije.....	24
2.6.1. Reološka svojstva.....	24
2.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	26
2.6.3. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	28
2.6.4. Mehanička svojstva.....	30
2.6.5. Morfologija	32
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	34
3.1. Materijali	34
3.2. Postupci pripreve PAK/TiO ₂ emulzija	36
3.3. Postupak pripreve filmova	39
3.4. Karakterizacija emulzija	40
3.4.1. Ispitivanje reoloških svojstava emulzija	40
3.5. Karakterizacija filmova	40
3.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	41
3.5.2. Termogravimetrijska analiza	42
3.5.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava	42
3.5.4. Ispitivanje morfologije.....	44
4. REZULTATI I RASPRAVA	45
4.1. Karakterizacija emulzija	45
4.2. Karakterizacija filmova	48

4.2.1. Morfologija PAK/TiO ₂ filmova.....	48
4.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije.....	50
4.2.3. Rezultati termogravimetrijske analize	53
4.2.4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava	58
5. ZAKLJUČAK	62
6. LITERATURA.....	63

1.UVOD

Emulzijska polimerizacija je vrsta heterogenih lančanih polimerizacija koja se provodi u vodenom mediju s monomerima male topljivosti u vodi, vodotopljivim inicijatorom i površinski aktivnom tvari¹. Produkt emulzijske polimerizacije tzv. lateks koji se sastoji od polimernih čestica dispergiranih u vodenoj fazi je termodinamički nestabilan sustav^{2,3}. Na svojstva dobivenog proizvoda pripremljenog emulzijskom polimerizacijom utječu mehanizam i kinetika reakcije polimerizacije što uključuje razvoj čestica, raspodjelu veličina čestica, broj čestica, molekulsku masu i raspodjelu molekulskih masa te brzinu polimerizacije tijekom procesa⁴.

Polimerni materijali koji sadrže punila s najmanje jednom dimenzijom manjom od 100 nm nazivaju se polimerni nanokompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta, odnosno punilo diskontinuirana faza sustava. Svojstva kompozita ovise o omjeru komponenata i njihovoj kompatibilnosti, dispergirano punila u matrici, geometriji punila te o raspodjeli veličina čestica punila⁵. Da bi se spriječila aglomeracija nanopunila najčešće im se modificira površina⁶. Zbog svoje fotokatalitičke aktivnosti, visokog indeksa difrakcije i mogućnosti UV apsorpcije titanijev dioksid (TiO_2) se često koristi kao punilo u polimernim nanokompozitima⁷.

Poliakrilati (PAK) nastali procesima emulzijske polimerizacije nalaze široku primjenu u industrijskoj proizvodnji premaza, boja, adheziva te drugih sintetskih materijala⁸. Poli(metil-metakrilat) je amorfan polimer, dobrih mehaničkih svojstava, velike prozirnosti, dobre preradljivosti i postojanosti oblika, dok je poli(butil-akrilat) elastičan polimer, male čvrstoće, velike rastezljivosti, proziran i otporan na lom^{9,10}.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj dodatka (1% masenih) i modifikacije površine titanijevog dioksida na reološka, morfološka, toplinska i mehanička svojstva PAK/ TiO_2 sustava. Istraživanje navedenih sustava usmjereno je na njihovu primjenu kao premaza za drvo s ciljem zaštite drva od UV zračenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Emulzijska polimerizacija

Procesi polimerizacije mogu se provoditi u plinovitoj, kapljevitoj i čvrstoj fazi, a u ovisnosti o mediju provođenja reakcije dijele se na homogene i heterogene procese. Emulzijska polimerizacija je vrsta heterogenih lančanih polimerizacija u kojoj se reakcija provodi s monomerima koji se pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora nalaze u obliku vodenih emulzija. Nakon završene reakcije dobiva se koloidna disperzija polimera, tzv. lateks, veličine čestica 0,1 do 3 μm , pa se te polimerizacije katkada nazivaju i disperzijskim polimerizacijama. Proces je uspješan u prisustvu monomera relativno male topljivosti u vodi i s radikalnim inicijatorima topljivim u vodi. Dobiveni lateks je niske viskoznosti pa proizvod sadrži i do 60% polimerne mase. U usporedbi s procesima u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekularnih masa¹.

Uslijed ograničene dostupnosti prirodne gume, tijekom Drugog svjetskog rata prvi je put korišten postupak emulzijske polimerizacije za sintezu sintetske stiren-butadien gume (SBR)⁸. Danas se postupkom emulzijske polimerizacije proizvode tone sintetskog lateksa za široku upotrebu kao sintetičke gume, adhezivi, boje, premazi, dijagnostički testovi, nosači lijekova, polimerni nosači za pročišćavanje proteina itd¹¹.

Prednosti emulzijske polimerizacije su korištenje vode kao disperznog medija što je ekološki prihvatljivije od upotrebe organskih otapala, jednostavno odvođenje reakcijske topline, nastajanje polimera velikih molekularnih masa uz velike brzine polimerizacije koje ne utječu na molekularnu masu dobivenog polimera te mala viskoznost emulzije koja omogućuje lako rukovanje s dobivenim lateksom⁴. Nedostatak emulzijske polimerizacije je onečišćenje nastalog polimera emulgatorom ili drugim komponentama sustava, a često je potrebno i ukloniti vodu što zahtjeva dodatne postupke¹¹.

2.1.1. Komponente emulzijske polimerizacije

Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su monomer, disperzijski medij, inicijator i emulgator. Mogu se koristiti i neke pomoćne tvari kao što su puferi, kiseline, baze, sredstva protiv starenja, biocidi itd¹².

2.1.1.1. Monomeri

Najčešće korišteni monomeri za emulzijsku polimerizaciju su: butadien, stiren, akrilonitril, vinil-acetat, vinil-klorid, akrilna kiselina, metakrilna kiselina, akrilni i metakrilni esteri. S obzirom na topljivost monomera u vodi, monomeri se dijele u 3 skupine. U prvu skupinu spadaju monomeri dobre topljivosti u vodi kao što je akrilonitril (topljivosti oko 8%), drugu skupinu čine monomeri čija je topljivost u vodi 1-3% (metil-metakrilat i ostali akrilati), a u trećoj skupini se nalaze monomeri gotovo netopljivi u vodi (butadien, izopren, stiren, vinil-klorid itd.)¹¹. Općenito, monomeri imaju ograničenu topljivost u vodi i zbog toga je veći dio monomera dispergirani u obliku kapljica monomera (promjera 1-100 μm), koje su stabilizirane površinski adsorbiranim molekulama emulgatora. Monomeri se također mogu naći unutar micela emulgatora ili u vodenoj fazi. Ako je topljivost monomera previsoka, čestice monomera se ne mogu formirati i monomeri polimeriziraju u kontinuiranoj fazi (vodi). Monomeri korišteni u procesu emulzijske polimerizacije određuju osnovna fizička, kemijska i toplinska svojstva lateksa. Izbor monomera uvelike utječe na temperaturu staklastog prijelaza (T_g) dobivenog lateksa. T_g polimera je temperatura na kojoj polimer prelazi iz staklastog stanja u viskoelastično stanje. Za dobivanje kontinuiranih filmova cilj je da dobiveni lateks ima temperaturu staklastog prijelaza znatno ispod sobne temperature. Niska T_g lateksa omogućava lako formiranje kontinuiranih filmova zbog velike pokretljivosti polimernih lanaca, a čvrstoća dobivenih filmova ovisi o vrsti i koncentraciji monomera. Da bi se dobio lateks željenih svojstava najčešće se miješaju dva ili više monomera različitih katakaarakteristika. Tako gumasti polimeri doprinose elastičnosti samog produkta, a staklasti polimeri tvrdoći i čvrstoći. Kopolimeri stiren-butadiena se koriste kao boje, papirnati premazi i kao podloga za tapeciranje. Kopolimeri poli(butadiena) i stiren-butadiena prvenstveno se koriste za proizvodnju sintetičke gume. Kopolimeri na bazi polietilena nalaze primjenu kao ljepila i boje, a poliakrilatni kopolimeri se koriste u bojama i pigmentnim vezivima¹³.

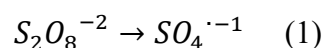
2.1.1.2. Disperzijski medij

Voda u većini slučajeva služi kao disperzijski medij u postupku emulzijske polimerizacije. Prednosti vode kao disperzijskog medija su njena cijena, inertnost i prihvatljivost za okoliš. Voda osigurava odličnu provodnost topline i nisku viskoznost. Također, voda djeluje i kao medij prijelaza monomera iz monomernih kapljica do micela, mjesto je raspada inicijatora i nastajanja oligomera, medij dinamičke izmjene emulgatora između faza i otapalo za emulgatore, inicijatore i druge sastojke¹¹. Tvrdoća vode može utjecati na veličinu čestica, nukleaciju i stabilnost čestica nastalih u procesu emulzijske polimerizacije. Stoga se najčešće koristi deionizirana voda. Također, voda kao disperzijski medij u emulzijskoj polimerizaciji treba imati niski sadržaj kisika jer kisik predstavlja slobodni radikalni čistač, koji može 'ugasiti' inicijalne radikale i na taj način odgoditi početak polimerizacije. Da bi se to spriječilo voda se često prije polimerizacije deoksigenizira pročišćavanjem plinovitim dušikom¹³.

2.1.1.3. Inicijatori

Uloga inicijatora je stvaranje slobodnih radikala koji iniciraju reakciju polimerizacije. Slobodni radikali nastaju redoks reakcijama ili termičkom razgradnjom inicijatora. Inicijatori slobodnih radikala mogu biti topljivi u vodi ili u ulju. Najčešće korišteni u vodi topljivi toplinski inicijatori su persulfati, kao npr. kalij-persulfat, natrij-persulfat i amonijev-persulfat. Ostali često korišteni toplinski inicijatori su vodikov peroksid (topljiv i u ulju i u vodi) te benzoil peroksid i azobisisobutironitril (AIBN) topljivi u uljnoj fazi¹¹. Sustavi redoks inicijatora (npr. tert-butil hidroperoksid / natrij metabisulfit) se koriste u slučajevima kad se polimerizacija mora provoditi pri nižim temperaturama (< 50°C) s ciljem dobivanja manje umreženih polimera. Redoks inicijatori se brzo raspadaju na slobodne radikale pa imaju ključnu ulogu kod usporavanja izrazito egzotermnih reakcija polimerizacije¹⁴. Za razliku od redoks inicijatora, toplinski inicijatori proizvode malu količinu slobodnih radikala na temperaturi nižoj od 50°C. Toplinski inicijatori se češće koriste od redoks inicijatora pri temperaturama od 75-90°C¹³. Najčešće korišteni inicijatori:

a) Persulfati



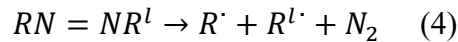
b) Vodikovi peroksidi



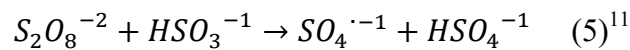
c) Organski peroksidi



d) Azo spojevi



e) Persulfat-bisulfiti

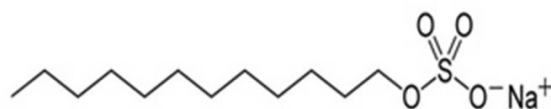


2.1.1.4. Emulgatori

Emulgatori (surfaktanti ili deterdženti) su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevinama, a sastoje se od hidrofobnog i hidrofilnog dijela¹¹. Hidrofobni dio je najčešće dugolančani ugljikovodik, a prema prirodi hidrofilnog dijela dijele se na:

- *anionske emulgatore* (negativno nabijen hidrofilni dio molekule)
- *kationske emulgatore* (pozitivno nabijen hidrofilni dio molekule)
- *amfoterne emulgatore* (u kojima hidrofilna svojstva ovise o pH)
- *neionske emulgatore* (u kojima je hidrofilni dio neionska komponenta, npr. polioli, derivati šećera ili lanci etilen oksida)¹⁴.

Anionski i neionski emulgatori se najčešće koriste u procesu emulzijske polimerizacije zbog njihove velike kompatibilnosti s negativno nabijenim česticama lateksa. Ionizacijom anionskog emulgatora stvara se negativni naboj na hidrofilnom dijelu molekule emulgatora. Natrij dodecil sulfat (SDS) je najčešće korišten anionski emulgator u procesu emulzijske polimerizacije. SDS ionizira u vodi kako je prikazano na *slici 1*.



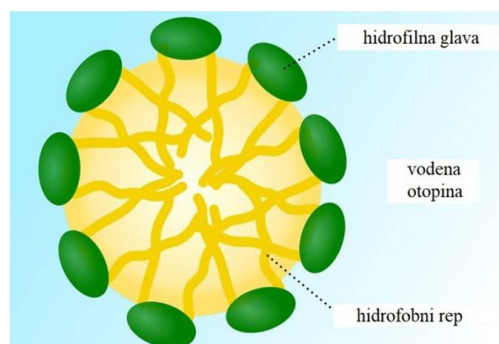
Slika 1. Struktura površinski aktivne tvari SDS¹⁵

Ionizacijom kationskog emulgatora u otopini stvara se pozitivni naboj na hidrofilnom dijelu molekule emulgatora. Ova skupina emulgatora se rijetko koristi u procesu emulzijske

polimerizacije zbog svoje nekompatibilnosti s anionskim emulgatorima i česticama lateksa. Primjer kationskih emulgatora su soli dugolančanih amina, poliamina i kvaternih amonijevih soli. Ionizacijom amfoternih emulgatora poput imidazol karboksilata i amini oksida, pri visokom pH dolazi do stvaranja negativnog naboja, a pri niskom pH do stvaranja pozitivnog naboja na hidrofilnom dijelu molekule emulgatora. Za razliku od prethodnih tipova emulgatora, neionski emulgatori ne disociraju u otopini. Neionski emulgatori su polioksietilen alkilfenoli, polioksietilen alkoholi i esteri karboksilnih kiselina¹³. Osim ovih vrsta emulgatora u emulzijskim polimerizacijama mogu se upotrijebiti polimerni i reaktivni emulgatori. Polimerni emulgatori ('zaštitni koloid') su često neionski vodotopivi polimeri kao što je poli-vinil alkohol i poli-vinil pirolidon. Upotrebljavaju se za povećanje stabilnosti čestica lateksa protiv koagulacije. Reaktivni emulgatori mogu kopolimerizirati s glavnim monomerom i kovalentno se vezati na površinu lateksa¹¹.

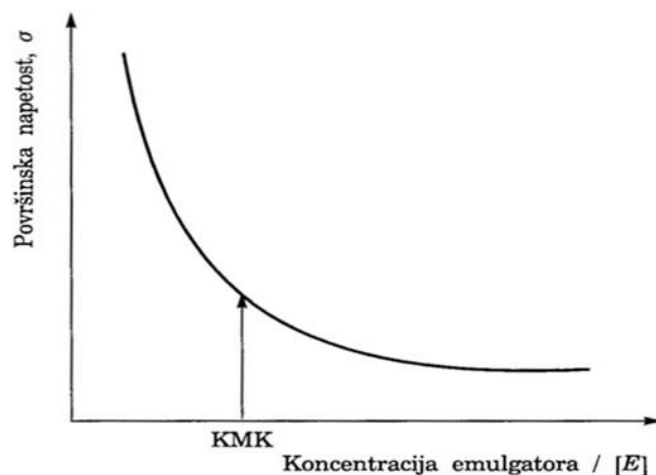
Odabir emulgatora temelji se na konceptu hidrofilno–lipofilnog balansa (HLB). Svaki emulgator ima vrijednost HLB od 0-20. Ako emulgator ima HLB vrijednost između 0 i 9, tada se radi o hidrofobnom emulgatoru topljivom u ulju, a ako je HLB vrijednost između 10 i 20 tada se radi o hidrofilnom emulgatoru topljivom u vodi. Emulgator s HLB vrijednosti 10 je hidrofilno-lipofilno uravnotežen što znači da je hidrofobni dio okrenut prema uljnoj, a hidrofilni prema vodenoj fazi³.

U vodenim otopinama, emulgatori pri niskim koncentracijama stvaraju prave molekularne otopine. Međutim, povećanjem koncentracije emulgatora nastaju nakupine molekula sastavljene od 50-100 molekula, tzv. micela (*slika 2*). U micelama molekule emulgatora orijentirane su tako da je njihov hidrofilni dio okrenut prema vodi, a hidrofobni prema unutrašnjosti micela.



*Slika 2. Micela emulgatora*¹⁶

U vodenim otopinama uspostavlja se ravnoteža u kojoj je većina molekula emulgatora u micelama, a dio je u obliku molekulne otopine. Koncentracija emulgatora pri kojoj započinje formiranje micela naziva se kritična micelarna koncentracija (KMK) i ona je karakteristična veličina svakog emulgatora. Povećanjem koncentracije emulgatora u vodi do KMK naglo se smanjuje površinska napetost između organske i vodene faze, kao što je vidljivo sa (slike 3)¹⁷.



