

# Utjecaj obrade površine nano-SiO<sub>2</sub> na svojstva poliakrilata

---

Štefanec, Petra

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:149:961370>

*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**

**Petra Štefanec**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2018.**

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

Petra Štefanec

**UTJECAJ OBRADJE POVRŠINE NANO-SiO<sub>2</sub>**  
**NA SVOJSTVA POLIAKRILATA**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Mirela Leskovic

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

1. prof. dr. sc. Mirela Leskovic
2. dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić
3. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

**Zagreb, rujan 2018.**

## SAŽETAK

### Utjecaj obrade površine nano-SiO<sub>2</sub> na svojstva poliakrilata

Emulzije se definiraju kao termodinamički nestabilne disperzije, međusobno nemješljivih dviju ili više tekućina. Dodatak nanopunila polimernim matricama ili polimerima može poboljšati mehanička svojstva, reološka svojstva, adhezijska svojstva, toplinska svojstva, električna i optička svojstva krajnjeg proizvoda. Proces pripreme nanokompozita provodi se miješanjem u otopini, miješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze. Postupkom emulzijske polimerizacije sintetizirana je poliakrilatna emulzija (PAK). *Ex situ* postupkom pripravljene su PAK+A200 i PAK+R711 emulzije u rasponu koncentracija punila  $\phi = 1; 1,5; \text{ i } 3 \%$  s ciljem ispitivanja utjecaja dodatka silika nanopunila bez obrade površine (A200) i nanopunila čija je površina obrađena metakrilsilanom (R711) na svojstva poliakrilata. Emulzijama su određena reološka svojstva te su ispitane površinske karakteristika punila i PAK filma, parametri adhezije i toplinska svojstva PAK+SiO<sub>2</sub> filmova.

Iz dobivenih vrijednosti parametara adhezije vidljivo je da će se između PAK i A200 uspostavljati značajnije interakcije nego što je to slučaj za sustav PAK i R711. Dodatak punila R711 značajnije utječe na reološka svojstva PAK emulzije u odnosu na punilo A200. DSC analiza pokazala je da je poliakrilatna matrica amorfna, te da dodatak obje vrste punila u ispitivanom rasponu koncentracija od 1 do 3% ne utječu na staklište čiste PAK matrice. Rezultati TGA analize pokazali su da dodatak punila A200 i R711 u manjim koncentracijama poboljšavaju toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice na početku toplinske razgradnje. Međutim, u daljnjim stupnjevima razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti PAK matrice dodatkom A200 i R711.

**Ključne riječi:** emulzijska polimerizacija, poliakrilat, nanokompozit, A200, R711

## ABSTRACT

### **The influence of nano-silica surface pretreatment on the polyacrylate properties**

Emulsions are defined as thermodynamically unstable dispersions, mutually immiscible two or more liquids. The addition of nanofillers to polymeric matrix or polymers can improve mechanical properties, rheological properties, adhesion properties, thermal properties, electrical and optical properties of the end product. The process of preparation of the nanocomposite is carried out by stirring in the solution, by stirring in the melt and in situ by polymerisation of the polymer or inorganic phase. Polyacrylate emulsion (PA) was synthesized by emulsion polymerization. With an *ex situ* method PA+A200 and PA+R711 emulsions were prepared in the concentration range of nanofillers  $\varphi = 1; 1,5; \text{ and } 3 \%$ , with the aim to investigate the influence of nanofillers without surface treatment (A200) and nanofillers whose surface was treated with methacrylic silane (R711) on the polyacrylate properties. Rheological properties of PA+A200 and PA+R711 emulsions were determinate. Surface characteristics of the fillers and PA film, adhesion parameters and thermal properties were investigated.

From the obtained values of the adhesion parameters it is apparent that between PA and A200 there will be more significant interactions than that of the PA and R711 systems. The R711 filler addition significantly affects the rheological properties of the PA emulsion in comparison to the A200 filler. The DSC analysis showed that the polyacrylate matrix is amorphous and that the addition of both types of fillers in the concentration range of 1-3% does not affect glass transition temperature of PA matrix. The results of TGA analysis showed that the addition of A200 and R711 nanofillers in lower concentrations improves thermal stability of the polyacrylate matrix at the beginning of thermal decomposition. However, further degradation rates result in a reduction in the thermal stability of the PA matrix by the addition of A200 and R711.

**Key words:** emulsion polymerization, polyacrylate, nanocomposite, A200, R711

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Mireli Leskovic na savjetima, podršci i stručnom vodstvu pri izradi završnog rada, te ovoga diplomskog rada. Zahvaljujem asistentici, neposrednoj voditeljici rada, dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić, na susretljivosti, stručnim savjetima i ugodnoj radnoj atmosferi tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Zahvaljujem se djelatnicima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju, što su nam omogućili izvođenje postupaka polimerizacije u laboratoriju za petrokemijsko inženjerstvo .*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji koja mi je uvijek pružala bezgraničnu podršku u svemu što radim, koja je vjerovala u mene i zbog koje sam danas osoba kakva jesam. Hvala Kristijanu na strpljenju i podršci, te hvala mojim prijateljicama, Anji i Ani, koje su i na daljinu sa mnom proživljavale sve tuge i radosti. Veliko hvala prijateljici i kolegici Željki što sam uvijek mogla računati na njenu pomoć i podršku i što je proživjela sa mnom ovaj period života.*

# SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. UVOD</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....  | <b>2</b>  |
| 2.1. Emulzije.....   | 2         |
| 2.2. Emulzijska polimerizacija .....   | 3         |
| 2.2.1. <i>Stabilnost emulzija</i> .....  | 11        |
| 2.3. Polimerni nanokompoziti .....   | 14        |
| 2.3.1. <i>Priprava polimernih nanokompozita</i> .....  | 15        |
| 2.4. Punila.....   | 16        |
| 2.4.1. <i>Utjecaj obrade čestica punila na svojstva nanokompozita</i> .....                  | 17        |
| 2.4.2. <i>Amorfna pirogena silika</i> .....  | 18        |
| 2.4.3. <i>Obrada površine čestica silike silanima</i> .....                                  | 19        |
| 2.5. Poliakrilatne emulzije .....  | 22        |
| 2.5.1. <i>Poli(butil-akrilat), (PBA)</i> .....   | 22        |
| 2.5.2. <i>Poli(metil-metakrilat), (PMMA)</i> .....   | 23        |
| 2.6. Metode karakterizacije .....  | 25        |
| 2.6.1. <i>Određivanje slobodne površinske energije</i> .....                                 | 25        |
| 2.6.2. <i>Reološka svojstva</i> .....  | 29        |
| 2.6.3. <i>Toplinska svojstva</i> .....   | 32        |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....  | <b>35</b> |
| 3.1. Materijali .....  | 35        |
| 3.2. Postupak pripreme poliakrilatne emulzije BA-co-MMA emulzijskom<br>polimerizacijom ..... | 37        |
| 3.3. Priprava kompozita BA-co-MMA/nano-SiO <sub>2</sub> .....                                | 38        |
| 3.3.1. <i>Priprava filmova</i> .....   | 39        |

|               |   |           |
|---------------|---|-----------|
| <b>3.4.</b>   | <b>Tehnike karakterizacije pripremljenih emulzija .....</b>                                     | <b>40</b> |
| <b>3.4.1.</b> | <i>Određivanje slobodne površinske energije .....</i> Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana. |           |
| <b>3.4.2.</b> | <i>Reološka svojstva .....</i> Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.                        |           |
| <b>3.4.3.</b> | <i>Toplinska svojstva .....</i> Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.                       |           |
| <b>4.</b>     | <b>REZULTATI I RASPRAVA .....</b>   | <b>44</b> |
| <b>4.1.</b>   | Rezultati određivanja slobodne površinske energije .....  | <b>44</b> |
| <b>4.2.</b>   | Rezultati određivanja reoloških svojstava .....   | <b>48</b> |
| <b>4.3.</b>   | Rezultati određivanja toplinskih svojstava PAK i PAK+SiO <sub>2</sub> filmova .....             | <b>54</b> |
| <b>5.</b>     | <b>ZAKLJUČAK .....</b>  | <b>61</b> |
| <b>6.</b>     | <b>LITERATURA .....</b>   | <b>62</b> |



# 1. UVOD

Emulzije se mogu definirati kao disperzije jedne tekućine u obliku vrlo sitnih kapljica (od 10 nm do 0,1 mm) u drugoj, s kojom se ne miješa, a postiže se i stabilizira djelovanjem emulgatora. Emulzijska polimerizacija omogućava proizvodnju čestica različite veličine, sastava, morfologije te molekulske mase. S obzirom na sve strože mjere očuvanja okoliša, vodeni polimerni lateksi, koji se također sintetiziraju pomoću ove vrste polimerizacije obećavaju nastavak konstantnog porasta njezine upotrebe.

Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorgansko punilo. Za ove sustave karakteristično je da je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Nanokompoziti se mogu koristiti u obliku praha, kao filmovi ili vlakna dobivena uobičajenim metodama dobivanja polimera. Velika prednost ovakvih materijala je što već mala količina punila (<5%) može znatno utjecati na svojstva nanokompozita. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila i dispergiranost punila.

Akrilatni kopolimeri kontinuirano se istražuju jer imaju mnoga korisna i jedinstvena svojstva, kao npr.: veliku optičku transparentnost, dobru mehaničku čvrstoću, dobru adheziju, kemijsku stabilnost, itd..., a široku primjenu pronalaze i u proizvodnji brtvila, plastike i tkanina.

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj dodatka različite količine silika nanopunila (Aerosil 200 i Aerosil 711), te utjecaj obrade površine nanočestica punila na svojstva poliakrilata, odnosno disperzija dobivenih zamiješavanjem poliakrilatne emulzije pripravljene polimerizacijom i nanočestica punila.

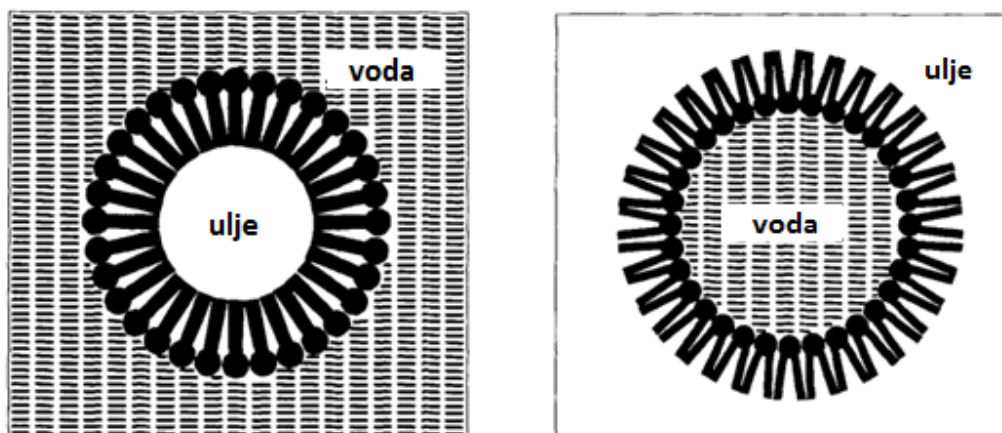
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Emulzije

Emulzije, emulzija (novolat. *emulsio*, od lat. *emulgere*: izmisti, isušiti)<sup>1</sup>, su termodinamički nestabilne disperzije, međusobno nemješljivih dviju ili više tekućina. Izraz emulzija često se primjenjuje na mješovite sustave koje bi se trebalo karakterizirati kao otopine, suspenzije ili gelovi<sup>2</sup>. Također, emulzije se mogu definirati i kao disperzije jedne tekućine u obliku vrlo sitnih kapljica (od 10 nm do 0,1 mm) u drugoj s kojom se ne miješa, a postiže se i stabilizira djelovanjem emulgatora.