Slika 3. Utjecaj koncentracije emulgatora [E] na površinsku napetost između vodene i monomerne faze¹

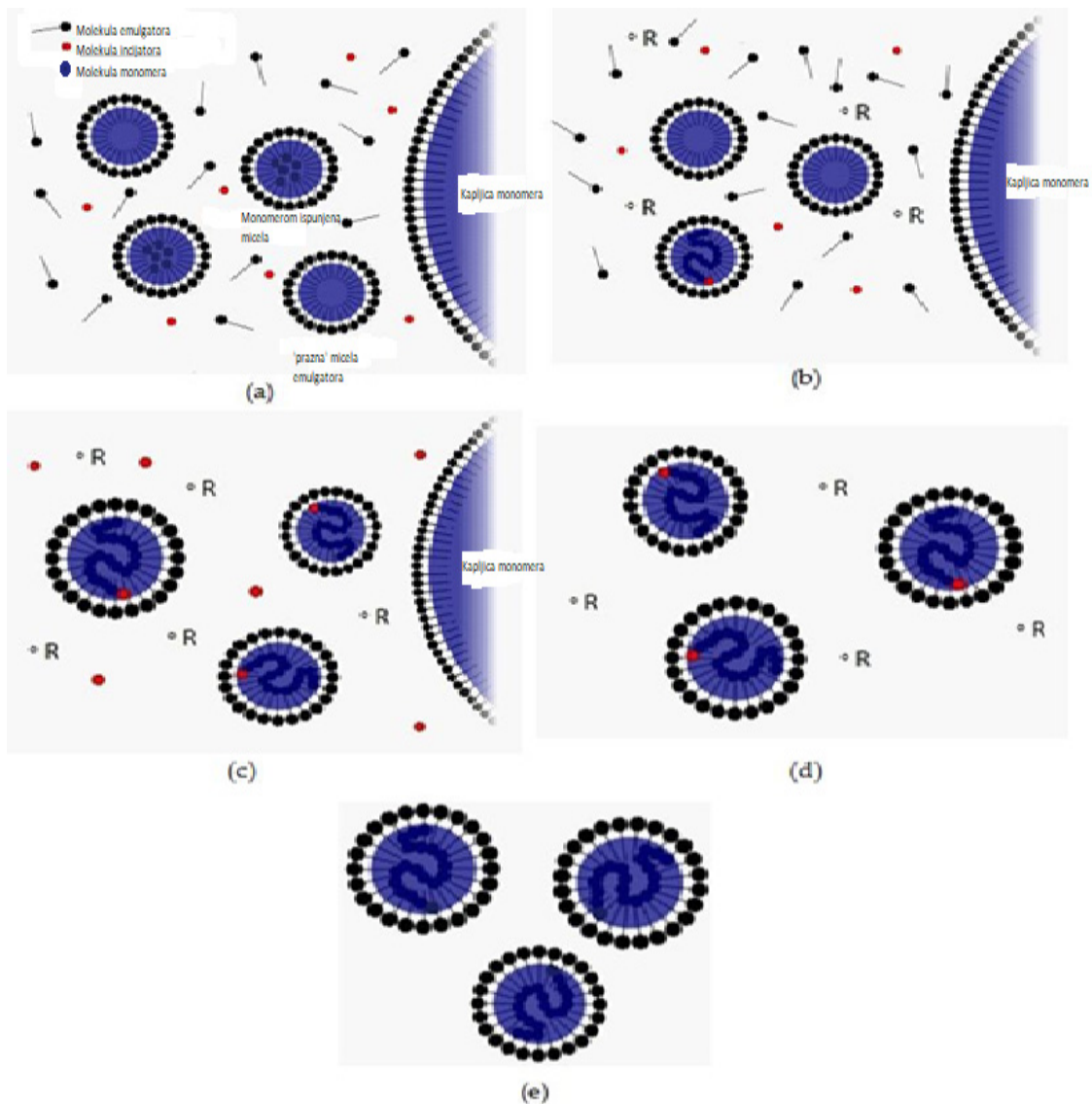
Važne funkcije emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji su: emulgatori stabiliziraju kapljice monomera, stvaraju micidele koje postaju mjesta polimerizacije, stabiliziraju formirane čestice lateksa kao i čestice koje nastavljaju rasti tijekom polimerizacije, te na taj način sprečavaju agregaciju rastućih čestica što rezultira stabilnim produktom¹³.

2.1.2. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Mehanizam emulzijske polimerizacije opisan je *Harkins-Smith-Ewartovom* kvantitativnom teorijom koja se sastoji od jednadžbi za određivanje brzine polimerizacije i broja nastalih čestica lateksa u emulzijskoj polimerizaciji¹¹. Ova je teorija primjenjiva samo na emulzijsku polimerizaciju hidrofobnih monomera u prisutnosti vodotopivih inicijatora i emulgatora koji stvaraju micidele pri koncentracijama značajno većim od kritične micelarne koncentracije (KMK). Shematski prikaz *Harkins-Smith-Ewartove* teorije prikazan je na slici 4. Na samom početku polimerizacije, u sustavu se nalaze kapljice monomera (promjera 1-10 μm)

stabilizirane molekulama emulgatora i monomeri u nabubrenim molekulama emulgatora (promjera 5-10 nm) pod uvjetom da je koncentracija emulgatora iznad KMK¹¹.

Samo mala količina (otprilike 1%) monomera je stabilizirana molekulama emulgatora i neznatna količina (oko 0,04%) se otopi u vodenoj fazi, dok je najveća količina monomera dispergirana u obliku kapljica monomera stabiliziranih molekulama emulgatora, koji služe kao spremnici monomera tijekom polimerizacije. Dakle, sustav prije inicijacije sadrži: vodenu fazu, kapljice monomera stabilizirane molekulama emulgatora i dispergirane u vodenoj fazi te monomere unutar nabubrenih micela emulgatora. Osim toga, mogu postojati male količine otopljenih molekula emulgatora i 'prazne' micelle emulgatora. Polimerizacija započinje dodavanjem inicijatora u sustav¹¹.



Slika 4. Shematski prikaz mehanizma emulzijske polimerizacije¹¹

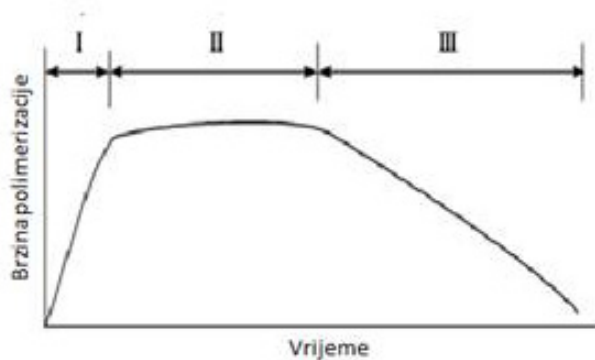
Prema *Harkins-Smith-Ewartovoj* teoriji mehanizam emulzijske polimerizacije se odvija u 3 intervala: početna faza (stvaranje čestica ili nukleacija), faza rasta čestica i završna faza.

Početna faza, odnosno interval I naziva se još i nukleacija. Dodatkom inicijatora, nastali slobodni radikali difundiraju kroz vodenu fazu do nabubrenih micela emulgatora (zbog njihove velike ukupne površine) u kojima se nalaze monomeri, te iniciraju početak polimerizacije¹¹. Slobodni radikali mogu difundirati i do kapljica monomera koje su stabilizirane molekulama emulgatora i tu započeti inicijaciju, ali obično takva inicijacija nije značajna u usporedbi s inicijacijom u nabubrenim micelama emulgatora unutar kojih se nalaze molekule monomera. Reakcija propagacije traje sve dok sljedeći slobodni radikal ne difundira u nabubrenu micelu i s polimernim radikalom terminira reakciju. Završetak intervala I postignut je iscrpljivanjem micela¹⁸. Tijekom I faze, brzina polimerizacije se povećava s povećanjem vremena reakcije i samo jedna od 100-1000 micela postaje polimerna čestica¹¹. U ovoj fazi se ostvaruje do 10% konverzije monomera u polimer¹⁹.

Nakon završetka procesa nukleacije čestica, polimerizacija se homogeno odvija u nastalim polimernim česticama jer se koncentracija monomera konstantno održava difuzijom monomera iz kapljica monomera. Brzina polimerizacije u fazi rasta čestica je konstantna. Povećanjem veličine polimernih čestica smanjuju se kapljice monomera. Interval II se završava potpunim nestankom kapljica monomera i u tom trenutku polimerne čestice sadrže sve neizreagirane monomere. Stupanj konverzije monomera u polimer u intervalu II je 50 do 80%.

U završnoj fazi polimerizacija se nastavlja unutar polimernih čestica nastalih u I fazi koje su rasle u II fazi. Potpunim nestankom molekula monomera tj. njihovom potpunom konverzijom u polimer se završava III faza mehanizma emulzijske polimerizacije¹¹.

Faze mehanizma emulzijske polimerizacije mogu se promatrati u grafičkom prikazu ovisnosti brzine polimerizacije o vremenu trajanja polimerizacije (*slika 5*)¹⁹.

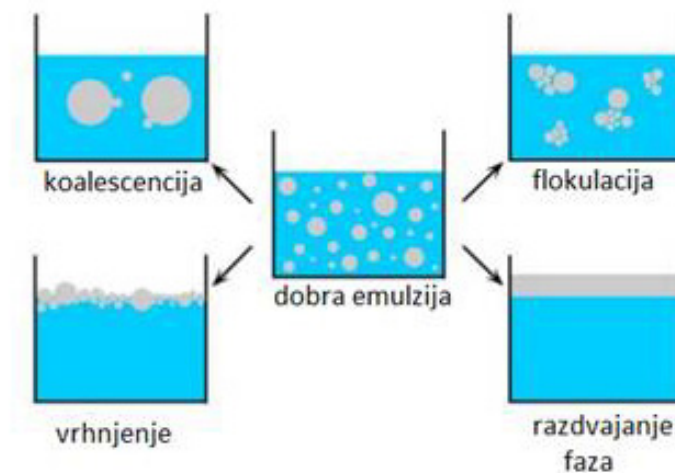


Slika 5. Brzina polimerizacije kao funkcija vremena trajanja polimerizacije²⁰

U prvoj fazi brzina polimerizacije se povećava s povećanjem vremena polimerizacije. Razlog tomu je što primarni slobodni radikali nastali razgradnjom inicijatora pokreću polimerizaciju, te se tijekom nukleacije povećava broj polimernih čestica. Zatim slijedi faza II u kojoj je brzina polimerizacije konstantna jer su broj čestica, koncentracija monomera i prosječan broj slobodnih radikala unutar svake čestice približno konstantni. U III fazi brzina polimerizacije se smanjuje jer više nisu prisutne kapljice monomera koje služe kao spremnik monomera tijekom polimerizacije¹⁹.

2.1.3. Stabilnost emulzija

Emulzija se sastoji od dviju međusobno nemješljivih kapljevin, od kojih je jedna u obliku kapljica raspršena u drugoj tzv. kontinuiranoj fazi²¹. Da bi došlo do miješanja komponenti ovakvog sustava potrebna je treća komponenta – emulgator. Izbor emulgatora je presudan u formiranju emulzije te uvelike utječe na stabilnost emulzije²². Emulzije su termodinamički nestabilni sustavi, a pojam 'stabilnosti' emulzije odnosi se na životni vijek emulzije. U tom kontekstu mogu se navesti tri važna efekta prikazana na slici 6:

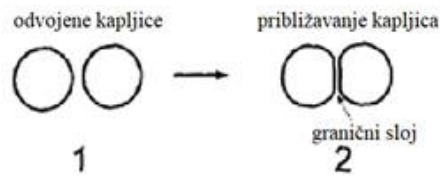


Slika 6. Mehanizmi destabilizacije emulzije²³

1. *Vrhljenje i sedimentacija* koji nastaju uslijed razlike u gustoći faza emulzije, a sam efekt nije nužno povezan s agregacijom kapljica, te se kapljice mogu redispergirati. Općenito, ovakve emulzije se ne smatraju nestabilnima.
2. *Flokulacija ili koagulacija* dispergiranih tekućih čestica je vrsta emulzijske nestabilnosti. Odnosi se na međusobno agregiranje kapljica u emulziji. Emulzija nije uništena sve dok postoje pojedine kapljice jer se kapljice mogu redispergirati.
3. *Koalescencija* je pojava nakupljanja kapljica uslijed čega dolazi do razdvajanja faza i nepovratnog uništenja emulzije. Uzrok koalescencije je tendencija kapljica smanjenju površine i povećanju vlastitog volumena. Brzina koalescencije kapljica predstavlja kvantitativnu mjeru stabilnosti emulzije³.

Emulzija se može stabilizirati dodatkom emulgatora ili dodatkom krutih čestica. Emulgator se smješta na međupovršinu između dviju faza i tvori žilav, elastični film koji ne puca prilikom sudara kapljica. Emulgator mora biti u dovoljnim količinama prisutan na međupovršini između dvije faze. Na taj način se osigurava brza adsorpcija emulgatora i dovoljno se smanji međupovršinska napetost kako bi se faze separirale u kapljice. Daljnje smanjenje čestica dispergirane faze uzokuju turbulencije (miješanje) u sustavu pa se molekule emulgatora šire po međupovršini faza. U ovoj fazi je nužna dodatna količina emulgatora iz mase otopine te brzina difuzije emulgatora na međupovršini mora biti dovoljno velika. Adsorbirani sloj emulgatora onemogućava koalescenciju kapljica dispergirane faze i na taj način stabilizira

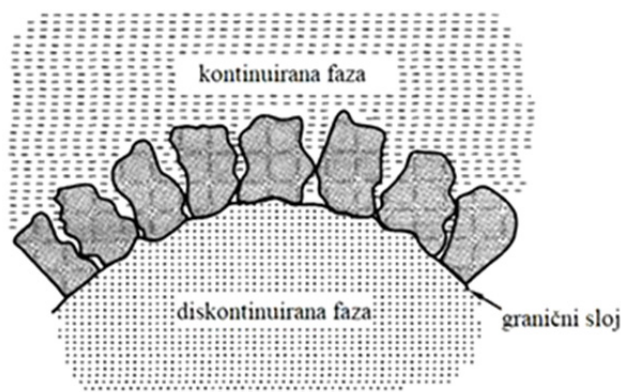
emulziju. Približavanjem čestica dispergirane faze, kontinuirana faza između čestica stvara granični sloj (*Slika 7*)²⁴.



Slika 7. Formiranje graničnog sloja približavanjem čestica dispergirane faze²⁴

Molekule emulgatora kontinuirano difundiraju iz vanjske kontinuirane faze u granični sloj i smanjuju međupovršinsku napetost difuzijom što je spor proces zbog dugog difuzijskog puta. Međupovršinska napetost u graničnom sloju smanjuje se sporije nego na drugim međupovršinama između kapljice i vanjske faze. Adsorbirani sloj se fizički pomiče duž međupovršine ulje/voda u područje između dvije kapljice i sa sobom nosi tanki sloj kapljevine što sprječava stanjivanje graničnog sloja i time koalescenciju kapljica dispergirane faze²⁴.

Sitne krute čestice značajno manje od kapljica u emulziji također mogu biti stabilizatori emulzije uz uvjet da su dobro navlažene vodom ili uljem kako bi se krute čestice smjestile na međupovršinu ulje/voda i na taj način spriječili koalescenciju unutarne faze (*Slika 8*)³.



Slika 8. Akumulacija krutih čestica na međupovršini ulje/voda³

Kinetička stabilnost ili nestabilnost emulzija o različitim faktorima koji utječu na brzinu koalescencije:

Priroda međufaznog filma

Stabilnost emulzije ovisi o mehaničkoj čvrstoći filma, a film mora biti vrlo elastičan kako ne bi puknuo prilikom sudara kapljica. S obzirom da čisti emulgatori stvaraju slabo pakirani međupovršinski film niske mehaničke stabilnosti, najbolje je koristiti smjesu emulgatora jer se tada elektrostatsko odbijanje između ionskih skupina smanjuje i hidrofobni ugljikovodični lanci se mogu gušće pakirati pa je dobivena emulzija stabilnija²⁴.

Elektrostatska i sterička barijera

U o/w emulzijama hidrofilni dio molekule emulgatora je okrenut prema vodi i električni naboj na kapljicama sprječava koalescenciju. Kod emulzija stabiliziranih ionskim emulgatorima naboj na kapljici je istovjetan naboju emulgatora, dok se kod emulzija stabiliziranih neionskim emulgatorima dispergirane kapljice nabijaju adsorpcijom iona iz vodene faze ili gibanjem i trenjem kapljica u kontinuiranoj fazi odvojenih električnim dvoslojem. Faza s većom dielektričnom konstantom je pozitivno nabijena. Emulgatori s velikim molekulnim masama stabiliziraju emulziju steričkim odbijanjem²⁴.

Viskoznost kontinuirane faze

Viskoznost kontinuirane faze utječe na difuziju kapljica. Niska konstanta difuzije smanjuje broj sudara kapljica čime se smanjuje brzina koalescencije. Koncentriranije emulzije imaju veću viskoznost od razrijeđenih i stabilnije su jer viskoznost kontinuirane faze raste s brojem kapljica dok difuzija opada. Stabilnost emulzija se povećava dodatkom ugušćivača kao što su celulozni derivati, škrob, poli (vinilalkohol), poli (vinilacetat)²⁴.

Volumni udio dispergirane i kontinuirane faze

Povećanjem volumena dispergirane faze u odnosu na volumen kontinuirane faze povećava se površina međufaznog filma što dovodi do smanjenja stabilnosti emulzije. U tom slučaju emulzija je nestabilna sa stajališta inverzije faza u emulziji jer je sloj emulgatora oko dispergirane faze veći nego je potrebno da okruži kontinuiranu fazu²⁴.

Raspodjela veličine kapljica

Veće kapljice su termodinamički stabilnije od manjih jer je omjer površine i volumena manji. Kao rezultat veće kapljice rastu na trošak manjih sve dok se emulzija ne uništi. Uža raspodjela veličina kapljica daje stabilniju emulziju²⁴.

Temperatura

Brzina koalescencije emulzije značajno ovisi o temperaturi. Promjenom temperature mijenja se slobodna energija površine kapljevina (γ) što utječe na slobodnu energiju međupovršine. Za većinu kapljevina povećanjem temperature smanjuje se γ te se povećava brzina koalescencije dok se stabilnost emulzije smanjuje²⁴.

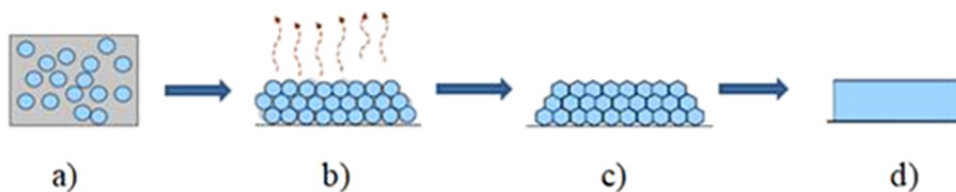
2.2. Formiranje filma iz emulzije

Postupak prevođenja vodene disperzije polimernih čestica, tzv. lateksa u kontinuirani polimerni film izravno utječe na konačnu morfologiju i svojstva formiranog filma²⁵. Proces formiranja filma napreduje u nekoliko faza prikazanih na *slici 9*.

U prvoj fazi, često nazivanoj i fazom sušenja, dolazi do isparavanja vode prilikom čega se čestice lateksa počinju međusobno približavati i dodirivati.

Zatim slijedi faza deformacije u kojoj uslijed daljnjeg isparavanja vode i komprimiranja kapilarnim silama se mekane čestice lateksa počnu deformirati i poprimiti heksagonalne oblike⁸. Tijekom ove faze formiranja filma mogu nastati pukotine. Naime, uslijed isparavanja vode povećava se koncentracija krute tvari i da bi nastao film čestice lateksa moraju nadvladati odbojne sile^{25,26}. Njihovim približavanjem dolazi do deformacije mekih čestica i na taj način se 'zatvaraju' prisutne pore i u konačnici nastaje kontinuirani film. U prisutnosti tvrdih čestica dolazi do naprezanja i stvaranja pukotina, odnosno nastajanja diskontinuiranog filma. Ukoliko je T_g lateksa veći od temperature na kojoj se provodi formiranje filma, velika je vjerojatnost da formirani film sadrži pukotine. Velika brzina sušenja filma pogoduje nastajanju velikog broja malih pukotina, a mala brzina sušenja nastajanju malog broja većih pukotina²⁶.

U završnoj fazi (koalescencija čestica), ako su čestice meke i polimerni lanci pokretljivi dolazi do međupovršinske interdifuzije polimernih lanaca i formira se film. Brzina stvaranja filma se može ubrzati dodatkom sredstava za konverziju i povišenjem temperature⁸.