Prema dosadašnjim spoznajama razlikujemo dva tipa emulzija: tip U/V (*ulje u vodi*), tj. emulzija organske tekućine u vodi ili vodenoj otopini, i tip V/U (*voda u ulju*), tj. emulzija vode ili vodene otopine u organskoj tekućini, *slika 1.*<sup>1</sup>. Tip emulgatora koji se koristi je odlučujući čimbenik hoće li emulzija biti u tipu U/V ili V/U. Hidrofilni emulgatori i njihova niska molekularna masa izazivaju stvaranje emulzija tipa U/V, dok lipofilni emulgatori pretežno dovode do stvaranja emulzija tipa V/U. Korištenje makromolekularnih emulgatora topljivih u vodi, također rezultira stvaranjem uljnih emulzija.<sup>3</sup>

Emulzije su vrlo važne u kemijskoj (polimerizacija), prehrambenoj (npr. mlijeko, maslac), farmaceutskoj, kozmetičkoj (kreme, šamponi), i tekstilnoj industriji, primjenjuju se i kao sredstva za podmazivanje, sredstva za premazivanje, u industriji boja, za proizvodnju gume i plastike, itd..



*Slika 1.* Shematski prikaz emulzija u tipu ulje/voda i tipu voda/ulje<sup>3</sup>

## 2.2. Emulzijska polimerizacija

Procesi polimerizacije mogu se provoditi u plinovitoj, kapljevitoj i čvrstoj fazi, a ovisno o mediju provođenja reakcije razvrstavaju se u dvije temeljne skupine: homogene (u masi i u otopini) i heterogene (u suspenziji i u emulziji)<sup>4</sup>.

Emulzijska polimerizacija je tehnološki i komercijalno gledano iznimno važna reakcija, a njena je važnost iznimno porasla tijekom Drugog svjetskog rata, kada su pomoću ove polimerizacije sintetizirani materijali koji su zamjenjivali lateks prirodne gume. S vremenom, upotreba emulzijske polimerizacije bila je u konstantnom porastu, a s obzirom kako su pred nama sve strože mjere očuvanja okoliša, vodeni polimerni lateksi, koji se također sintetiziraju pomoću ove vrste polimerizacije obećavaju sve veći porast njezine upotrebe.

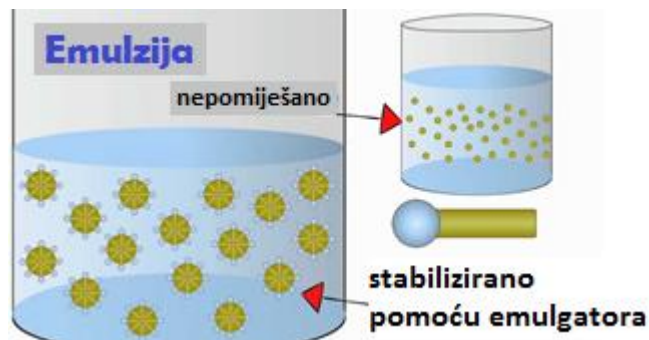
Emulzijska polimerizacija je vrsta lančanih polimerizacija pri kojima se reakcija provodi s monomerima koji se pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora, nalaze u obliku vodenih emulzija. Kao produkt polimerizacije dobiva se koloidna disperzija submikroskopskih čestica polimera u vodi, odnosno emulzija. Veličine čestica kreću se od 0,1 do 3  $\mu\text{m}$ , pa se te polimerizacije katkada nazivaju i disperzijskim polimerizacijama<sup>4</sup>. Emulzijska polimerizacija omogućuje proizvodnju čestica različite veličine, sastava, morfologije te molekulske mase.

U emulzijskoj polimerizaciji uobičajeno se koriste tri vrste procesa: kontinuirani, diskontinuirani (šaržni) te polu-kontinuirani (ili polu-šaržni)<sup>5</sup>. Karakteristike procesa s polu-kontinuiranim procesom su da se monomer ili inicijator, dodaju kontinuirano ili u koracima. Monomeri se mogu dodati zasebno ili u obliku predemulzije koja se sastoji od monomera, vode, emulgatora i inicijatora. Da bi se ostvarila određena kontrola nad ponovljivosti broja čestica, na početku polimerizacije često se upotrebljava prethodno pripremljena predemulzija. S obzirom na način dodavanja sastojaka, dolazi i do sinteza različitih profila nukleacije i rasta čestica tijekom procesa polimerizacije<sup>6</sup>.

U usporedbi s procesima u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa s uskim rasponom distribucije molekulske mase. Dobivena emulzija ima nisku viskoznosti, a proizvod sadrži i do 60% polimerne mase. Jedan od najvećih nedostataka emulzijskih polimerizacija je moguće onečišćenje nastalog polimera emulgatorom što utječe na svojstva lateksa ili filma proizvedenog iz lateksa.

### ○ **Komponente emulzijske polimerizacije**

Na svojstva dobivenog proizvoda pripremljenog emulzijskom polimerizacijom utječu mehanizam i kinetika reakcije, što uključuje proces rasta lateks čestica (razvoj veličine čestica, broja, raspodjelu veličina čestica, molekulsku masu i raspodjelu molekulskih masa, brzinu polimerizacije tijekom procesa). Dok na prethodno navedene karakteristike utječu opet osnovni polimerizacijski parametri kao što su vrsta i koncentracija monomera, inicijatora, emulgatora, brzina dodatka monomera, te temperatura<sup>8</sup>. Osnovne komponente emulzijske polimerizacije su: disperzni medij (najčešće voda), monomer, inicijator i emulgator.



*Slika 2.* Animirani prikaz emulzije

#### • **Voda**

Voda se ističe kao glavni sastojak emulzijske polimerizacije. Emulzije na bazi vode su ekološki atraktivna alternativa za premaze na bazi otapala. Voda je kontinuirani medij i djeluje tako da održava nisku viskoznost emulzije, a osigurava i dobar prijelaz topline. Također, djeluje kao medij kroz koji se odvija prijelaz monomera iz monomernih čestica u micelle, te kroz vodenu fazu dolazi do izmjene emulgatora između faza. Određene količine kationa iz vode utječu na veličinu čestica u procesu te mogu uzrokovati nestabilnost tijekom emulzijske polimerizacije, mogu utjecati na proces inicijacije ili na djelovanje emulgatora, stoga se u ovim procesima koristi deionizirana voda<sup>6</sup>.

- **Monomer**

Prilikom izbora komponenata osobito je važno pravilno odabrati monomer, na osnovi primjene budućeg proizvoda. Monomer bi trebao biti male topljivosti u vodenoj fazi no ne smije biti u potpunosti netopljiv u njoj<sup>7</sup>. Dodatkom emulgatora topljivost se povećava pa se monomeri pretežno nalaze koncentrirani unutar micela emulgatora. Veći dio monomera je dispergirani u obliku kapljica monomera, a njihova veličina ovisi o geometriji miješanja i obično je oko 1 μm. Uobičajeni monomeri koji se koriste u procesima polimerizacije emulzije su: stireni, akrili, metakrilati, vinilacetat, vinil klorid, butadien i mnogi drugi<sup>7</sup>.

- **Inicijator**

Slobodni radikali nastaju termičkim raspadom inicijatora. Inicijatori koji se koriste u emulzijskoj polimerizaciji dijele se na ionske, neionske, redoks inicijatore te na inicijatore topljive u ulju<sup>7</sup>. Najvažniji inicijatori su persulfati (npr. kalijev ili amonijev persulfat) koji su topljivi u vodi, dok su inicijatori poput vodikovog peroksida ili organski hidroperoksidi djelomično topljivi u vodi. Postoje i inicijatori kao što su benzoil peroksid (BPO) i 2,2'-azobis (izobutironitril), (AIBN) koji su topljivi isključivo u ulju<sup>7</sup>.

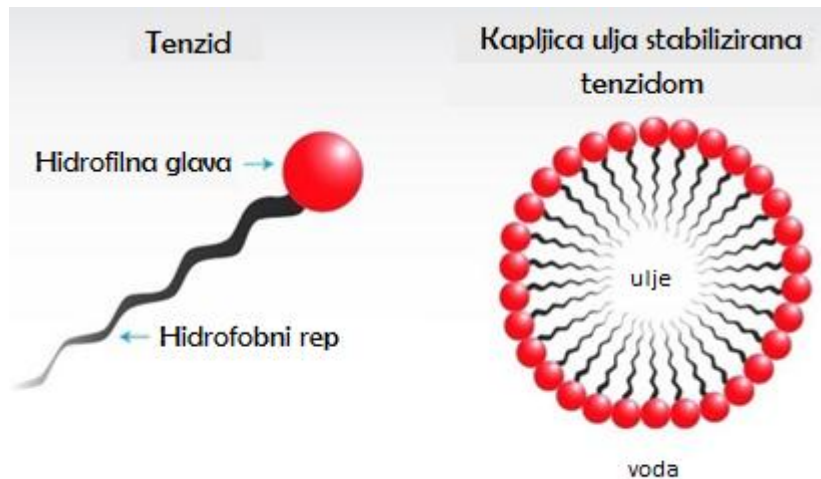
- **Emulgator**

Prema konceptu hidrofilno – lipofilne ravnoteže (HLB) može se odrediti koja je površinski aktivna tvar, odnosno, emulgator pogodan u određenoj emulzijskoj polimerizaciji<sup>7</sup>. Svaki emulgator ima HLB vrijednost od 0–20, pa se tako emulgatori s visokim HLB vrijednostima (>7) koriste se za pripremu emulzija tipa U/V (konvencionalna emulzija), tj. takvi emulgatori su hidrofilni te topljivi u vodi, dok se emulgatori s niskim HLB vrijednostima (<7) koriste za pripremu emulzija tipa V/U (inverzna emulzija), odnosno oni su hidrofobni tj. topljivi u ulju<sup>3</sup>.

Kako je prethodno napisano, emulgatori su površinski aktivne tvari (tenzidi) koje smanjuju površinsku napetost među nemješljivima kapljevinama (npr. monomer i voda), a pri tome se micela emulgatora sastoji od hidrofilnih glava i hidrofobnih repova, *slika 3*. Hidrofobni dio najčešće je dugolančani ugljikovodik, a prema prirodi hidrofilnog dijela emulgatori se mogu podijeliti na anionske, kationske i neionske emulgatore<sup>3</sup>.

- **ANIONIJSKI** → alkalijske soli masnih kiselina, soli alkilnih sulfata, vodotopljive soli akrilne ili metakrilne kiseline, kopolimeri anhidrida maleinske kiseline
- **KATIONSKI** → hidrokloridi ili acetati alkilamina ili soli kvarterne baze
- **NEIONIJSKI** → niskomolekulni kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, poli(vinil- alkohol), modificirana celuloza ili škrob

Ponekad se u emulgatori dodaju kao smjesa - npr. mješavine anionskih i neionskih emulgatora, pri čemu anionski emulgator kontrolira fazu nukleacije čestica, a neionski emulgator poboljšava otpornost na elektrolite, mehaničku stabilnost te stabilnost ciklusa zamrzavanja i odleđivanja. Smjese anionskih i kationskih emulgatora obično koaguliraju<sup>7</sup>.