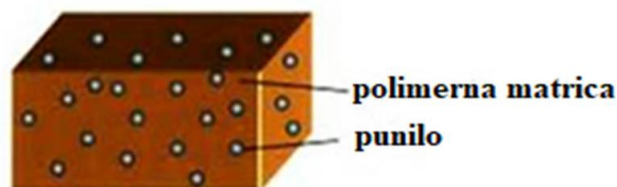


Slika 9. Proces formiranja filma: a) emulzija ili lateks, b) isparavanje otapala i približavanje čestica lateksa, c) deformacija čestica, d) formirani film²⁶

MFFT (eng. *Minimum Film Formation Temperature*) je minimalna temperatura pri kojoj dolazi do formiranja kontinuiranog filma, a određena je lijevanjem lateksa na podlogu. MFFT je, između ostalog funkcija temperature staklastog prijelaza (T_g)⁸. U većini slučajeva, MFFT je veća od T_g . Ukoliko se lateks lijeva na temperaturi iznad MFFT kohezivne sile djeluju na čestice lateksa, čestice se deformiraju i formira se kontinuirani prozirni film. Ako se lateks lijeva na temperaturi ispod MFFT, čestice lateksa se neće deformirati i formira se diskontinuirani neprozirni film. Film je neproziran zbog prisutnosti pukotina koje raspršuju svjetlost²⁷.

2.3. Nanokompozitni materijali

Polimerni materijali koji sadrže punila nazivaju se polimerni kompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta odnosno punilo diskontinuirana faza sustava (Slika 10)⁵.



Slika 10. Shematski prikaz kompozita⁵

Osnovni cilj dodatka punila polimernim materijalima bio je sniženje cijene materijala i gotovog proizvoda, a kasnije se spoznalo da dodatak punila može i poboljšati svojstva polimernog materijala. Dodatkom mikropunila narušavaju se neka svojstva kao što su porast

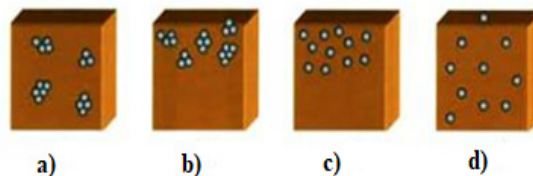
gustoće i krтости, narušavanje prozirnosti i pogoršanje mehaničkih svojstava. Stoga je u primjeni i razvoju polimernih kompozita s mikropunilima dosegnut maksimum, a istraživanja su usmjerena u područje nanokompozita⁵.

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadrže punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Najčešće korištena punila u polimernim nanokompozitima su slojevita nanopunila, istoosna nanopunila, ugljikove nanocjevčice i kvantne točke. Najčešće korištena istoosna nanopunila su iz skupine metalnih oksida (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 i dr.) ili metala (Ag, Au)⁵.

Polimerni nanokompoziti mogu pokazati bolja svojstva u odnosu na čiste polimere, kao što su veća čvrstoća, veći modul, dobra dimenzijska i kemijska stabilnost i sl.²⁸

Znatne razlike u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju⁵.

Primarni cilj kod pripreme nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimernoj matrici. Pojam dispergiranost punila opisuje razinu aglomeriranosti punila, a raspodjela punila homogenost punila u polimernoj matrici⁵.



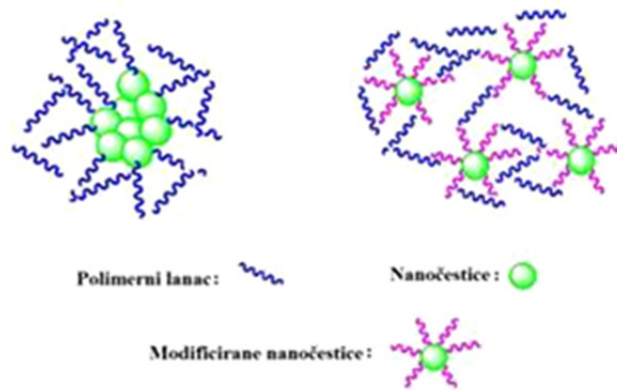
Slika 11. Moguće morfologije nanokompozita: a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela ali dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila⁵

2.3.1. Priprava nanokompozita

Nanokompoziti se mogu pripremiti zamješavanjem čestica nanopunila u talini polimera ili u otopini polimera te *in situ* polimerizacijom organske ili anorganske faze. Glavni nedostatak postupka pripreme iz taline je znatan porast viskoznosti taline uzrokovan dodatkom nanopunila, te mogućnost toplinske i mehaničke razgradnje polimera s obzirom da se ovaj

proces odvija na povišenim temperaturama. Postupak pripreve iz otopine zasniva se na dispergiranju punila u otopini polimera u dobrom otapalu, a nedostatak ovog procesa pripreve je korištenje velikih količina organskih otapala koji su ekološki i ekonomski neprihvatljivi⁵.

Postupak pripreve *in situ* polimerizacijom zasniva se na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera. Zatim slijedi polimerizacija monomera standardnim procesima polimerizacije. Ključni problem u pripravi nanokompozita ovom metodom je odgovarajuća dispergiranost punila u monomeru. Da bi se poboljšala dispergiranost i raspodjeljenost punila u polimernoj matrici te ostvarila dobra međudjelovanja punila s polimernom matricom, pripravi nanokompozita obično prethodi modifikacija površine punila (Slika 12)⁶.



Slika 12. Stanje dispergiranosti modificiranih i nemodificiranih nanočestica u polimernoj matrici²⁸

Kompatibilnost anorganskog punila i polimera se povećava uspostavljanjem fizikalno-kemijskih ili kemijskih veza na međupovršini punilo/polimer. Oblaganjem površine punila tankim polimernim slojem omogućava se kontrola razmaka između čestica, također čestice punila se na taj način štite od kemijske (oksidativne, toplinske, fotokemijske) i fizičke razgradnje. Ovakva morfologija gdje je punilo obloženo polimerom naziva se jezgra-ljuska morfologija. Na ovaj način se dobije i optimalna dispergiranost punila unutar polimerne matrice, te dobiveni materijali pokazuju bolja svojstva kao što su npr. stabilnost, trajnost i bolja mehanička svojstva²⁹.

Kako bi se postiglo formiranje polimerne ljuske oko mineralne čestice i poboljšala kompatibilnost hidrofobnog polimera i hidrofilne površine anorganske čestice sinteza mora

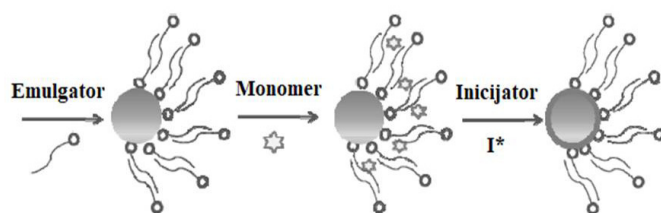
biti usmjerena na postizanje fizikalno-kemijske ili kemijske veze na međupovršini između organske i anorganske čestice³⁰. Na površinu čestice punila potrebno je dovesti funkcionalne skupine poput inicijatora, silana ili monomera s ciljem poticanja polimerizacije organske faze s površine mineralne čestice³¹.

Gotovo svi metali (osim plemenitih metala) prekriveni su oksidnim slojem koji štiti metal. Pri atmosferskim uvjetima većina tih oksidnih slojeva završava s hidroksilnim skupinama, preko kojih se uslijed modifikacije površine metalnog oksida vežu organske molekule na površinu metala reakcijama kondenzacije³².

Fizikalne interakcije između matrice i punila se mogu postići npr. primarnom adsorpcijom preko vodikovih veza ili elektrostatskim interakcijama, dok se kemijska veza između polimera i anorganske faze može ostvariti primjerice vezanjem silana na površinu anorganske čestice preko organskih ili anorganskih reaktivnih skupina³¹. Silani su dvofunkcionalni spojevi opće formule $(R)_{4-n}-Si-X_n$ gdje je X halogen ili alkoksi skupina koja se kemijski veže s hidroksilnim skupinama na površini punila, a R reaktivna skupina (vinilna, amino, epoksi i dr.) koja reagira s polimernom matricom⁵.

2.3.1.1. Modifikacija površine punila neionskim emulgatorom

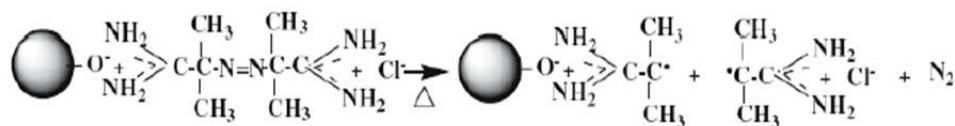
Do interakcija dolazi između hidrofilne glave emulgatora i OH skupina s površine anorganske čestice, dok je hidrofobni dio emulgatora okrenut prema vodenoj strani (*slika 13*)³¹. Drugi sloj emulgatora se zatim adsorbira na prvi kako bi se uspostavilo energetski stabilno stanje. Direktna posljedica adsorpcije emulgatora na površini mineralne čestice je stvaranje hidrofobnog unutarnjeg sloja u kojem su monomeri topljivi te može doći do polimerizacije na međufazi matrica/punilo.



Slika 13. Enkapsulacija mineralnih čestica polimerom mehanizmom adsorpcije neionskog emulgatora na površinu punila³¹

2.3.1.2. Modifikacija površine punila kationskim inicijatorom

Kationski inicijator se preko elektrostatskih interakcija adsorbira na negativno nabijenu površinu anorganske čestice (slika 14)³¹.



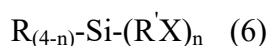
Slika 14. Adsorpcija kationskog inicijatora AIBA na površinu anorganske čestice³¹

Kad je AIBA adsorbiran na anorgansku česticu povišenjem temperature dolazi do raspada inicijatora na radikale te do reakcije polimerizacije s površine anorganske čestice. Pozitivno nabijene čestice lateksa koje su fizički adsorbirane na anorganske čestice postaju mjesta polimerizacije i rastu u veličinu uslijed njihove sposobnosti zarobljavanja monomera i slobodnih radikala³¹. Često se u sintezama s kationskim inicijatorom koristi i neionski emulgator za stabilizaciju nastalih nanokompozitnih čestica. Neionski emulgator tvori sloj oko površine anorganske čestice.

2.3.1.3. Modifikacija površine punila silanima

Silani su organometalni spojevi koji se često koriste u kompozitnim materijalima kao promotori adhezije, njihova bifunkcionalna struktura omogućuje korištenje silana kao sredstva za vezivanje zbog njihove reaktivne hidroksilne grupe.

Opća formula silana je:



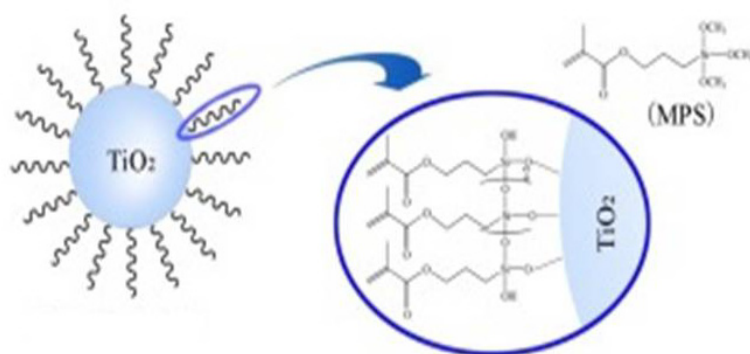
$n = 1,2$

R – alkoksi skupina

X – organofunkcionalna skupina

R' – alkilni most koji povezuje silicijev atom i organofunkcionalnu skupinu

Alkilna skupina može poboljšati kompatibilnost s nepolarnom polimernom matricom zbog slične polarnosti, a reaktivna organofunkcionalna skupina reagira s polimernom matricom pri čemu može doći do kemijskog vezanja ukoliko je ta organofunkcionalna skupina fizikalno kompatibilna s polimernom matricom. Na *slici 15* je prikazana čestica TiO_2 modificirana MPS-om³¹.



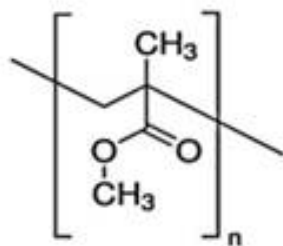
Slika 15. Površina čestice TiO_2 modificirana MPS-om³³

2.4. Polimeri estera akrilne kiseline

Od velikog broja estera akrilne kiseline tehnički su najvažniji poliakrilati sa sljedećim alkilnim skupinama (R): -metil, -etil, -*n*-butil i 2-etil-heksil. Povećanjem veličine alkilne skupine smanjuje se staklište polimera, a povećava elastičnost. Poliakrilati su kemijski vrlo postojani polimeri, prije svega prema oksidacijskoj razgradnji i djelovanju svjetla, kiselina i lužina pa se najviše upotrebljavaju kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila pri obradi papira, tekstila, kože i drva¹. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine „zelenu“ alternativu premazima na bazi organskih otapala³⁴.

2.4.1. Poli (metil-metakrilat) – PMMA

Poli (metil-metakrilat) (PMMA) je do godine 1933. upotrebljavan samo za zaštitne premaze, a tek razvojem procesa proizvodnje blokova u njemačkoj tvrtci Rohm & Haas dobiva se proizvod poznat pod komercijalnim nazivom pleksi-staklo (*'plexiglas'*). Danas se PMMA (*slika 16*) najviše i primjenjuje kao plastomerni materijal, dobrih mehaničkih svojstava i velike kemijske postojanosti⁹.



Slika 16. Kemijska struktura PMMA

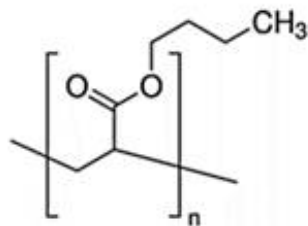
Poli (metil-metakrilat) je amorfan polimer, dobrih mehaničkih svojstava, velike prozirnosti; propušta 93% bijele svjetlosti i 75% ultraljubičastog zračenja, što mu daje bolja optička svojstva od stakla pa je nazvan i '*organsko staklo*'. Supstituenti smanjuju elastičnost polimernih molekula, a polarnost esterskih skupina ujedno povećava međumolekulne sile, uzrokujući visoku čvrstoću i površinsku tvrdoću. Usljed izražene polarnosti molekula visoke je permeativnosti. Dobre je preradljivosti i postojanosti oblika, izuzetno je postojan na djelovanje atmosferilija, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Mehanička mu svojstva značajno ovisi o molekularnoj masi i udjelu omekšavala⁹.

Njegova su lošija svojstva krtost, niska temperatura uporabe (60-80°C) i zapaljivost, a pri preradi je potrebno lagano hlađenje izrađevina da se izbjegnu unutrašnje napetosti⁹.

Najveća primjena PMMA je u građevinarstvu, za ostakljivanje zgrada, vozila (vjetrobriani), signalne uređaje, instrumente, sanitarni i crtači pribor, namještaj. Poluproizvodi su: ploče, cijevi, štapovi i sl. Kopolimerizacijom MMA s monomerima kao što su stiren, akrilati, vinilni esteri i dr., dobivaju se vezivni materijali za lakove⁹.

2.4.2. Poli (butil-akrilat) – PBA

Poli (butil-akrilat) elastičan je polimer koji se dobiva polimerizacijom butil-akrilata. Odlikuje ga mala čvrstoća, velika rastezljivost, prozirnost i otpornost na lom¹⁰. Kemijska struktura PBA prikazana je na *slici 17*.

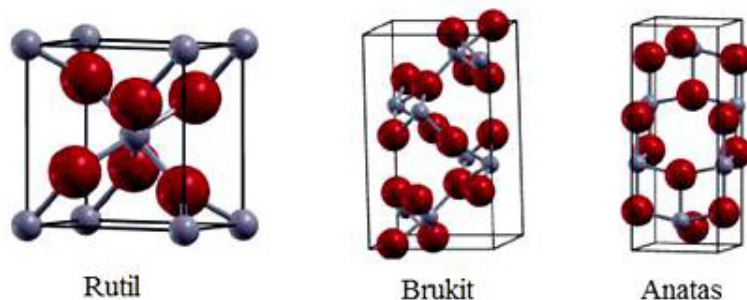


Slika 17. Kemijska struktura PBA

2.5. Titanijev dioksid (TiO₂)

TiO₂ pripada porodici oksida prijelaznih metala³⁵. Prirodni je mineral i ima široku primjenu koja uključuje aditive za hranu, premaze, papir, plastiku, kreme za sunčanje i kozmetiku. TiO₂ se najčešće koristi kao bijeli pigment zbog svoje bijele boje, visokog difrakcijskog indeksa i sposobnosti da reflektira svjetlost³⁶. Široko područje primjene TiO₂ se može pripisati njegovoj kemijskoj inertnosti, netoksičnosti, niskoj cijeni, antibakterijskim svojstvima, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti i drugim povoljnim svojstvima³⁷.

Tri uobičajna polimorfa TiO₂ su anatas, brukit i rutil koja su prikazana na slici 18. Anatas i rutil imaju tetragonsku, a brukit romboedarsku kristalnu strukturu²⁶. Na sobnoj temperaturi, rutil je termodinamički najstabilnija faza, dok se preostale dvije faze, anatas i brukit također mogu prevesti u rutilnu fazu pri visokim temperaturama³⁴.



Slika 18. Kristalne modifikacije titanijevog dioksida³⁸

Titanijev dioksid je najviše istraživani UV apsorber za premaze. Kako bi se povećala stabilnost premaza potrebno je smanjiti fotokatalitičku stabilnost TiO₂. Anatasni i rutilni TiO₂ pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a budući da je anatazni oblik

fotoaktivniji od rutilnog oblika za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi se rutilni oblik³⁴.

Zbog velikog omjera površine u odnosu na veličinu, nanočestice TiO_2 imaju veliku tendenciju aglomeriranja⁷. Kako bi se prevladao problem aglomeracije nanočestica punila, površina punila se obično modificira spojevima silicija, aluminosilikatima i organosiloksanima kako bi se poboljšala dispergiranoost nanočestica u premazu i njihova fotoaktivnost³⁴. Često se koriste i polimerna sredstva za dispergiranje koja sadrže različite funkcionalne skupine. Za dispergiranje anorganskih čestica u vodenom mediju najčešće se koriste poliakrilna kiselina, poliakrilamid i njihovi kopolimeri⁷.

Prednosti TiO_2 su neotrovnost i stabilnost pod utjecajem UV svjetlosti, a nedostaci da se teško dispergira i potencijalni je fotokatalizator³⁴.