*Slika 3.* Micela emulgatora

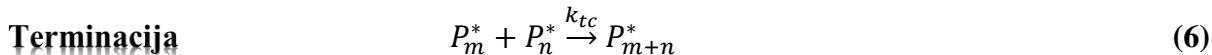
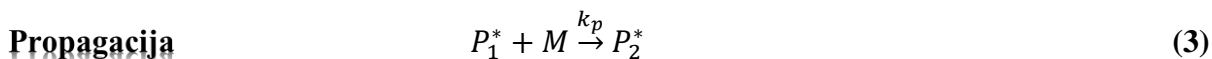
Djelovanje emulgatora je višestruko; mogu djelovati kao stabilizatori monomernih čestica, mogu "otopiti" monomer u miceli emulgatora, stabilizirati formirane čestice emulzija i čestice koje nastavljaju rasti tijekom polimerizacije, mogu djelovati kao otapalo za polimer, služiti kao mjesta za nukleaciju čestica, a mogu djelovati i kao prenosioci rasta lanaca odnosno retardanti te tako utjecati na veličinu nastalih polimernih čestica<sup>9</sup>. Uobičajeno se koriste količina do 6% emulgatora u odnosu na monomer pri čemu se upotrebljavaju niže koncentracije anionskih emulgatori, a više koncentracije ako se upotrebljavaju samo neionski emulgatori<sup>3</sup>. Prisutnost prekomjerne količine emulgatora može imati znatan utjecaj na svojstva lateksa i filma pripravljenog iz lateksa.

Koncentracija kod koje dolazi do stvaranja micela karakteristična je veličina emulgatora i naziva se kritična micelarna koncentracija (KMK). Zato je to ujedno i minimalna koncentracija emulgatora potrebna za provedbu reakcije emulzijske polimerizacije. KMK ovisi o strukturi samog emulgatora, prije svega o veličini hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule<sup>4</sup>.

○ **Mehanizam emulzijske polimerizacije**

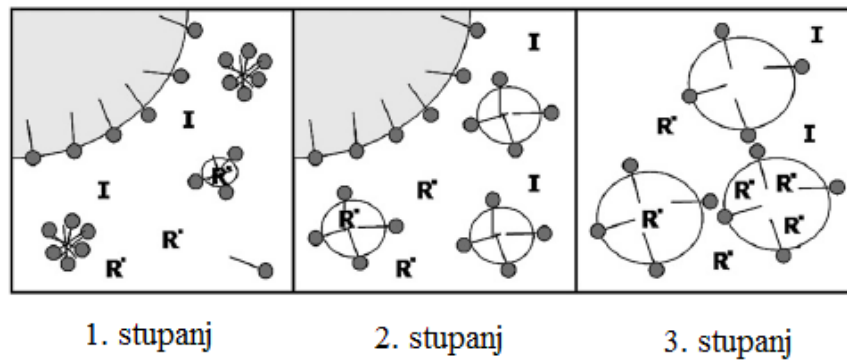
Emulzijska polimerizacija uključuje reakciju slobodnih radikala s relativno hidrofobnim molekulama monomera unutar submikronskih čestica polimera raspršenih u kontinuiranoj vodenoj fazi. Ipak, ovaj jedinstveni proces polimerizacije koji je heterogen, u prirodi pokazuje različite mehanizme reakcija i kinetiku u usporedbi s polimerizacijom slobodnih radikala<sup>3</sup>.

Mehanizam emulzijskih polimerizacija odvija se u tri stupnja - inicijacija, propagacija i terminacija, koji su prikazani na slici 4.



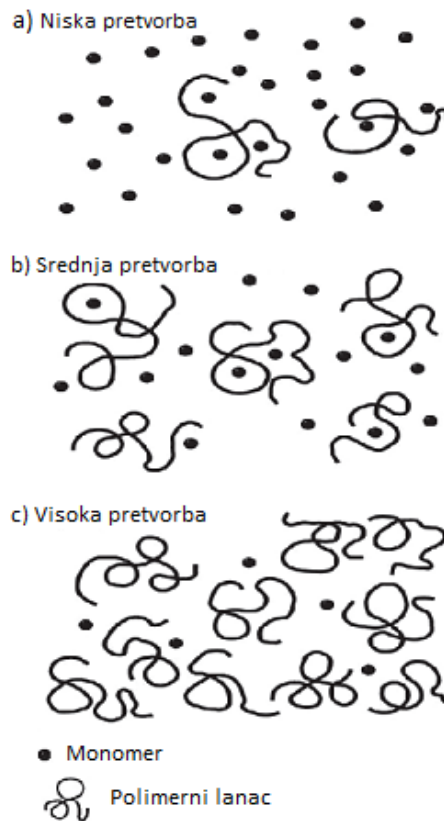
gdje I, R\*, M, P<sub>n</sub>\* (n = 1, 2, 3...) i P<sub>n</sub> predstavljaju - inicijator, radikal, monomer, slobodne radikale s n monomernih jedinica te raspadnute polimerne lance s n monomernih jedinica. Kinetički parametri k<sub>d</sub>, k<sub>i</sub>, k<sub>p</sub>, k<sub>tc</sub> i k<sub>td</sub> su redom: konstanta brzine termičke dekompozicije inicijatora, konstanta brzine inicijacije za primarni radikal, konstanta brzine propagacije za reakciju između jednog slobodnog radikala s n monomernih jedinica i jednom molekulom

monomera, konstanta brzine reakcije terminacije kombinacijom te konstanta brzine reakcije za reakciju između dva slobodna radikala <sup>5</sup>.



**Slika 4.** Tri stupnja emulzijske polimerizacije

Prethodno spomenuti reaktivni mehanizmi od (1) do (7), prikazuju karakterističnu polimerizaciju rasta lanca, a reakcije prijenosa rasta lanca također su dio sustava reakcije slobodnih radikala<sup>5</sup>.



**Slika 5.** Shematski prikaz pretvorbe monomera u polimer tijekom slobodne radikalne polimerizacije<sup>5</sup>



○ ***Kinetika emulzijske polimerizacije***

Istraživanja kinetike emulzijske polimerizacije obično uključuju određivanje brzine polimerizacije i njezine ovisnosti o polimerizacijskim parametrima, poput koncentracije monomera, inicijatora, emulgatora i temperature<sup>10</sup>.

***Brzina polimerizacije***

Uz pretpostavku da koncentracija slobodnih radikala ostaje relativno konstantna tijekom polimerizacije (pretpostavka pseudo - stalnog stanja), brzina polimerizacije ( $R_p$ ) može se izraziti kao<sup>5</sup>:

---

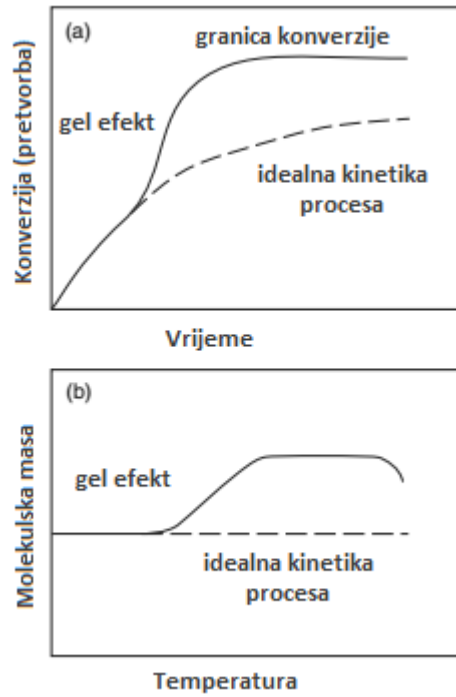
$$R_p = k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{1/2} \quad (8)$$

---

gdje je  $f$  faktor učinkovitosti inicijatora, a  $[M]$  i  $[I]$  su koncentracija monomera i inicijatora. Izraz  $(fk_d[I]/k_t)^{1/2}$  predstavlja koncentraciju slobodnih radikala.

Pri niskim pretvorbama (konverzijama) monomera, brzina polimerizacije može se adekvatno predvidjeti s navedenom jednadžbom. Na *slici 6.* prikazano je kako se pretvorba najprije povećava, a zatim se postupno razgrađuje s napretkom polimerizacije. Međutim, za mnoge reakcije slobodnih radikala, nakon određene pretvorbe, konstanta brzine završetka ( $k_t$ ) postaje ovisna o duljini lanca zbog utjecaja difuzije slobodnih radikala na reakciju terminacije<sup>3</sup>.

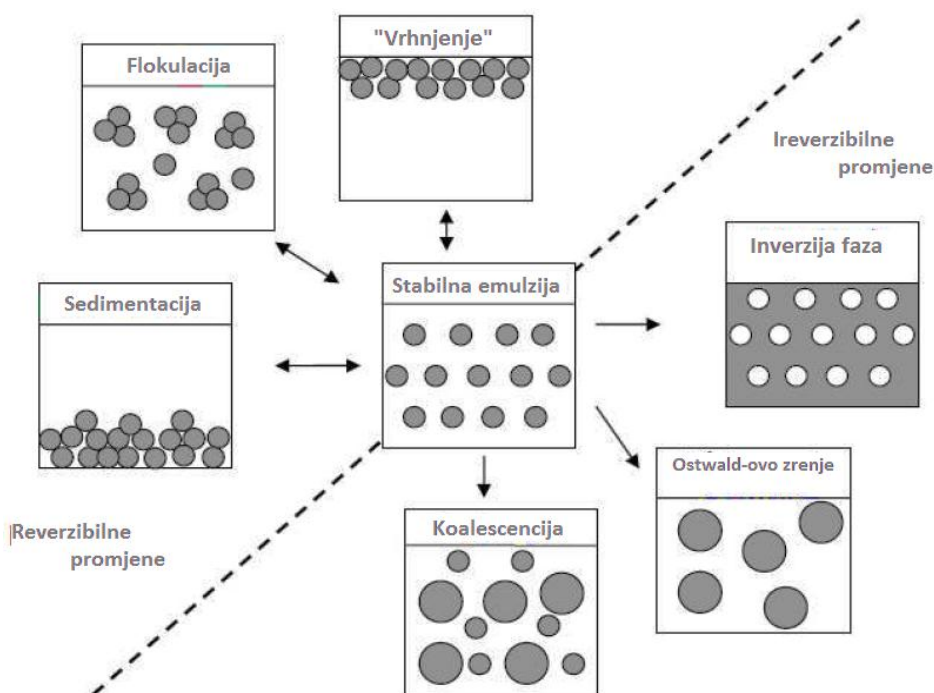
Sposobnost istodobnog povećanja brzine polimerizacije i molekulske mase polimera odgovara činjenici da je broj polimerizacijskih mjesta unutar nekoliko redova veličine broja radikala koji su generirani u širokom rasponu temperatura i koncentracije inicijatora. To je ključna značajka emulzijske polimerizacije koja je razlikuje od ostalih procesa polimerizacije, odnosno od procesa u masi, otopini ili suspenziji<sup>6</sup>.



**Slika 6.** a) Pretvorba monomera u polimer u funkciji vremena; b) prosječna molekularna masa u funkciji pretvorbe tijekom slobodne radikalne polimerizacije<sup>5</sup>

### 2.2.1. Stabilnost emulzija

Pojam "stabilnost emulzije" odnosi se na sposobnost emulzije da ne mijenja svojstva tijekom određenog vremenskog razdoblja. Međutim, kako su emulzije termodinamički nestabilne, dolazi do promjene svojstava emulzije<sup>11</sup>. Postoje mnogi fenomeni koji mogu utjecati na nestabilnost emulzije, a četiri najčešća su: *Brownova flokulacija*, "vrhnjenje", *disproporcioniranje* i *koalescencija*, slika 7.