2.6. Tehnike karakterizacije

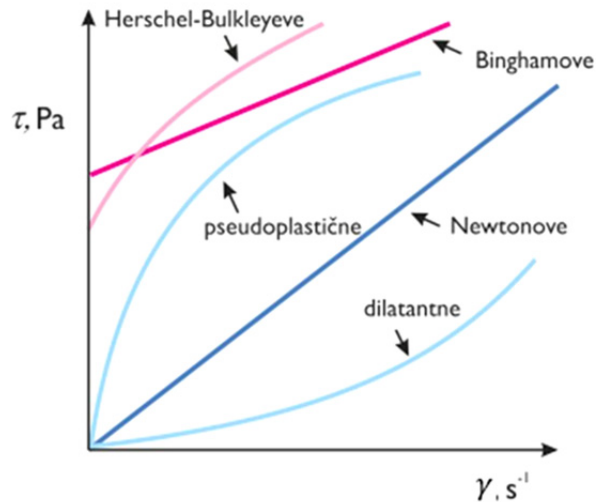
2.6.1. Reološka svojstva

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem deformacija i tečenja čvrstih i tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile³⁹. Pod deformacijom se podrazumijeva promjena oblika i dimenzija nekog tijela pod utjecajem sile, a pod pojmom tečenja kontinuirana promjena deformacije s vremenom. Osnovna reološka svojstva krutih materijala su elastičnost i plastičnost, a tekućih fluida viskoznost⁴⁰. Viskoznost je svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj deformaciji. Ona predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koje djeluje kao otpor promjeni položaja molekula prilikom strujanja fluida, kada se fluid nalazi pod djelovanjem smičnog naprezanja⁴¹.

S obzirom na reološka svojstva, kapljevine se dijele na Newtonske i ne-Newtonske. Newtonove kapljevine su kapljevine kod kojih je smično naprezanje proporcionalno smičnoj brzini, a njihovo ponašanje slijedi Newtonov zakon viskoznosti:

$$\tau = \gamma * \eta \quad (7)$$

Viskoznost Newtonovih kapljevine ostaje konstantna promjenom smične brzine, a iskazana je nagibom pravca. Ne-Newtononske kapljevine se ne ponašaju po Newtonovom zakonu jer njihova viskoznost ovisi o smičnoj brzini, to jest smičnom naprezanju. U ne-Newtonskim kapljevinaama odnos između sile i deformacije nije stalan, te se one mogu podijeliti u dvije skupine prikazane na slici 19. U prvu skupinu spadaju Ostwald de Waeleove kapljevine koje mogu biti pseudoplastične ili dilatantne. Drugu skupinu čine viskoplastične kapljevine koje mogu imati Herschel- Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje.



Slika 19. Prikaz Newtonskih i ne-Newtonskih kapljevina u reološkom dijagramu⁴²

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

Stacionarne ili vremenski neovisne ne-Newtonove kapljevine su pseudoplastične, dilatantne, Herschel- Bulkleyeve i Binghamove, dok nestacionarne ili vremenski ovisne ne-Newtonove kapljevine mogu biti tiksotropne i reopeksne.

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

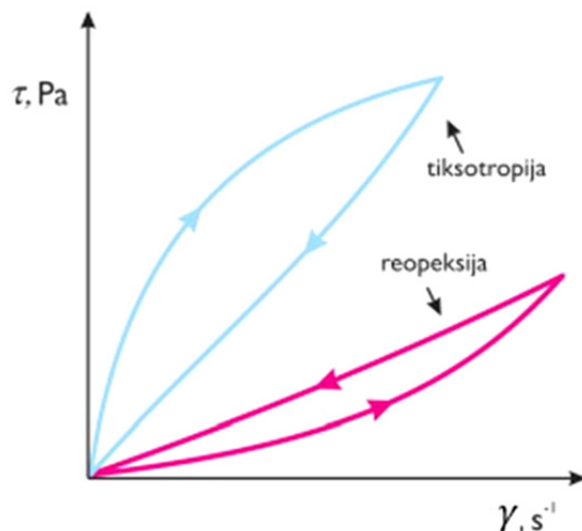
$$\tau = k * \gamma^n \quad (8)$$

gdje su: k - koeficijent konzistencije

n - indeks tečenja.

Njihova viskoznost mijenja se sa smičnom brzinom, ali je tijekom vremena konstantna. S obzirom na indeks tečenja, n , ne-Newtonske kapljevine pokazuju pseudoplastično ($n < 1$) i dilatantno ponašanje ($n > 1$).

Česta je pojava kod ne-Newtonskih kapljevina promjena viskoznosti s vremenom pri konstantnoj smičnoj brzini. Ova promjena vidljiva je u pojavi histereze u reološkom dijagramu prikazanom na slici 20.



Slika 20. Pojava histereze zbog vremenske ovisnosti viskoznosti⁴²

Tiksotropija je pojava smanjenja viskoznosti s vremenom, a reopeksija je obrnuta pojava, povećanje viskoznosti kapljevine s vremenom. Ista kapljevine ponekad može pokazivati oba svojstva, ovisno o području smične brzine. Tiksotropija se uglavnom javlja kod pseudoplastičnih kapljevine⁴².

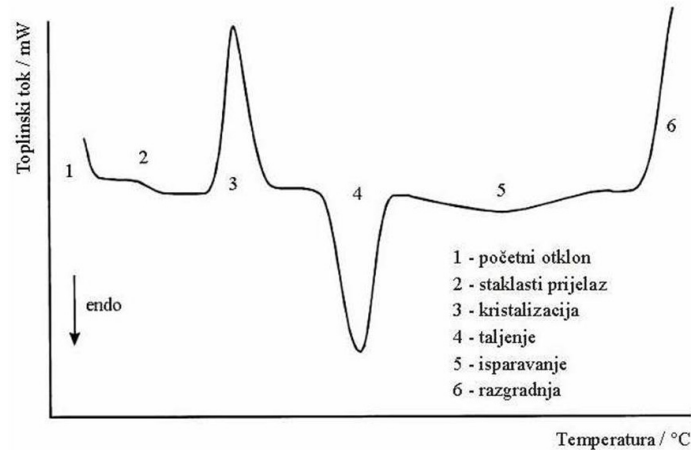
2.6.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je instrumentalna tehnika koja služi za mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Načelo rada ove metode temelji se na zagrijavanju ili hlađenju ispitivanog uzorka i inertnog, referentnog uzorka programiranom brzinom. Za vrijeme DSC mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ($\Delta T=0$), a da bi se to ostvarilo uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline, koja se registrira kao pik na DSC krivulji. Prilikom zagrijavanja i hlađenja uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje ili kristalizacija) koji rezultiraju endotermnim ili egzotermnim efektima.

Primjenom DSC-a dobiva se niz podataka važnih za karakterizaciju polimera kao što su:

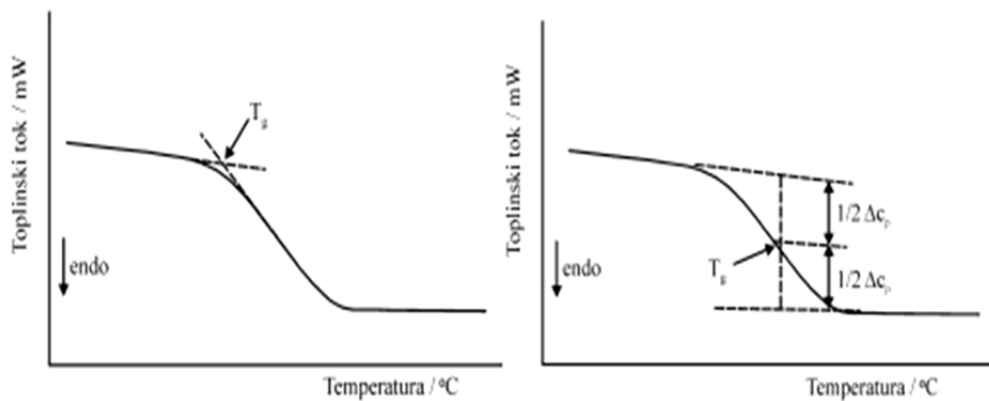
- specifični toplinski kapacitet (C_p),
- promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (ΔC_p),
- temperature faznih prijelaza: staklište (T_g), talište (T_t), kristalište (T_c),
- topline faznih prijelaza: toplina taljenja (ΔH_t), toplina kristalizacije (ΔH_c)⁴³.

Na slici 21 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u ispitivanom uzorku⁴⁴.



Slika 21. Opći DSC termogram⁴⁴

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje⁴⁵. Staklište je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Eksperiment se provodi kroz dva uzastopna, programirana zagrijavanja uzoraka. Staklište se očita iz termograma drugog zagrijavanja kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja ili kao temperatura na polovini visine ukupne promjene toplinskog kapaciteta, c_p u prijelaznom području, slika 22.



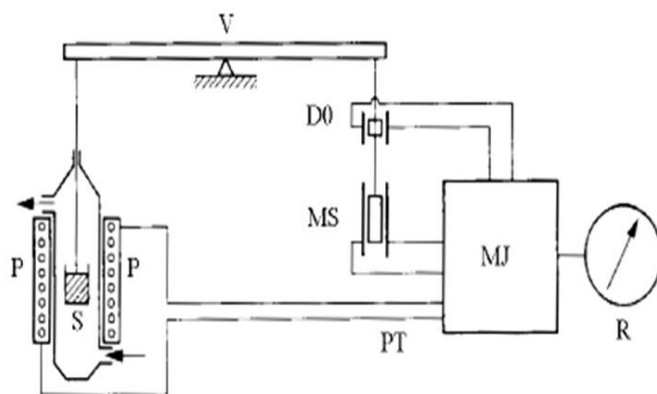
Slika 22. Određivanje staklišta iz DSC krivulje⁴⁵

Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfnih polimera te među ostalim odrediti i učinkovitost omekšavala, koja se definira kao količina omekšavala potrebna da se T_g snizi za određenu vrijednost⁴⁴.

2.6.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

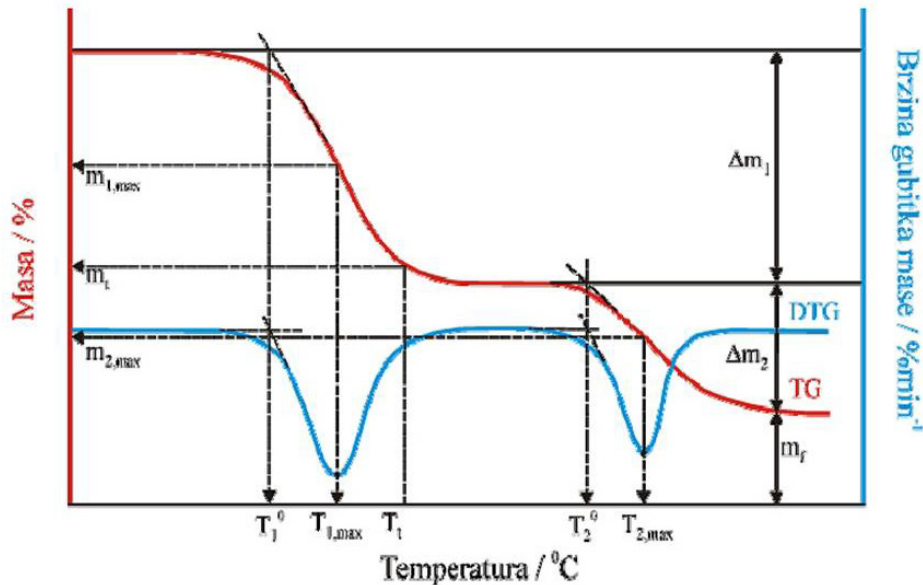
Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, te se kao karakteristične vrijednosti mogu uzeti i temperature npr. 5% - tnog ili 10% - tnog gubitka mase⁴⁵.

Osnovni dio uređaja za termogravimetrijsku analizu je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopec (slika 23). Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin⁴⁴.



Slika 23. Shema TG uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - pec, PT - programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj⁴⁴

Krivulja dobivena neizoternom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 24). Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka⁴⁵.



Slika 24. Određivanje značajki termogravimetrijskih krivulja⁴⁵

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja (slika 24) su:

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

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

α_m - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

m_f - konačna masa uzorka/g

R_{max} – brzina gubitka mase uzorka/%

Δm – gubitak mase uzorka/g⁴⁵

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera termogravimetrijskom analizom uključuje kvantitativnu i

kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa, u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje⁴⁴.

2.6.4. Mehanička svojstva

Pod mehaničkim svojstvima podrazumijevaju se deformacije materijala pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Mehanička svojstva ovise o vrsti primijenjene sile. Tri osnovna, najvažnija tipa sila su: rastezna (eng. *tensile*), pritisna (eng. *compression*) i smična (eng. *shear*). Također važne, ali puno kompleksnije su: savojna (eng. *bending*) i torzijska (eng. *torsion*) sila⁴⁴.

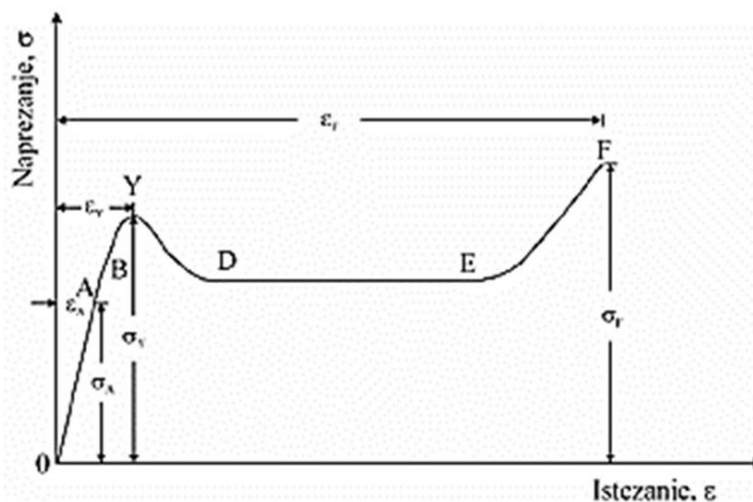
Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amorfni polimera i stupanj kristalnosti. Nadalje, mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodatka, kompatibilnosti (podnošljivosti) dodatka s polimerom, veličini čestica dodatka, raspodjeli tih čestica i dr⁴⁴.

Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije.

Zbog makromolekulne prirode polimernih materijala to se svojstvo mijenja i s vremenom, pa se ispitivanja obavljaju i pri ponašanju naprezanje–deformacija–vrijeme. Opća metoda ispitivanja utjecaja sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera od elastičnog istezanja do loma uključujući i sam lom, jest rastezno ispitivanje kojim se dobije dijagram naprezanje-deformacija (*slika 25*). Uređaj za ispitivanje je univerzalna kraljica. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika, rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila, F ili produljenje, Δl ne dosegnu predodređenu vrijednost. Utjecaj sile naprezanja (σ) određuje se na ukupno produljenje (ϵ) :

$$\epsilon = l - l_0/l_0 \quad (9)$$

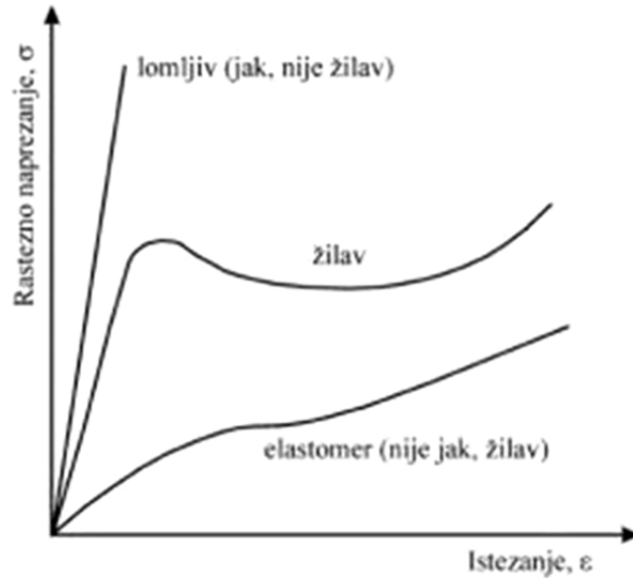
gdje je l_0 početna, a l konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.



Slika 25. Dijagram rastezno naprezanje-istezanje ⁴⁶

Područje proporcionalnosti (OA) je područje u kojem je naprezanje proporcionalno istezanju i u potpunosti se pokorava Hookovu zakonu. Granica proporcionalnosti postiže se kad uzorak nakon prestanka djelovanja sile pokazuje samo do 0,1% zaostale duljine. Područje elastičnosti (OB) je područje unutar kojeg materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile materijal će se vratiti u prvobitno stanje. Granica popuštanja (Y) je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture. Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istezanja pri gotovo konstantnom naprezanju. Proces je sličan tečenju polimernih taljevina, a kako se javlja pri temperaturi nižoj od staklišta naziva se hladnim razvlačenjem. U području EF, naprezanje se povećava tj. materijal očvršćuje zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije do loma (F). Mehanizam istezanja sličan je onom u prvom dijelu krivulje, ali primijenjen na potpuno orijentiran materijal. Istezanje epruvete iznosi također samo nekoliko postotaka.

Rasteznim ispitivanjem dobivaju se sljedeće značajke: granica proporcionalnosti (σ_H), granica elastičnosti (σ_e), rastezna (vlačna) čvrstoća (σ_v) i prekidna čvrstoća (σ_B), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno odnosno ukupno istezanje (ε_B). Tri tipična tipa krivulje naprezanje-istezanje za polimere dana su na (slici 26)¹.



Slika 26. Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera⁴⁴

Krivulja lomljivog polimera je linearna do loma koji nastaje pri produljenju oko 1-2%. Odlikuju se velikim iznosom naprezanja, ali vrlo malim istežanjem prije loma pa se nazivaju i krtnim polimerima. Odolijevaju deformiranju, ali su lomljivi jer nisu dovoljno žilavi.

Žilavi polimeri, kao što su plastomeri, imaju modul elastičnosti nešto manji od lomljivih polimera, manje su jaki od njih, ali puno savitljiviji. Imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istežanje pri gotovo konstantnom naprezanju. Kako im je modul elastičnosti velik odolijevaju deformaciji neko vrijeme, ali kada se izlože dovoljno velikom naprezanju oni se deformiraju. Sposobnost deformiranja sprječava lom tog materijala.

Elastomeri imaju potpuno različita mehanička svojstva od prethodna dva tipa. Imaju vrlo mali modul elastičnosti pa se lako rastežu ili savijaju. Nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se na svoju početnu veličinu i oblik. Prekidno istežanje može biti reda veličine nekoliko stotina %⁴⁴.

2.6.5. Morfologija

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

Istraživanje morfologije polimernih kompozitnih sustava vrlo je važna za objašnjenje sustava⁴⁷.