Slika 7. Shematski prikaz mehanizama destabilizacije emulzije

Flokulacija, „vrhnjenje“ i disproporcioniranje su primarne metode pomoću kojih se emulzije destabiliziraju, ali svi procesi mogu se pojaviti istovremeno i bilo kojim redoslijedom.

Kapljice emulzije i kontinuirani medij u većini slučajeva imaju različite gustoće. Ovisno o gustoći, kapljice se kreću prema vrhu ili dnu, kroz kontinuiranu fazu. Ako kapljice imaju manju gustoću, tada imaju tendenciju formiranja sloja kapljica emulzije na vrhu emulzije. Ovaj fenomen je poznat kao „*vrhnjenje*“. Međutim, ako kapljice imaju veću gustoću, oni se formiraju sloj kapljica na dnu emulzije. Taj fenomen poznat je kao *sedimentacija*. Općenito, gustoća ulja je niža od gustoće vode, tako da kapi emulzije u tipu U/V imaju tendenciju ka

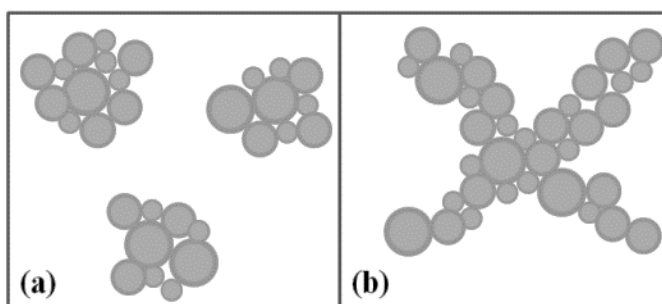
„vrhnjenju“, dok su one u emulzijama u tipu V/U sklonije sedimentaciji<sup>11</sup>. Ovi procesi destabilizacije su *reverzibilni* odnosno povratni, tako da je moguće ponovno dispergirati kapljice u emulziju.

Budući da se stalno kreću zbog Brown-ovog gibanja, gravitacije ili mehaničke agitacija, kapljice emulzije često se međusobno sudaraju. Zbog toga dolazi do njihove agregacije, a agregaciju dijelimo na dvije osnovne vrste: *flokulacija* i *koalescencija*<sup>11</sup>.

Flokulacija je agregacija kapljica koje zadržavaju svoja fizička svojstva; dok je koalescencija agregacija kapljica koje se međusobno spajaju. Flokulacija može biti reverzibilna (slaba flokulacija) ili ireverzibilna (jaka flokulacija), dok je koalescencija isključivo ireverzibilan proces.

- ***Flokulacija***

Flokulacija se smatra fenomenom nestabilnosti. Mehanizam flokulacije se može podijeliti u dvije kategorije: onaj koji proizlazi iz agregacije sedimentacijom i onaj koji proizlazi od Brownovog gibanja agregiranih kapljica<sup>12</sup>. U polidisperznim ("realnim") emulzijama, pri različitim brzinama kapljice su različite veličine, a to dovodi do sklonosti da se veće kapljice brže kreću i sudaraju s potencijalnim zamkama i time otežavaju manjima kapljicama da prolaze<sup>11</sup>.

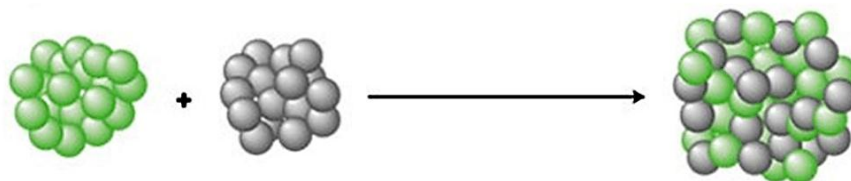


**Slika 8.** Struktura flokuliranih agregata a) u razrijeđenim emulzijama; b) u koncentriranim emulzijama

Postoji nekoliko metoda za kontrolu flokulacije, ovisno o željenim svojstvima konačnog proizvoda. Najučinkovitiji način kontrole brzine i mjere flokulacije je reguliranje koloidnih interakcija između kapljica (steričke, elektrostatske, hidrofobne, itd.)<sup>11</sup>.

- ***Koalescencija***

Koalescencija je proces spajanja dvije ili više kapljica u jednu veću kapljicu i rezultira stvaranjem sloja ulja na vrhu emulzije (u slučaju U/V tipa emulzija)<sup>11</sup>. Uzrok koalescencije je tendencija prema minimizaciji slobodne površine dispergirane faze pri čemu se maksimizira volumen i zato tijekom procesa koalescencije dolazi do potpunog i ireverzibilnog odvajanja faza emulzije.



***Slika 9.*** Koalescencija

Kinetička stabilnost, odnosno nestabilnost emulzije ovisi o različitim čimbenicima. Faktori za određivanje brzine koalescencije su: priroda međufaznog filma, električne i steričke barijere, viskoznost disperznog medija, omjer volumena disperzne faze i disperznog medija, raspodjela veličine kapljica i temperatura<sup>5</sup>.