Svojstva polimernih nanokompozita ovise o strukturi i morfologiji razvijenoj tijekom postupka pripreme samih nanokompozita. Morfologija polimernih nanokompozita ovisi o nizu parametara, među kojima su koncentracija čestica punila, metoda pripreme polimernih nanokompozita i slično⁴⁸.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru ovog rada pripravljena je poliakrilatna emulzija (PAK) postupkom emulzijske polimerizacije, te PAK/TiO₂ emulzije s 1% TiO₂ nanopunila (u odnosu na masu monomera) postupkom *in situ* emulzijske polimerizacije. S ciljem bolje dispergiranoosti i raspodjeljenosti punila u polimernoj matrici, površina punila modificirana je s neionskim emulgatorom (NE), kationskim inicijatorom (AIBA) i tri različite vrste silana. Iz dobivenih emulzija pripremljeni su filmovi.

3.1.Materijali

Materijali korišteni tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije PAK/TiO₂ sustava prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Korišteni materijali

Monomeri	Metil-metakrilat (MMA) Butil-akrilat (BA)
Nanopunilo	Titanijev dioksid (TiO₂)
Disperzijski medij	Demineralizirana voda
Emulgatori – anionski – neionski	Disponil FES 77 (SDS) Dietil-fenol-etilen-oksid (Triton X-100)
Inicijatori	Amonijev persulfat (APS) 2,2-azobis(2-amidinopropan)dihidroklorid (AIBA)
Silani	3-metakriloksiopropil-trimetoksisilan (MPS) aminopropilsilantriol (AMPST) 3–glicidoksiopropil-trimetoksisilan (GLYCDO)

Za sintezu PAK emulzije kao i PAK/TiO₂ emulzija korišteni su monomeri metil-metakrilat (MMA) i butil-akrilat (BA) 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,

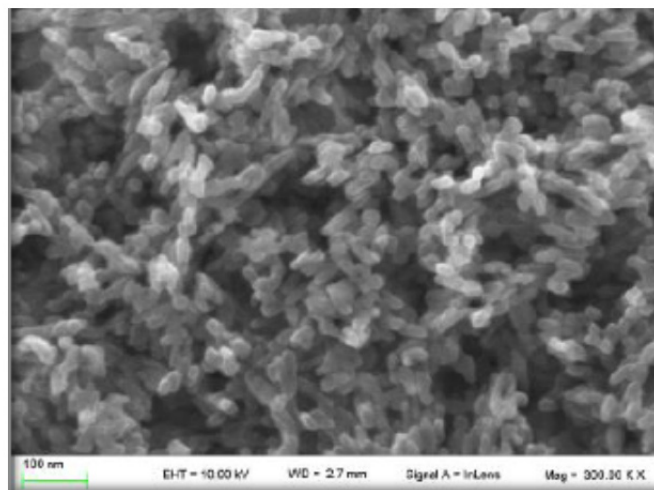
molekulske mase 100,12 g/mol, gustoće 0,930 g/mL, vrelišta 100°C, bezbojna je tekućina male topljivosti u vodi (15,9 g/l pri 20°C), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom.

Kao disperzijski medij u procesu emulzijske polimerizacije korištena je demineralizirana voda uz amonijev persulfat (APS) kao inicijator i anionski emulgator Disponil FES 77. Amonijev persulfat (APS), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je u obliku bijelih kristala, molekulske mase 228,18 g/mol, topljiv u vodi, temperature raspada $>80^\circ\text{C}$. Anionski emulgator natrijev lauril sulfat eter komercijalnog naziva DISPONIL FES 77, proizvođača Cognis, bezbojna je tekućina, molekulske mase ~ 420 g/mol, gustoće 1,05 g/mL pri 25°C , kritične micelarne koncentracije u čistoj vodi 8,2 mmol/l pri 25°C , HLB vrijednosti 40.

Nanopunilo, korišteno u ovom radu je titanijev dioksid (TiO_2) u obliku koloidne vodene suspenzije rutilnog kristalnog oblika. Korišteni tip TiO_2 nanopunila je CCR 220 Mn, proizvođača Cinkarna Celje, čija je kristalna rešetka dopirana s manganom, te su na taj način pojačana svojstva TiO_2 kao UV apsorbera. Karakteristike TiO_2 punila CCR 220 Mn prikazane su u *tablici 2*, dok je SEM mikrografija prikazana na *slici 27*.

Tablica 2. Karakteristike TiO_2 punila CCR 220 Mn

Sadržaj TiO_2	$\sim 20 \%$
Gustoća	$\sim 1.1 \text{ g/cm}^3$
pH	6 - 8
Veličina kristalita (Scherrer)	$\sim 30 \text{ nm}$
Specifična vodljivost	$< 1 \text{ mS/cm}$
Površinska obrada	Al_2O_3
Specifična površina	$\sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$



Slika 27. SEM mikrografija CCR 220 Mn⁴⁹

S ciljem poboljšanja interakcija između punila i polimerne matrice, površina TiO₂ nanopunila je modificirana kationskim inicijatorom (AIBA), neionskim emulgatorom (Triton X-100) ili različitim vrstama silana (MPS, AMPST, GLYCDO). Za modifikaciju površine korišten je kationski inicijator 2,2-azobis (2-amidinopropan) dihidroklorid (AIBA), u obliku bijelih granula, molekulske mase 271,19 g/mol, topljiv u vodi, gustoće 0,42 g/mL pri 25°C, vremena poluraspada 10 h pri 56°C. Neionski emulgator dietil-fenol-etilen-oksidi komercijalnog naziva Triton X-100, proizvođača Dow Chemical Company, molekulske mase ~625 g/mol, gustoće 1,061 g/mL pri 25°C, kritične micelarne koncentracije 0,22-0,24 mmol/l, HLB vrijednosti 13,4. Korišteni silani su proizvođača ABCR GmbH: 3-metakriloksi-propil-trimetoksi-silan (MPS), molekulske mase 248,35 g/mol, gustoće 1,045 g/mL pri 25°C. Aminopropilsilantriol (AMPST) 22-25% otopina silana u vodi, molekulske mase 137,21 g/mol, gustoće 1,060 g/mL. 98% 3-glicidoksi-propil-trimetoksisilan (GLYCDO), molekulske mase 236,34 g/mol, gustoće 1,07 g/mL.

3.2. Postupci pripreve PAK/TiO₂ emulzija

Emulzije PAK/TiO₂ pripravljene su postupkom *in situ* emulzijske polimerizacije koja se zasniva na polimerizaciji monomera u prisutnosti nanopunila. Sintetizirano je sedam različitih emulzija navedenih u *tablici 3* s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka kao i modifikacije površine punila na svojstva poliakrilatne matrice.

Tablica 3. Sintetizirane PAK/TiO₂ emulzije

Sustav	Modifikacija površine punila
PAK	-
PAK+1% TiO ₂	-
PAK+1% TiO ₂ NE	neionski emulgator - Triton X-100
PAK+1% TiO ₂ AIBA	kationski inicijator - AIBA
PAK+1% TiO ₂ MPS	3-metakriloksiopropil-trimetoksisilan (MPS)
PAK+1% TiO ₂ AMPST	aminopropilsilantriol (AMPST)
PAK+1% TiO ₂ GLYCDO	3-glicidoksiopropil-trimetoksisilan (GLYCDO)

Aparatura za polimerizaciju (*slika 28b*) sastoji se od troglog reaktora zapremnine 250 ml, miješala, povratnog hladila, lijevka za dokapavanje, osjetila temperature, cijevi za uvođenje inertnog plina (N₂) te uljne kupelji.

- Postupak *in situ* emulzijske polimerizacije s **nemodificiranim TiO₂ punilom** započinje tako da se pomiješaju monomeri BA i MMA u jednakim omjerima. Zatim se priprema predemulzija koju čine anionski emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri i inicijator (APS) (*slika 28a*). U reaktor se dodaje TiO₂ suspenzija i voda, te se sustav uz miješanje zagrijava na temperaturu od 80-85°C. Kad je postignuta željena temperatura u reaktor se dodaje predemulzija, kap po kap kroz tri sata u struji dušika uz održavanje temperature u rasponu 80-85°C. Nakon što se doda sva predemulzija, dodaje se mala količina vodene otopine inicijatora APS-a kako bi sav neizragirani monomer polimerizirao. Zatim slijedi stabilizacija 45 minuta, nakon koje se emulzija hladi uz miješanje i ispušta iz reaktora.



a)

b)

Slika 28. a) Priprema predemulzije i b) aparatura za *in situ* emulzijsku polimerizaciju

- Za pripravu emulzija kod kojih je **površina TiO₂ punila modificirana nekom vrstom silana** (MPS, AMPST, GLYCDO), prije dodatka predemulzije, u reaktor se dodaje vodena suspenzija TiO₂ prethodno obrađena silanom. Suspenziji TiO₂ se doda mala količina anionskog emulgatora Disponil FES 77 i određena količina silana, kap po kap na sobnoj temperaturi. Amonijakom se namjesti pH na oko 9,5 te se sustav miješa na magnetskoj miješalici 17 h. Suspenzija se potom stavi u reaktor i zagrijava do 70°C i potom stabilizira 15 minuta kako bi se promoviralo kovalentno vezanje silana i TiO₂. Nakon toga slijedi zagrijavanje na temperaturu polimerizacije, 80-85°C. Kad je postignuta temperatura >80°C u reaktor se dodaje mala količina inicijatora APS-a, mala količina monomera te anionskog emulgatora SDS-a. Ova faza naziva se „zrnata faza“ polimerizacije i traje 1 h. Zatim se dodaje predemulzija i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

- Za pripravu emulzije kod koje je **površina TiO₂ punila modificirana kationskim inicijatorom AIBA-om**, vodenoj suspenziji TiO₂ se doda određena količina inicijatora AIBA-e i pH se podesi na oko 10 s NH₄OH. Sustav se miješa na magnetskoj miješalici 15 minuta kako bi se postigla adsorpcija kationskog inicijatora na negativno nabijenu površinu TiO₂. Zatim se tom sustavu u reaktoru doda mala količina neionskog emulgatora, Triton X-100 i sustav se zagrijava na temperaturu iznad 70°C. Na 70°C dodaje se mala količina monomera i slijedi stabilizacija sat vremena nakon koje se sustavu još doda anionski emulgator Disponil FES 77. Potom se reakcijska smjesa

grije na temperaturu $>80^{\circ}\text{C}$, zatim se doda predemulzija i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

- Za pripremu emulzije kod koje je **površina TiO_2 punila modificirana neionskim emulgatorom** (Triton X-100), vodenoj suspenziji TiO_2 koja se u reaktoru grije na temperaturu 68°C doda se neionski emulgator i APS-a nakon čega slijedi stabilizacija 15 minuta. Nakon stabilizacije, prilikom koje dolazi do adsorpcije neionskog emulgatora, u reaktor se dodaje mala količina monomera. Zatim se otopina u reaktoru zagrijava na temperaturi od $80\text{--}85^{\circ}\text{C}$ i stabilizira jedan sat kako bi došlo do polimerizacije dodanog monomera. Prije dodatka predemulzije se još doda mala količina anionskog emulgatora Disponil FES 77 te predemulzija i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.
- Postupak pripreme čiste poliakrilatne emulzije (PAK) provodi se tako da se na početku procesa u reaktor doda samo voda i grije na temperaturu $>80^{\circ}\text{C}$. Kad je postignuta željena temperatura dodaje se predemulzija i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

3.3. Postupak pripreme filmova

Sintetizirane PAK i PAK/ TiO_2 emulzije su pomoću aplikatora debljine $80\ \mu\text{m}$ nanosene na staklenu površinu, sušene 30 min na sobnoj temperaturi te 24 h u sušioniku pri 60°C kako bi se formirali kontinuirani filmovi.

Prilikom pripreme filmova iz emulzija u slučaju kad su filmovi odmah stavljeni u sušionik na sušenje na 60°C , bez prethodnog sušenja na sobnoj temperaturi, dolazilo je do nastajanja pukotina na filmovima. Stoga su filmovi prethodno sušeni 30 minuta na sobnoj temperaturi i nakon toga 24 sata pri 60°C u sušioniku.

3.4. Karakterizacija emulzija

Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ emulzija bila je usmjerena na određivanje reoloških svojstava emulzija.

3.4.1. Ispitivanje reoloških svojstava emulzija

Reološka svojstva PAK i PAK/TiO₂ emulzija ispitana su na rotacijskom reometru Anton Paar RheolabQC, prikazanom na *slici 29*.



Slika 29. Reometar Anton Paar RheolabQC⁵⁰

Prije mjerenja viskoznosti emulzije su homogenizirane na magnetskoj miješalici 10 minuta pri brzini od 200 okretaja u minuti. Reološka ispitivanja provedena su u smjeru povećanja smične brzine od 0-196 s⁻¹ i u smjeru smanjenja smične brzine od 196-0 s⁻¹ pri sobnoj temperaturi.

3.5. Karakterizacija filmova

PAK i PAK/TiO₂ filmovima istraživana je morfologija te mehanička i toplinska svojstva. Ispitivanje toplinskih svojstava obuhvaća diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) kojom je određena temperatura staklastog prijelaza i termogravimetrijsku analizu (TGA) kojom se određuje gubitak mase u ovisnosti o temperaturi.

3.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Ispitivanje toplinskih svojstava filmova diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedeno je na uređaju prikazanom na *slici 30*.



Slika 30. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler toledo DSC 823e

Izvagane količine uzoraka filmova (~ 10 mg) stavljene su u zatvorene aluminijske posudice volumena $40 \mu\text{L}$, te su zatim ispitivani uzorak i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica) toplinski tretirani prema temperaturnom programu prikazanom u *tablici 4*.

Tablica 4. Program zagrijavanja i hlađenja uzoraka

Redni broj ciklusa	Raspon temperatura
1.	od $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$
2.	izotermno 2 min na $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$
3.	od $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
4.	izotermno 3 min na $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
5.	od $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Brzina promjene temperature zagrijavanja/hlađenja bila je $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ispitivanje je provedeno u inertnoj struji dušika s protokom $50 \text{ mL}/\text{min}$.

3.5.2. Termogravimetrijska analiza

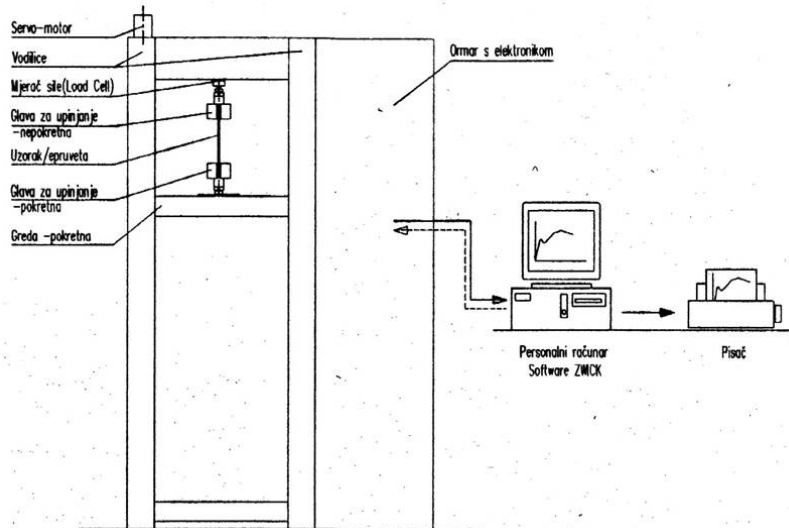
TGA analiza provedena je na uređaju TGA Q500 proizvođača TA instruments, prikazanom na slici 31. 10 mg uzorka zagrijavano je od sobne temperature do 600°C u struji dušika (protok dušika 60 mL/min) pri brzini zagrijavanja od 10°C/min.



Slika 31. TGA uređaj tvrtke TA Instruments

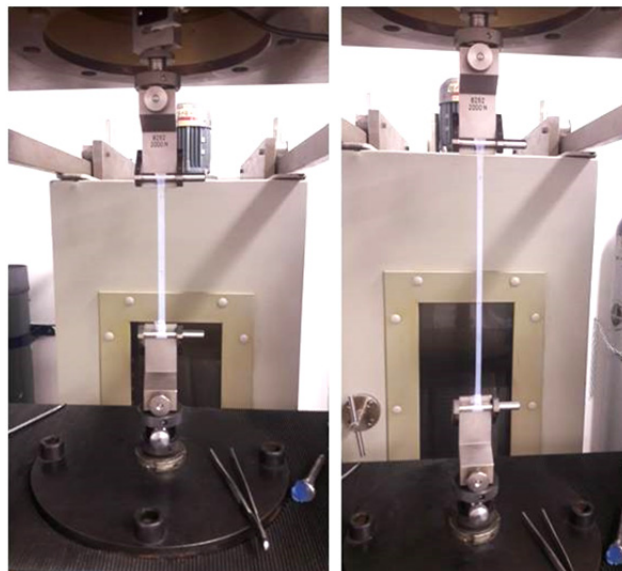
3.5.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Rastezno ispitivanje (slika 33) PAK i PAK/TiO₂ filmova provedeno je na mehaničkoj kitalici Zwick 1445, shematski prikazanoj na slici 32.



Slika 32. Zwick 1445, univerzalni stroj za mehanička ispitivanja⁵¹

Iz PAK/TiO₂ filmova izrezana su ispitna tijela širine 10 mm i duljine 120 mm. Početni razmak između čeljusti je bio 50 mm, a brzina istezanja 400 mm/min (slika 34). Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi.



Slika 33. Rastezno ispitivanje

3.5.4. Ispitivanje morfologije

Morfologija PAK i PAK/TiO₂ filmova ispitana je optičkim mikroskopom Axio Zoom V16 na Šumarskom fakultetu u Zagrebu (*slika 34*). Filmovi su mikroskopirani pri povećanju od 100x.



Slika 34. Optički mikroskop Axio Zoom V16

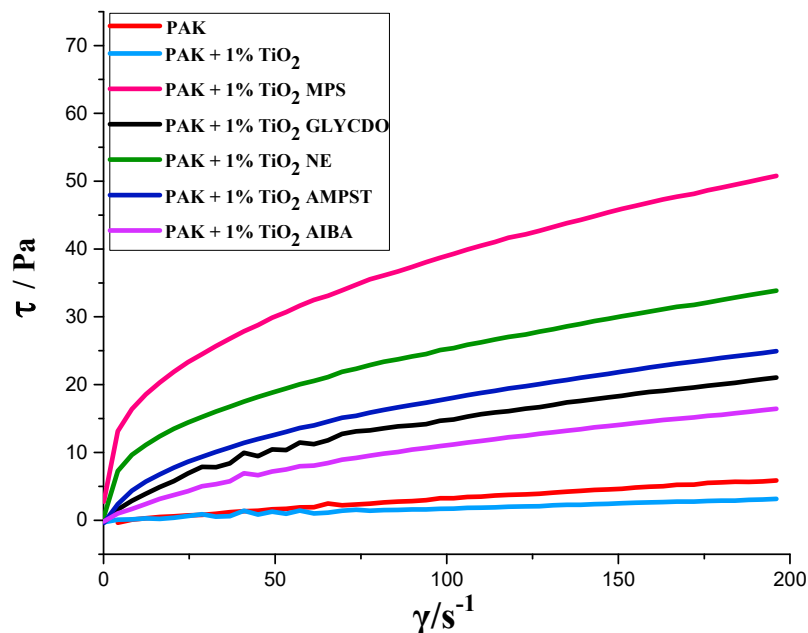
4. REZULTATI I RASPRAVA

PAK i PAK/TiO₂ emulzijama ispitana su reološka svojstva, dok je karakterizacija filmova bila usmjerena na određivanje morfologije, te toplinskih i mehaničkih svojstava.

4.1. Karakterizacija emulzija

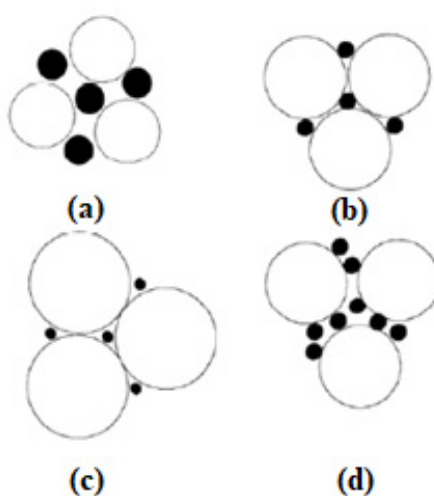
Praćenjem reoloških svojstava sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre s ciljem dobivanja proizvoda optimalne kvalitete⁴⁰. Ispitivanjem reoloških svojstava PAK i PAK/TiO₂ emulzija pripremljenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom, cilj je bio utvrditi utječe li i u kojoj mjeri dodatak i modifikacija TiO₂ punila na viskoznost poliakrilatne emulzije.

Na slici 35 prikazane su krivulje ovisnosti smičnog napreznja (τ) o smičnoj brzini ($\dot{\gamma}$) za sve PAK i PAK/TiO₂ emulzije. Mjerenje je provedeno u području smičnih brzina od nule do 196 s⁻¹ i od 196 s⁻¹ do nule. Silazne krivulje poklapaju se s uzlaznima što znači da ispitivane emulzije nisu vremenski ovisne.



Slika 35. Ovisnost smičnog napreznja (τ / Pa) o smičnoj brzini ($\dot{\gamma}$ / s⁻¹) PAK i PAK/TiO₂ emulzija

Poliakrilatna emulzija, PAK i PAK s dodatkom 1% nemodificiranog TiO_2 pokazuju linearnu ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini što je svojstvo Newtonskih kapljevin. Iz *slike 35* vidljivo je da PAK emulzija s 1% nemodificiranog punila ima nižu viskoznost u odnosu na PAK emulziju. Mogući uzrok ovakvog reološkog ponašanja, gdje se dodatkom nemodificiranog punila PAK emulziji viskoznost smanjuje, je razlika u veličini čestica pristunih u emulziji tj. bimodalna raspodjela veličine čestica. Kod koncentriranih bimodalnih disperzija viskoznost ovisi o omjeru veličina čestica u sustavu kao i o omjeru koncentracija čestica različitih veličina (*slika 36*). Do smanjenja viskoznosti dolazi zbog toga što manje čestice izoliraju veće čestice ili djeluju kako sredstvo za podmazivanje³¹.

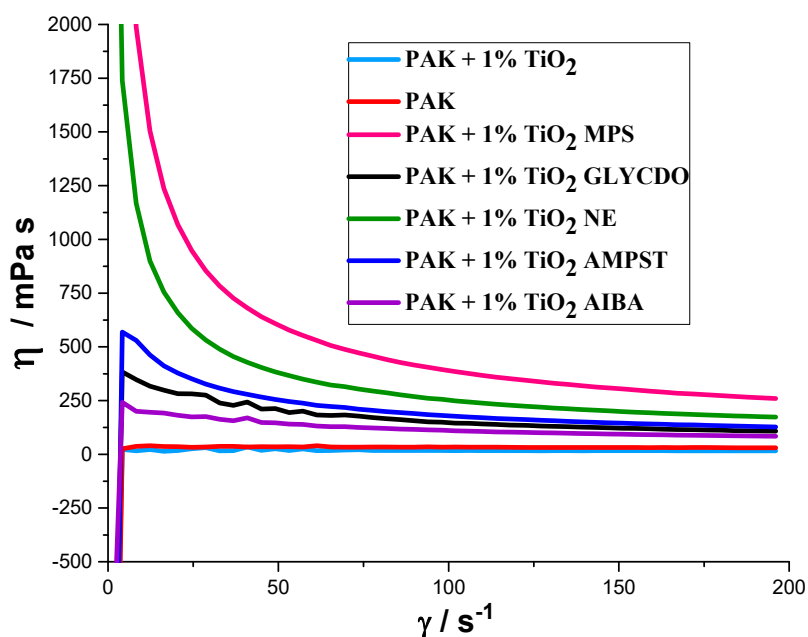


Slika 36. Shematski prikaz odnosa veličine i koncentracije čestica u emulziji⁵²

U sustavu prikazanom na *slici 36 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 36 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 36 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*)³¹. Kod emulzije PAK+1% TiO_2 moguće je da je došlo do aglomeracije čestica punila i da se emulzija ponaša sukladno primjeru na *slici 36 d*, tj. da aglomerati punila sprječavaju polimerne čestice da maksimalno ispune prostor između sebe i stoga dolazi do smanjenja viskoznosti u odnosu na čistu PAK emulziju.

Međutim, ako se punilo modificira značajno se mijenjaju reološka svojstva PAK emulzije tako da se povećanjem smične brzine povećava i smično naprezanje, tj. ovisnost τ o γ nije linearna. Oblik reoloških krivulja za PAK/TiO₂ emulzije s modificiranim punilima odgovara pseudoplastičnom ili strukturno viskoznom tečenju koje je ne-Newtonsko. Značajne razlike u reološkom ponašanju PAK/TiO₂ emulzije s modificiranim punilima vidljive su obzirom na vrstu modifikacije površine punila. Najznačajniji utjecaj ima punilo čija je površina modificirana MPS-om.

Na slici 37 prikazana je ovisnost viskoznosti (η) o smičnoj brzini (γ).



Slika 37. Ovisnost viskoznosti (η , mPa*s) o smičnoj brzini (γ , s⁻¹) za PAK i PAK/TiO₂ emulzije

Čista poliakrilatna emulzija (PAK) i PAK emulzija s dodatkom nemodificiranog TiO₂ sukladno Newtonskom ponašnju pri tečenju imaju konstantnu viskoznost, koja pri sobnoj temperaturi ne ovisi o smičnoj brzini. Sve ostale emulzije pokazuju eksponencijalnu ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini, koja je najizraženija za emulziju kod koje je punilo modificirano s MPS-om, a zatim s neionskim emulgatorom. Pri smičnoj brzini $\gamma \rightarrow 0$ viskoznosti ovih

emulzija imaju vrijednost oko 2000 mPa*s. Ostale emulzija s modificiranim punilom imaju viskoznosti od 25 do 600 mPa*s. Povećavanjem smične brzine smanjuju se viskoznosti svih istraživanih emulzija, što je karakteristika pseudoplastičnih fluida. Povećanjem smične brzine od 150 s⁻¹ prema 196 s⁻¹ gotovo svi sustavi poprimaju konstantne vrijednosti viskoznosti i počinju se ponašati pri tečenju kao Newtonski fluidi.

Iz reoloških ispitivanja može se zaključiti da se obradom površine punila može značajno utjecati na viskoznost PAK/TiO₂ emulzija, te ovisno o obradi površine punila te emulzije i već s 1% TiO₂ punila pokazuju različito ponašanje od Newtonskog do pseudoplastičnog. Slično reološko ponašanje je dobiveno i u prethodnom istraživanju³¹ u kojem je istraživani utjecaj modifikacije površine silike na svojstva poliakrilata, gdje je također viskoznost emulzija s modificiranim punilom bila veća u odnosu na čistu PAK emulziju.

4.2. Karakterizacija filmova

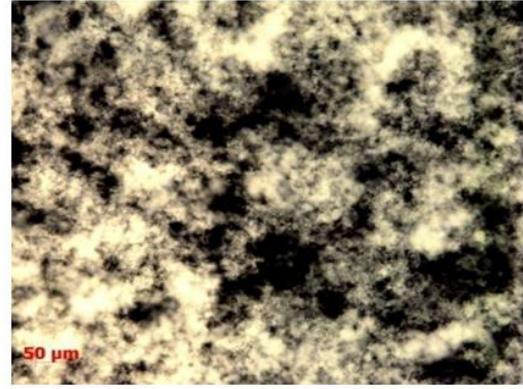
Kao što je spomenuto u eksperimentalnom dijelu ovog rada prilikom pripreme filmova došlo je do pucanja filmova kada su emulzije nanosene na staklenu podlogu i odmah potom stavljene u sušionik. Sukladno spoznajama opisanim u teorijskom dijelu ovog rada (*poglavlje 3.3.*) mogući razlog nastanka pukotina je velika brzina sušenja filma koja pogoduje nastajanju velikog broja malih pukotina. Stoga su filmovi zato prije stavljanja u sušionik na 60°C prvo ostavljeni 30 min na zraku.

4.2.1. Morfologija PAK/TiO₂ filmova

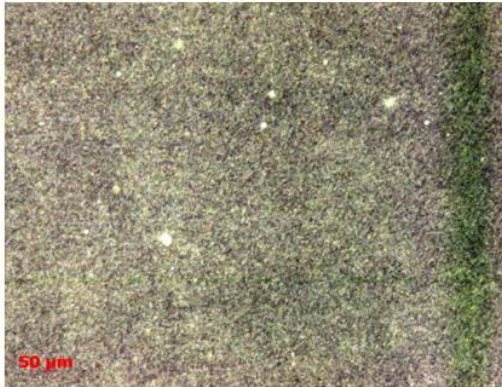
Na *slikama 38-44* prikazane su mikrografije PAK i PAK/TiO₂ filmova snimljene optičkim mikroskopom pri povećanju 100 puta.



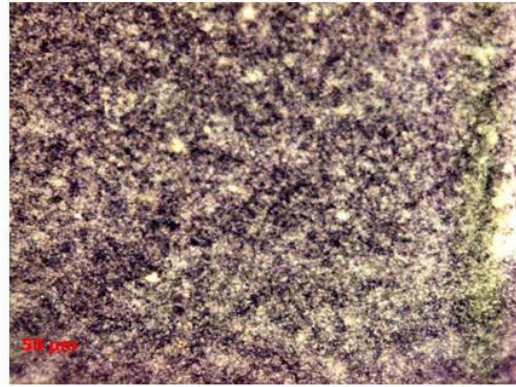
Slika 38. PAK



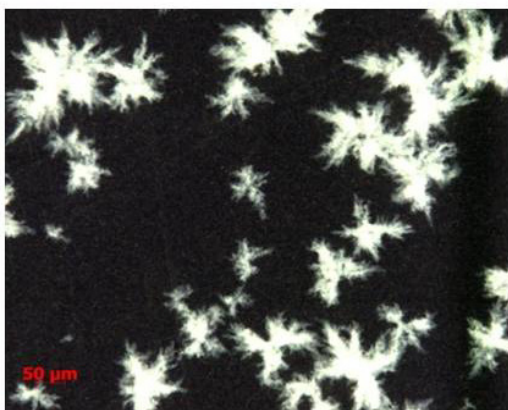
Slika 39. PAK+1% TiO₂



Slika 40. PAK+1% TiO₂ NE



Slika 41. PAK+1% TiO₂ AIBA



Slika 42. PAK+1% TiO₂ MPS



Slika 43. PAK+1% TiO₂ AMPST



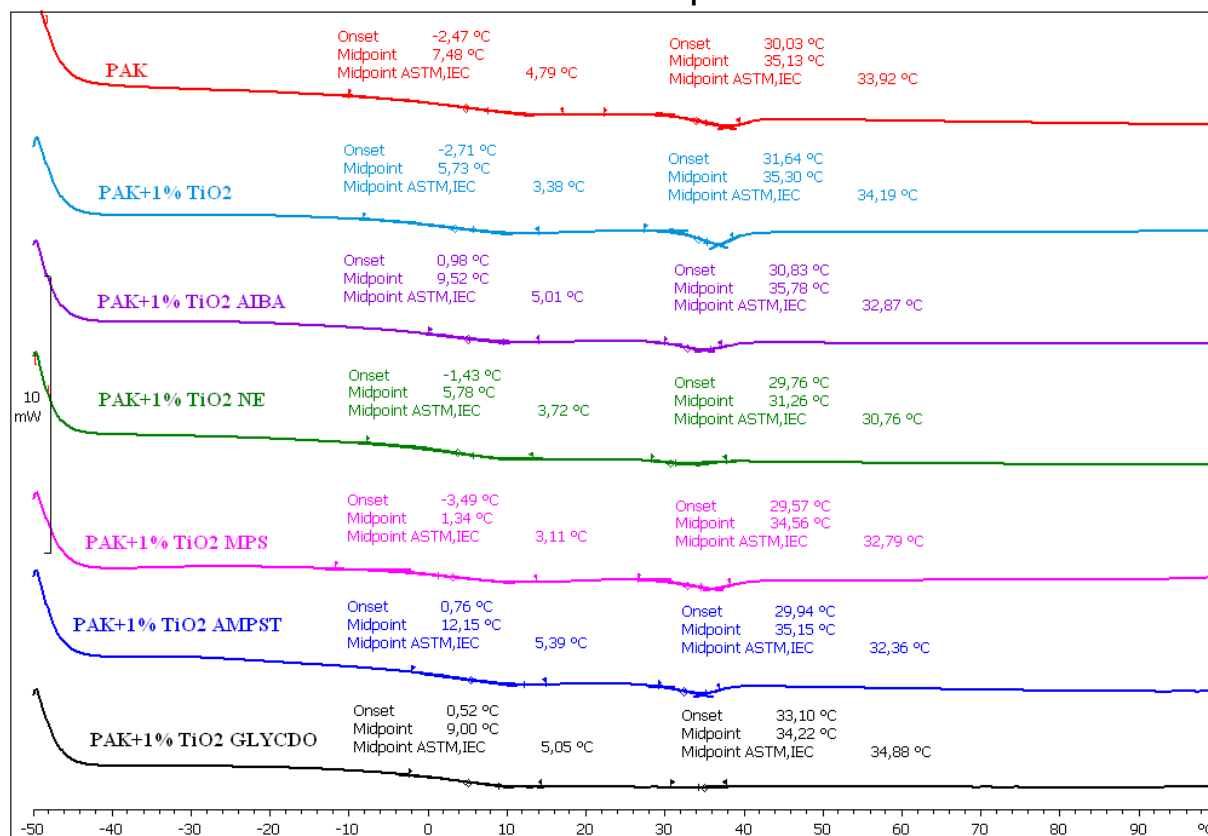
Slika 44. PAK+1% TiO₂ GLYCDO

Iz mikrografija snimljenih optičkim mikroskopom (*slike 38-44*) dobiva se uvid u dispergiranost i raspodjeljenost čestica punila u polimernoj matrici. Čista PAK matrica je prozirna, *slika 38* ustvari prikazuje podlogu/nosač za uzorak. TiO₂ je sklon aglomeraciji zbog velike specifične površine i velike površinske energije. Usporedbom flmova kod kojih površina TiO₂ nije modificirana i svih drugih filmova čija je površina modificirana može se zaključiti da se modifikacijom površine punila dobiva ravnomjernija raspodjela punila i da je veličina čestica punila manja. Jedini film kod kojeg je površina punila modificirana, a kod kojeg također postoje aglomerati i neravnomjerna raspodjela punila te potpuno drugačija morfologija u odnosu na sve ostale filmove je film u kojem je punilo modificirano s MPS-om.

Rezultati istraživanja morfologije ukazuju na činjenicu da obrada površine punila ima pozitivan utjecaj na dispergiranost i raspodjeljenost punila u polimernoj matrici te se kod navedenih filmova mogu očekivati i ostala poboljšana svojstva.

4.2.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) određivana je temperatura staklastog prijelaza ili staklište (T_g). Staklište je temperatura pri kojoj materijal prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje. DSC termogrami prikazani su na *slici 45*.

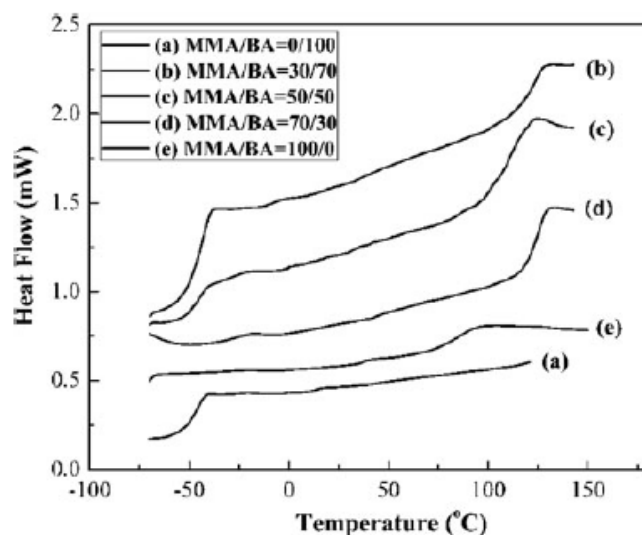


Lab: METTLER

STAR^e SW 9.01Slika 45. DSC termogrami PAK i PAK/TiO₂ filmova

PAK matrica je amorfna obzirom da na DSC termogramu (*slika 45*) nije vidljiva kristalizacija i taljenje već samo staklišta. Sve krivulje na *slici 45* pokazuju dva staklišta, a njihove vrijednosti navedene su u *tablici 5* kao staklišta $T_{g,1}$ i $T_{g,2}$.

Prema ranijim istraživanjima⁵³, DSC krivulje blok kopolimera PMMA-PBA pripremljene s različitim udjelima monomera MMA i BA (30/70, 50/50 i 70/30) pokazuju dva staklišta kao na *slici 46*.



Slika 46. DSC termogrami kopolimera PMMA-PBA s različitim udjelima monomera⁵³

Prema DSC termogramima prikazanim na slici 46 (a) (MMA/BA=0/100) staklište polibutilakrilata je na -56°C , a prema krivulji (e) (MMA/PA=100/0) staklište poli(metilmetakrilata) je na 105°C . Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza se mijenjaju ovisno o udjelima monomera. U kopolimeru MMA/BA sastava 50/50 (c) vidljiva su dva staklišta, niže ($T_g = -46,4^{\circ}\text{C}$) koje odgovara PBA-bloku i više ($T_g = 85,8^{\circ}\text{C}$) koje odgovara PMMA-bloku, što je posljedica niske kompatibilnosti i različite polarosti komponenti nastalog blok kopolimera⁵³. Vrijednosti $T_{g,1}$ i $T_{g,2}$ PAK i PAK/TiO₂ filmova (tablica 5) su na temperaturama oko 7°C i 35°C . Dobiveni rezultati nisu u skladu s spomenutim istraživanjem⁵³, a mogući razlog je različiti broj istovrsnih ponavljanih konfiguracijskih jedinica u blok kopolimeru.

Tablica 5. Vrijednosti staklišta PAK i PAK/TiO₂ filmova

Uzorci	$T_{g,1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g,2}/^{\circ}\text{C}$
PAK	7,5	35,1
PAK+1% TiO ₂	5,7	35,3
PAK+1% TiO ₂ NE	5,8	31,3
PAK + 1% TiO ₂ AIBA	9,5	35,8
PAK + 1% TiO ₂ MPS	1,3	34,6
PAK + 1% TiO ₂ AMPST	12,2	35,2
PAK + 1% TiO ₂ GLYCDO	9,0	34,2

Čista poliakrilatna matrica (PAK) ima staklišta na 7,5°C i 35,1°C. Dodatkom 1% punila TiO₂ poliakrilatnoj matrici kao i modifikacijom punila, vrijednosti staklišta $T_{g,1}$ razlikuju se ovisno o načinu modifikacije površine punila. Najveća vrijednost $T_{g,1}$ (12,2°C) dobivena je za film kod kojeg je punilo modificirano kationskim inicijatorom AMPST-om. Najmanju vrijednost $T_{g,1}$ (1,3°C) ima film u kojem je punilo modificirano MPS-om. Vidljivo je da se vrijednost $T_{g,1}$ mijenja ovisno o obradi površine punila za oko 5°C prema višim i nižim vrijednostima u odnosu na $T_{g,1}$ PAK matrice. Dodatak 1% TiO₂ punila kao i modifikacija površine punila nemaju utjecaj na $T_{g,2}$.

Utjecaj dodatka punila polimernoj matrici se može objasniti Lipatov-om teorijom:

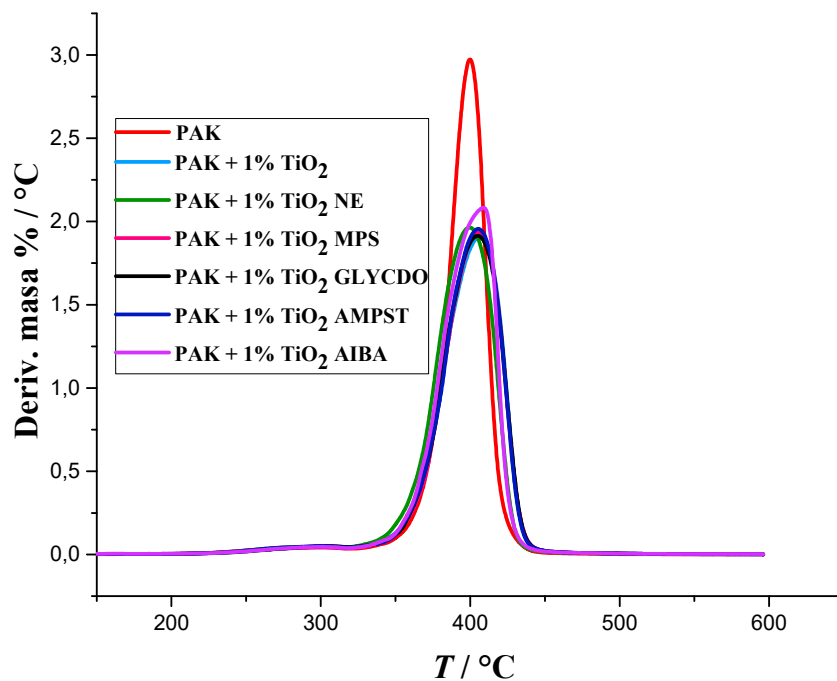
$$v = f(S, \sigma, \frac{\gamma_s}{W_c}) \quad (10)$$

gdje je v udio matrice u međufaznom sloju, S površina kontakta između faza sustava, σ krutost lanca polimerne faze, γ_s/W_c omjer slobodne površinske energije punila i kohezijskog termodinamičkog rada polimerne matrice⁵⁴. 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 matrice.

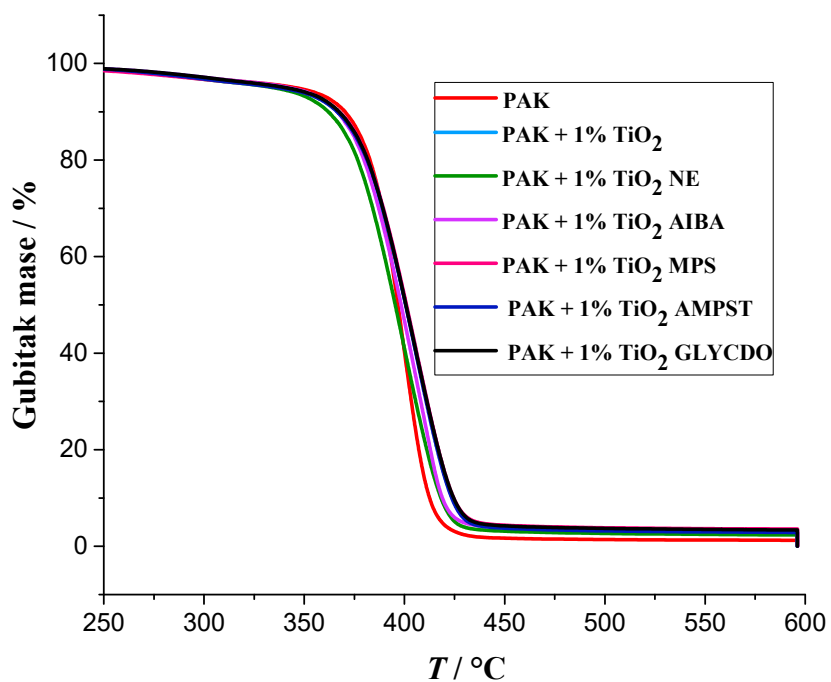
Kako je utjecaj dodatka punila vidljiv samo na $T_{g,1}$ može se pretpostaviti da punilo utječe na dio kopolimera koji je sastavljen od PBA bloka.

4.2.3. Rezultati termogravimetrijske analize

U ovom radu istraživana je utjecaj dodatka punila i modifikacije površine punila na toplinsku stabilnost PAK matrice. Termogravimetrijska analiza svih istraživanih filmova je provedena u temperaturnom području od 25 do 600°C uz brzinu zagrijavanja 10°C min⁻¹. Na *slici 47* prikazane su DTG krivulje, a na *slici 48* TG čiste poliakrilatne matrice i PAK/TiO₂ filmova.



Slika 47. DTG krivulje PAK i PAK/TiO₂ filmova



Slika 48. TG krivulje: ovisnost brzine razgradnje o temperaturi

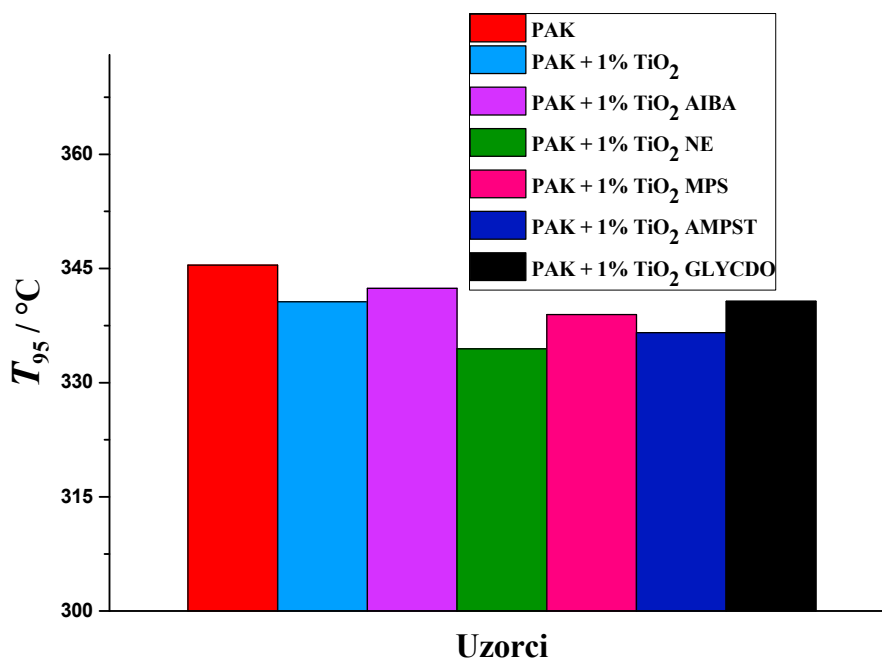
Sve DTG krivulje pokazuju dva stupnja razgradnje, prvi u području 225 do 325°C i drugi u području od 350 do 450°C. Prema prethodnim istraživanjima⁵⁵, u prvom stupnju razgradnje dolazi do isparavanja zaostalih organskih tvari kao što su neizreagirani monomeri, ostaci neizreagiranih površinski aktivnih tvari ili zaostala voda. Maksimum pik-a na DTG krivulji označava temperaturu pri kojoj je brzina razgradnje uzorka maksimalna. U prvom stupnju razgradnje maksimalne brzine su gotovo jednake, dok se u drugom stupnju najbrže razgrađuje čista poliakrilatna matrica (PAK).

Na početku toplinske razgradnje PAK/TiO₂ filmovi se razgrađuju na temperaturama nižim u odnosu na čistu poliakrilatnu matricu, dok je u kasnijim stadijima razgradnje obrnuto, PAK/TiO₂ filmovi razgrađuju se na višim temperaturama.

Obradom termograma prikazanih na *slici 48* dobiju se temperature pri kojima uzorci izgube 5% početne mase (T_{95}). Rezultati su prikazani u *tablici 6* i na *slici 49*. Osim toga u tablici su navedene i ostale karakteristične temperature, tj. temperature pri kojima uzorak izgubi 10, 30, 50 i 90% početne mase te ostatak pri 480°C i 580°C i $T_{max,1}$ i $T_{max,2}$.

Tablica 6. Rezultati TGA analize

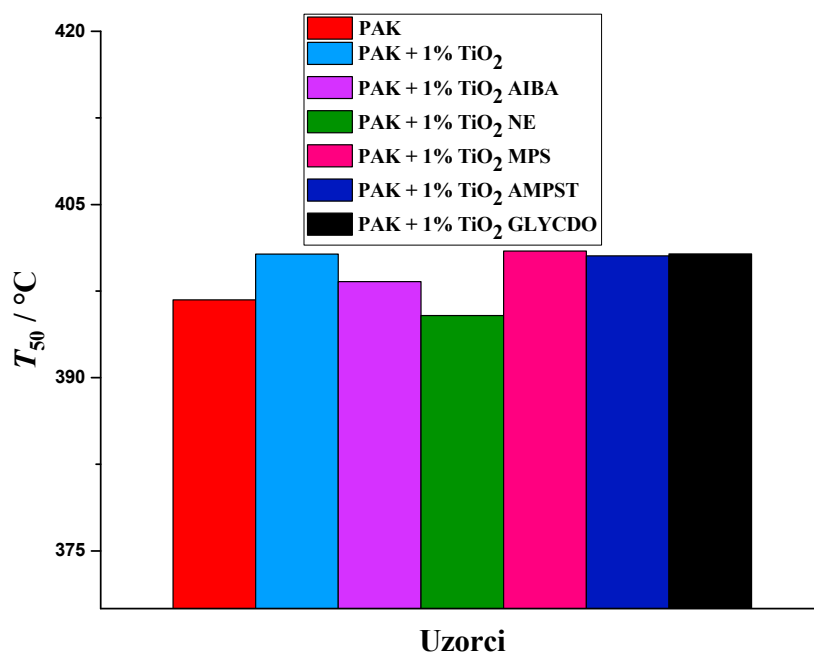
Uzorci	Temperatura razgradnje za određeni gubitak mase/°C									
	T _{95%}	T _{90%}	T _{70%}	T _{50%}	T _{30%}	T _{10%}	Ostatak pri 480°C/%	Ostatak pri 580°C/%	T _{max1} /°C	T _{max2} /°C
PAK	345,4	370,3	388,9	396,7	403,4	412,5	1,5	1,3	302,8	399,8
PAK + 1% TiO ₂	340,6	366,8	388,8	400,7	411,2	424,1	3,6	3,2	303,1	406,2
PAK + 1% TiO ₂ NE	334,5	362,0	384,2	395,4	405,6	418,2	2,8	2,4	299,4	399,7
PAK + 1% TiO ₂ AIBA	342,4	366,6	387,1	398,3	408,1	418,9	3,5	3,1	299,8	409,8
PAK + 1% TiO ₂ MPS	339,0	367,4	389,5	401,0	411,4	424,6	4,0	3,6	299,6	407,1
PAK + 1% TiO ₂ AMPST	336,6	366,4	389,1	400,6	410,8	423,6	3,3	2,9	303,2	405,0
PAK + 1% TiO ₂ GLYCDO	340,7	367,4	389,2	400,7	411,2	424,5	3,8	3,4	306,1	405,0



Slika 49. Usporedba temperatura pri kojima se razgradi 5% početne mase ispitivanih uzoraka

Prema podacima sa slike 49 vidljivo je da je toplinski početno najstabilnija čista PAK matrica ($T_{95} = 345,4^\circ\text{C}$), tj. da se dodatkom TiO_2 punila u poliakrilatnu matricu početna temperatura razgradnje pomiče prema nižim temperaturama i to za 10°C kod nekih sustava. Početna temperatura razgradnje PAK/ TiO_2 filmova ovisi o načinu modifikacije površine punila te je ona viša za filmove u kojima je punilo modificirano AIBA-om i GLYCDO-om u odnosu na film s nemodificiranim punilom što može biti posljedica bolje dispergiranoosti punila kod tih filmova koji usporavaju razgradnju smanjenjem propusnosti plinova. Film kod kojeg je TiO_2 punilo modificirano neionskim emulgatorom je početno toplinski najnestabilniji.

Na slici 50 prikazane su temperature pri kojima ispitivani uzorci izgube 50% početne mase (T_{50}).



Slika 50. Usporedba temperatura pri kojima se razgradi 50% početne mase ispitivanih uzoraka

Pri 50% razgradnje (slika 50) PAK/ TiO_2 filmovi su toplinski stabilniji u odnosu na čistu PAK matricu. Modifikacijom punila T_{50} se povećava kod svih filmova u odnosu na T_{50} PAK matrice (s razlikom od 5°C), s izuzetkom filma kod kojeg je TiO_2 modificiran neionskim emulgatorom ($T_{50}=395,4^\circ\text{C}$) čija je vrijednost T_{50} najbliža onoj od čiste PAK matrice ($T_{50}=396,7^\circ\text{C}$). Filmovi kod kojih je punilo modificirano različitim vrstama silana imaju najviše vrijednosti T_{50} . Iz ove analize vidljivo je da modifikacija punila kao i vrsta modifikatora utječu na temperaturu T_{50} pri kojoj polimerni kompozit gubi 50% svoje mase.

Kao ostatak nakon gorenja uzoraka tijekom ispitivanja toplinske stabilnosti polimernih nanokompozita termogravimetrijskom analizom dobije se čađa (ostatak gorenja polimera) i punilo. Iz rezultata prikazanih u tablici 6 je vidljivo da je ostatak pri obje temperature 480°C 580°C dodatkom punila kao i njegovom modifikacijom sličan kod svih PAK/ TiO_2 filmova.

U tablici 6 navedene su također vrijednosti temperatura $T_{\text{max}1}$ i $T_{\text{max}2}$ pri kojima je brzina razgradnje najveća u prvom i u drugom stupnju razgradnje. U prvom stupnju razgradnje utjecaj modifikacije i dodatka punila nema pravilan utjecaj na $T_{\text{max}1}$, dok u drugom stupnju razgradnje dodatak i modifikacija punila kod svih filmova povisuju temperaturu pri kojoj se postiže maksimalna brzina razgradnje, s izuzetkom filma kod kojeg je TiO_2 modificiran neionskim emulgatorom ($T_{\text{max}2} = 399,7^\circ\text{C}$) čija je vrijednost $T_{\text{max}2}$ najbliža onoj čiste PAK matrice ($T_{\text{max}2} = 399,8^\circ\text{C}$).

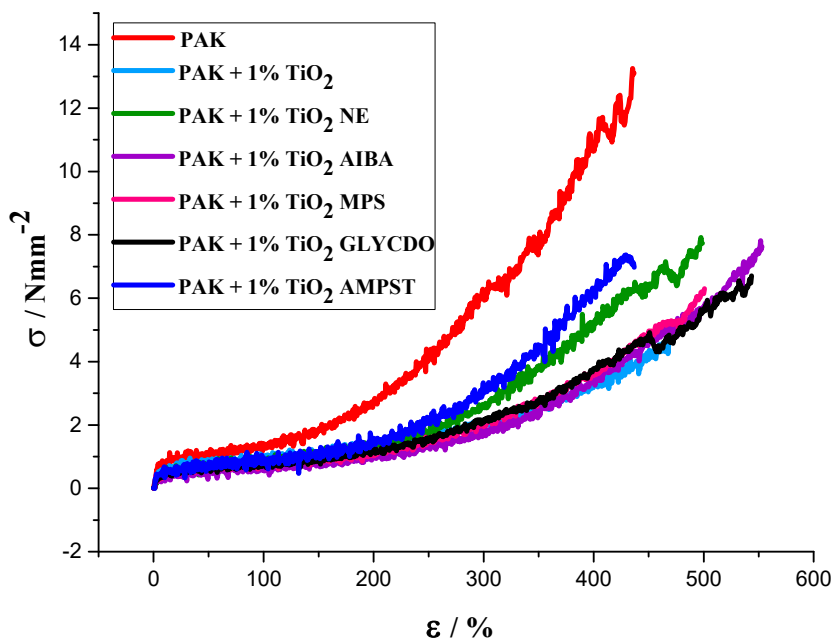
Iz dobivenih rezultata TG analize može se zaključiti da dodatak punila kao i modifikacija punila utječu na toplinsku stabilnost poliakrilatnih filmova. Na početku toplinske razgradnje dodatak punila neovisno o modifikaciji površine negativno utječe na toplinsku stabilnost PAK matrice. U kasnijim fazama razgradnje dodatak punila povećava toplinsku stabilnost PAK matrice. Filmovi u kojima je površina punila modificirana silanima pokazuju najveće povećanje toplinske stabilnosti.

U prethodnim istraživanjima^{56,57}, ispitivana su toplinska svojstva sustava kojih je površina TiO₂ punila modificirana s različitim vrstama silana i uspoređivana su sa sustavima s nemodificiranim TiO₂ punilom, te su rezultati ispitivanja pokazali da modifikacija punila i vrsta modifikatora utječu na toplinsku stabilnost u smislu poboljšanja iste, što je u korelaciji s rezultatima ispitivanja provedenih u ovom radu.

4.2.4. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva su vrlo važan kriterij za odabir i uporabu materijala. Mehanička svojstva kompozita ovise o jačini interakcija na međupovršini punilo/matrica, specifičnoj površini čestica, veličini čestica punila, površinskoj obradi punila, te raspodjeljenosti i dispergiranošću punila u polimernoj matrici⁵¹.

U svrhu utvrđivanja utjecaja dodatka i modifikacije punila na mehanička svojstva poliakrilatnih filmova, u ovom radu je provedeno rastezno ispitivanje čiste poliakrilatne matrice i nanokompozita PAK/TiO₂ s nemodificiranim i modificiranim punilom testom jednoosnog istezanja kako je opisano u eksperimentalnom dijelu rada. Za svaki uzorak su određene vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja.

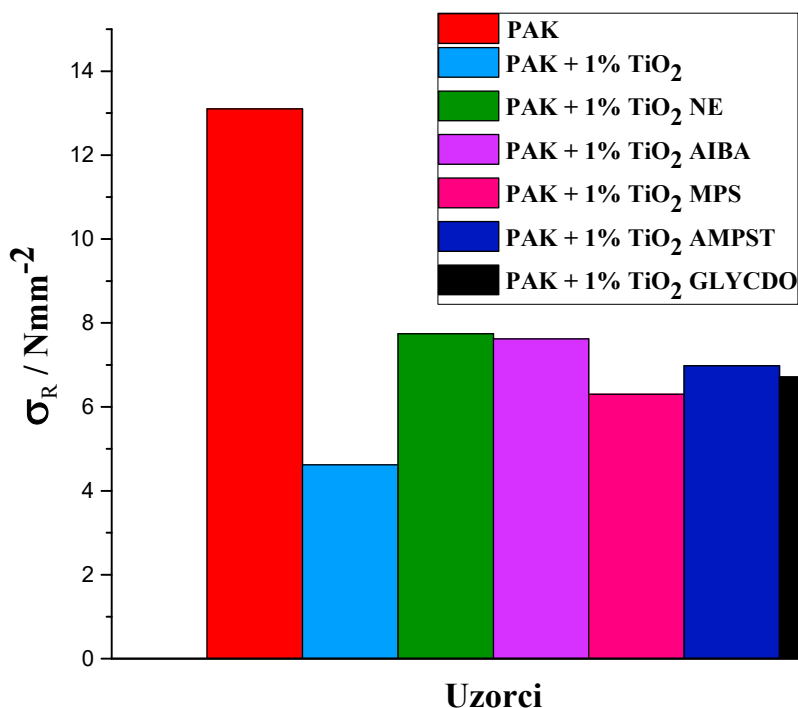


Slika 51. Ovisnost naprežanje-istežanje za PAK i PAK/TiO₂ filmove

S obzirom na izgled krivulja PAK i PAK/TiO₂ filmovi imaju svojstva elastomera (odlikuje ih mali modul elastičnosti, veliko prekidno istežanje i velika prekidna čvrstoća⁵⁸).

Dodatkom punila dolazi do smanjenja prekidne čvrstoće PAK matrice, a najmanju vrijednost prekidne čvrstoće pokazuje film s neobrađenim punilom. Obradom površine punila povećava se vrijednost prekidne čvrstoće u odnosu na film s nemodificiranim punilom. Kod nekih filmova dodatkom i obradom površine dolazi i do povećanja prekidnog istežanja u odnosu na PAK matricu.

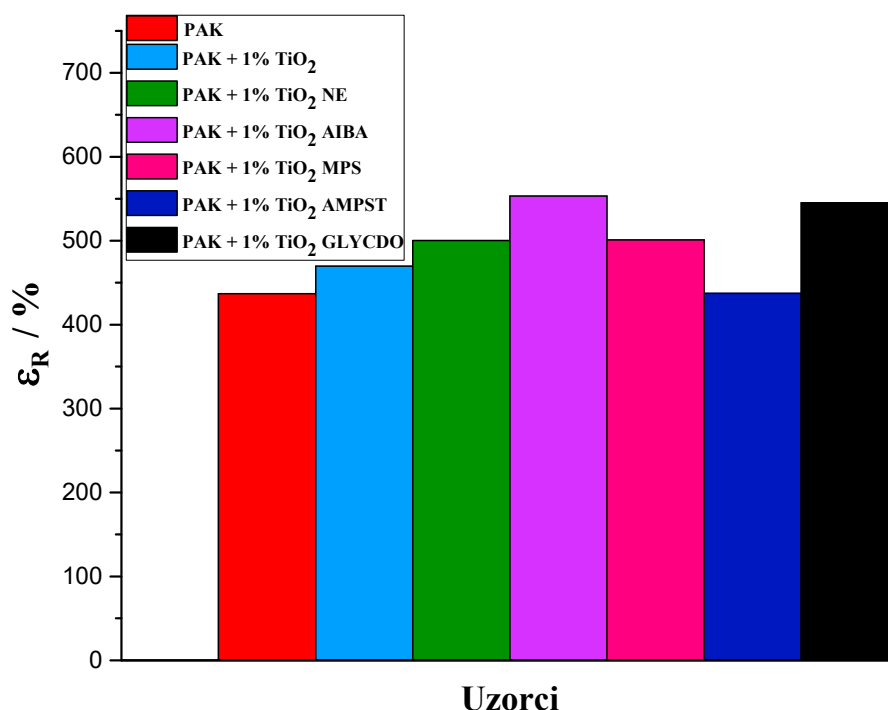
Iz krivulja naprežanje-istežanje dobivene su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja prikazane na slikama 52 i 53.



Slika 52. Prekidna čvrstoća PAK i PAK/TiO₂ filmova

Dodatak punila poliakrilatnoj matrici smanjuje vrijednost prekidne čvrstoće (s 13,1 N mm⁻² na 4,6 N mm⁻² za film s nemodificiranim punilom). U skladu s prethodnim istraživanjima⁵⁹ modifikacijom punila vrijednosti prekidne čvrstoće se povećavaju za sve filmove s modificiranim punilom u odnosu na nemodificirano punilo. Najveće povećanje prekidne čvrstoće se primjećuje kod filma modificiranog neionskim emulgatorom (7,7 N mm⁻²) i kod filma modificiranog AIBA-om (7,6 N mm⁻²). Modifikacijom punila s različitim vrstama silana dobiju se različite vrijednosti prekidne čvrstoće, a najveće povećanje prekidne čvrstoće je vidljivo kod filmova modificiranih AMPST-om, a najmanje kod filmova modificiranih MPS-om. Razlog povećanja prekidne čvrstoće kod filmova s modificiranim punilom u odnosu na filmove s nemodificiranim punilom je bolja dispergiranoost i raspodijeljenost punila unutar polimerne matrice te jačih interakcija između punila i matrice kao posljedica modifikacije površine punila⁵⁶. Dobiveni rezultati utjecaja modifikacije površine na prekidnu čvrstoću su u korelaciji s rezultatima ispitivanja morfologije PAK/TiO₂ filmova kod kojih je vidljivo da sustavi s nemodificiranim punilom i punilom modificiranim MPS-om imaju najlošiju dispergiranoost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici.

Vrijednosti prekidnog istezanje ispitivanih filmova prikazane su na slici 53.



Slika 53. Prekidno istežanje PAK i PAK/TiO₂ filmova

Dodatak punila često snižava prekidno istežanje polimerne matrice⁵. Međutim, prekidno istežanje PAK/TiO₂ filmova pripremljenih u ovom radu i za filmove s nemodificiranim i modificiranim TiO₂ punilom više je u odnosu na prekidno istežanje PAK matrice. Prekidno istežanje čiste poliakrilatne matrice iznosi oko 435% te je vidljivo da ta vrijednost raste dodatkom nemodificiranog punila na oko 470%. Modifikacijom punila vrijednosti prekidnog istežanja rastu u odnosu na na film s nemodificiranim punilom (izuzev filma u kojem je punilo modificirano AMPST-om). Najveće prekidno istežanje pokazuje film kod kojeg je punilo modificirano AIBA-om ($\epsilon_R=553\%$). Modifikacija punila s različitim vrstama silana različito utječe na vrijednosti prekidnog istežanja.

Na temelju rezultata ispitivanja mehaničkih svojstava PAK i PAK/TiO₂ filmova može se zaključiti da se kod svih filmova obradom površine punila povećalo prekidno istežanje, a smanjila prekidna čvrstoća u odnosu na čistu PAK matricu pri tom na te vrijednosti uvelike utječe način modifikacije površine TiO₂ punila.

5.ZAKLJUČAK

- Modifikacijom površine TiO_2 punila može se značajno utjecati na viskoznost poliakrilatne emulzije. Ovisno o načinu modifikacije punila već s 1% TiO_2 punila PAK emulzije pokazuju različito ponašanje; od Newtonskog do pseudoplastičnog.
- Modifikacijom površine TiO_2 punila dobiva se bolja dispergiranost i raspodjeljenost punila unutar polimerne matrice u usporedbi sa sustavom s nemodificiranim punilom kod kojeg su vidljivi veliki aglomerati i neravnomjerna raspodjela punila.
- PAK i PAK/ TiO_2 filmovi su blok kopolimeri koji pokazuju dva staklišta. Dodatak i modifikacija površine punila TiO_2 ima utjecaj na $T_{g,1}$, dok na $T_{g,2}$ nemaju utjecaj.
- Na početku toplinske razgradnje čisti PAK film ima više temperature početka razgradnje od PAK/ TiO_2 filmova. Pri 50% razgradnje PAK/ TiO_2 filmovi s nemodificiranim i modificiranim punilom su toplinski stabilniji u odnosu na čistu PAK matricu. PAK/ TiO_2 filmovi u kojima je površina punila modificirana silanima pokazuju najveće povećanje toplinske stabilnosti.
- Na temelju rezultata mehaničkih svojstava može se zaključiti da modifikacija površine punila uvelike utječe na mehanička svojstva PAK/ TiO_2 filmova u smislu povećanja prekidnog istezanja i smanjenja prekidne čvrstoće u odnosu na čistu PAK matricu.
- Vrijednosti prekidnog istezanja svih sustava s modificiranom površinom punila su veće u odnosu na sustav s nemodificiranim punilom i PAK matricu. Uzrok tome je bolja dispergiranost i raspodjeljenost punila unutar polimerne matrice.

6. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str 92-360
2. Shastry, V., Identification Of The Nucleation Locus In Emulsion Polymerization Processes, Doctoral thesis, University of South Florida, Tampa, 2004.
3. Mollet H., Grubenmann A., Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms, Wiley-VCH, Weinheim, 2001., str 59-85
4. Thickett, S. C., Gilbert, R. G., Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, *Polymer.*, **48** (2007) 6965-6991
5. Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017., str 412-465
6. Ramli, R.A., Laftah, W.A., Hashim, S., Core-shell polymers: a review, *RSC Advances.*, **3** (2013) 15543-15565
7. Godnjavec, J., Znoj, B., Vince, J., Steinbacher, M., Žnidaršić, A., Venturini, P., Stabilization of rutile TiO₂ nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating, *Materials and technology* **46** (2012) 19–24
8. Anderson, C. D., Daniels, E.S., Emulsion Polymerisation and Applications of Latex, *Rapra Review Reports*, Shrewsbury, United Kingdom, 2003., str 22-24.
9. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., str 368 - 375
10. Van Herk A.M., Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation 2nd edition, John Wiley & Sons, West Sussex 2013.
11. Yamak, H. B., Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, In: Yilmaz F (ed) *Polymer Science.*, InTech Press, 2013., str 37-49.
12. Eliseeva, V.I., Ivanchev, S.S., Kuchanov, S.I., Lebedev, A.V., Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, Springer., New York, 1981., str 3
13. Jauregui, D., Synthesis and Optimization of Emulsion Polymers, Master degree, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2016., str 8-14
14. Van Herk, A.M., Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2005., str 61
15. Ivić K., Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, Završni rad, Zagreb, 2016

16. <https://www.thoughtco.com/how-dos-soap-clean-606146>(pristup 4. travnja2018.)
17. Klarić, I., Polimerizacijski procesi, Interna skripta, KTF, Split, 2008
18. Pusch, J.,Strategies of preparing transparent latices with application to the synthesis of transparent hydrogels for intraocular lenses, Doctoral thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2004.
19. Wang, Q.,Fu, S., Yu, T., Emulsion Polymerization, Prog. Polym. Sci. **19** 703-753
20. Khaddazh, M., Gritskova I.A., Litvinenko G. I., An Advanced Approach on the Study of Emulsion Polymerisation: Effect of the Initial Dispersion State of the System on the Reaction Mechanism, Polymerisation Rate, and Size Distribution of Polymer-Monomer Particles, Polymerization, IntechOpen, 2012., str 163-168
21. Hu,Y., Ting, Y., Hu, J., Hsieh, S., Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems, Journal of Food and Drug Analysis.,**25** 2017 16-26
22. Tadros, T.F., Emulsion Formation and Stability, Wiley-VCH., Berkshire, 2013., str 1
23. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-stable-emulsion-and-possible-instabilities_fig1_290430041 (pristup 27. travnja.2018.)
24. Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Formulacijsko inženjstvo, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012
25. Kedde, J.L., Film formation of latex, Materials Science and Engineering., **21**(1997)101-170
26. Singh, K. B., Understanding film formation mechanism in latex dispersion,Doctoral thesis,Indian Institute Of Technology Bombay, Mumabi, 2008
27. Nilsson, K., Film formation of latex in dry coating film, Master Thesis, Karlstads universitet, Karlstad, 2007
28. Ma, J., Liu, Y, Bao, Y., Liu, J., Zhang, J., Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design, Advances in Colloid and Interface Science., **198** (2013) 118-131
29. Bourget-Lami E., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids, American Scientific Publishers, Santa Clarita (2004) 305-332
30. Sarić, M., Dietsch, H., Schurtenberger, P., In situ polymerisation as a route towards transparent nanocomposites: Time-resolved light and neutron scattering experiments, Colloid Surface A., **291** (2006) 110-116

31. Buhin, Z., Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-metilmetakrilat)]/silika nanosustava, Doktorski rad, Zagreb (2013)
32. Killian, M. S., Organic Modification of TiO₂ and other Metal Oxides with SAMs and Proteins—a Surface Analytical Investigation, Doktorski rad, Nurnberg (2013)
33. Qi, Y., Xiang, B., Tan, W., Zhang, J., Hydrophobic surface modification of TiO₂ nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene—acrylate terpolymer/TiO₂ composited cool materials, Applied Surface Science., **419** (2017) 213-223
34. Miklečić J., Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb, 2013.
35. Gupta, S. M., Tripathi, M., A review of TiO₂ nanoparticles, Chinese Science Bulletin., **56** (2011) 1639–1657
36. Watkins, C.C., Surface modification of titanium dioxide nanoparticles, Doctoral Thesis, Graduate School of The University of Alabama, Tuscaloosa, 2016.
37. Lin, F., Preparation and Characterization of Polymer TiO₂ Nanocomposites via *In-situ* Polymerization, Master thesis, University of Waterloo, Ontario, 2006
38. Esch, T. R., Gadaczek, I., Bredow, T., Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase-A comparative DFT study, Applied Surface Science., **288** (2014) 275-287
39. Subramanian, M., Polymer Testing: New Instrumental Methods, Momentum Press, New York, 2012., str. 95.
40. Panzalović, V., Reološke karakteristike salatne majoneze sa žumanjkom jajeta kokoši i prepelice, Diplomski rad, Osijek (2015.)
41. Salopek, S., Utjecaj polivinil alkohola na reološke karakteristike koloidnih Al₂O₃ suspenzija, Završni rad, Zagreb (2011)
42. Matijašić, G., Skripta iz kolegija Mehanika fluida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016).
43. Kursan, M., Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polipropilena, Završni rad, Split (2010)
44. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Split, 2010., str 117-213
45. Paić, A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat)/poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Split, 2010.
46. Dolčić, I., Mehanička svojstva polimera, Završni rad, Zagreb, 2015

47. Buhin Šturlić, Z., Materijali za laboratorijske vježbe iz kolegija Inženjerstvo površina, FKIT
48. Donatella D., Silvestre, C., Cimmino, S., Marra, A., Pezzuto, M., Processing , structure and morphology in polymer nanocomposites, u: Qipeng, G., Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing, New Jearsey, John Wiley & Sons, **20** (2016) 374-396
49. <http://www.cinkarna.si/en/products/ultrafine-titanium-dioxide/ccr-220-mn>(pristup: 18.srpanj 2018.)
50. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rotational-rheometer-rheolabqc/>(prisup 26.svibnja 2018.)
51. Zeljko M., Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana, Diplomski rad, Zagreb (2016)
52. Schneider, M., Claverie, J., Graillat, C., Mckenna, T. F., J. Appl. Polym. Sci. **84** (2002) 1878-1896
53. Ma J., Lu M., Zhang H., Poly (methyl methacrylate)-b-poly (butyl acrylate) Block Copolymers Synthesized via RAFT Emulsion Polymerisation, Journal of Macromolecural Science, **51** (2014) 279-285
54. Lipatov, Y., S., Polymer Reinforcement, Chemtec. Publishing, Ontario, 1995., str 143
55. Tao W., Fei F., Yue-Chuan W., Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites, Polymer Bulletin, **56**(2006) 413-426
56. Sabzi, M., Mirabedini, S.M., Atai, M., Surface modification of TiO₂ nano particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, Progress In Organic Chemistry., **65** (2008) 222-228
57. Zhao, J., Milanova, M., Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., **413** (2012) 273-279
58. Lovriša, I., Optimiranje procesa pripreme punjenih polimernih sustava, Diplomski rad, Zagreb (2016)
59. Xuan, L., Han, G., Wang, D., Cheng, W., Gao, X., Cheng, F., Li, Q., Effect of Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles on the Anti-Ultraviolet Aging Performance of Foamed Wheat Straw Fiber/Polypropylene Composites, Materials, **10**(2017) 456

ŽIVOTOPIS

Kristina Ivić [REDACTED] Završava osnovnu školu u Drinovcima u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisuje Medicinsku i kemijsku školu u Šibeniku, smjer farmaceutski tehničar. 2011. godine je maturirala i upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Nakon stečene diplome sveučilišnog prvostupnika primijenjene kemije na istom fakultetu upisuje diplomski studij Primijenjene kemije, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu u Laboratoriju za ispitivanje kvalitete vode, 'Vodovod i odvodnja d.o.o.', Šibenik. U listopadu 2016. godine sudjelovala je sa posterskim priopćenjem na četvrtoj konferenciji mladih kemičara iz Srbije i zemalja regije u Beogradu.