- ***Ostwald-ovo zrenje (disproporcioniranje)***

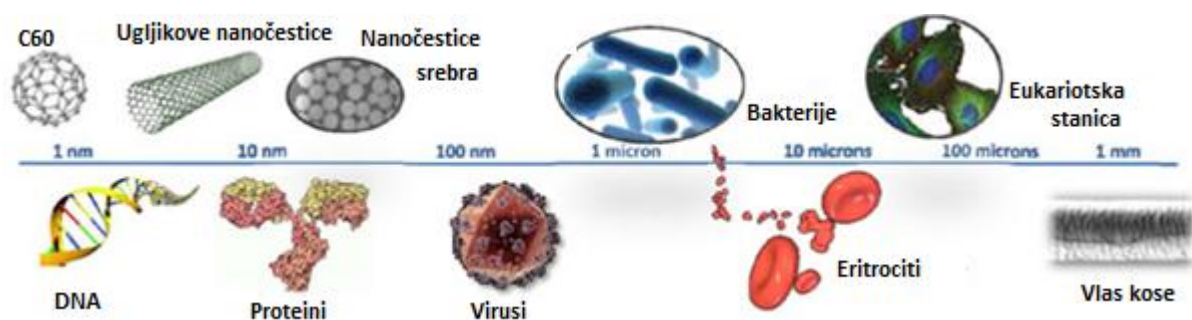
Proces postupnog rasta manjih kapljica u veće, ovisno o njihovoj različitoj difuziji molekula disperzne faze, kroz kontinuiranu fazu<sup>11</sup>. Tlak dispergiranog materijala je veći za manje kapljice. Razlika diferencijalnog tlaka između malih i velikih kapljica predstavlja pokretačku silu difuzije, no brzina difuzije ovisi o topljivosti dispergirane faze u kontinuiranoj fazi<sup>12</sup>. Topljivost uljne faze raste sa smanjenjem promjera kapljica..

Postoji nekoliko metoda za kontrolu disproporcioniranja. Kako se topljivost dispergirane faze povećava sa smanjenjem veličina kapljica, ovaj proces usporit će se ako su kapljice emulzije veće. Također u emulzijama s uskom raspodjelom veličina kapljica, disproporcioniranje će biti usporeno. Toplivot ulja u vodi moguća je zbog prisutnosti i svojstava emulgatora, stoga primjenom emulgatora koji ne povećavaju topljivost ulja, disproporcioniranje se smanjuje<sup>11</sup>.

### 2.3. Polimerni nanokompoziti

U području nanotehnologije, sinteza i primjena polimernih nanokompozita važan su i strateški dio znanosti nanomaterijala. Polimerni nanokompoziti predstavljaju novu klasu materijalnih alternativa uobičajenim polimerima<sup>13</sup>. Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matrica, a diskontinuirana faza anorgansko punilo, kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm<sup>14</sup>. Razlike između nanokompozita i mikrokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita te udjelu matrice u međufaznom sloju.

Interakcije između nanočestica i polimerne matrice kontroliraju svojstva nanokompozita, stoga se može zaključiti kako su neka svojstva poput geometrije i orijentacije nanočestica, vrste funkcionalnih skupina na površini nanočestica te molekulske masa polimernog lanca vrlo važna. Čak i male promjene u strukturi nanočestica te svojstvima polimernog materijala, mogu promijeniti mikrostrukturu nanokompozita, a time i njihova konačna svojstva<sup>15</sup>.



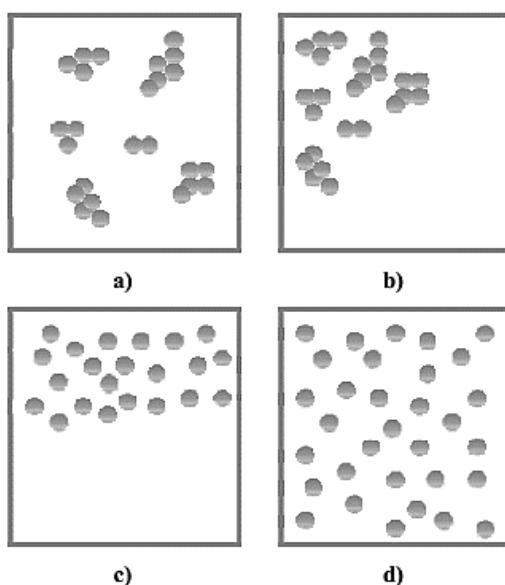
Slika 10. Prikaz nanočestica na mjernoj skali

Nanokompoziti se mogu koristiti u obliku praha, kao filmovi ili vlakna dobivena uobičajenim metodama dobivanja polimera. Primjenjuju se kao katalizatori, plinski senzori, materijali s poboljšanom otpornošću na gorenje, optička vlakna, dikromatski materijali, itd.<sup>16</sup>. Dodatak nanopunila polimernim matricama ili polimerima može poboljšati mehanička svojstva, reološka svojstva, adhezijska svojstva, toplinska svojstva, električna i optička svojstva krajnjeg proizvoda. Velika prednost ovakvih materijala je što već mala količina punila (< 5%) može znatno utjecati na svojstva nanokompozita, čime se izbjegavaju negativne posljedice dodavanja velike količine punila materijalu.

Kao u slučaju mikrokompozita, tako se i nanokompozitni materijali mogu klasificirati u skladu s materijalom matrice. Tako razlikujemo nanokompozite s keramičkom matricom, s metalnom matricom, i nanokompozite s polimernom matricom<sup>17</sup>.

### 2.3.1. Priprava polimernih nanokompozita

Proces priprave nanokompozita provodi se miješanjem u otopini, miješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila (*homogenost*) i dispergiranost punila (*aglomeriranost*), *slika 11*.



**Slika 11.** Prikaz dispergiranosti i raspodjele punila u polimernoj matrici

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

Kod priprave nanokompozita *ex situ* umješavanjem nanopunila u polimernu matricu, teško je postići razdvajanje pojedinih čestica, slojeva ili vlakana unutar matrice kako bi krajnji materijal uistinu poprimio nanometarske dimenzije. Za razliku od *ex situ* načina priprave nanokompozita, dosadašnja ispitivanja pokazala su da se *in situ* polimerizacijom u odnosu na ostale navedene procese priprave, postiže bolja dispergiranost i raspodijeljenost punila u polimernoj matrici<sup>18,19,20</sup>.

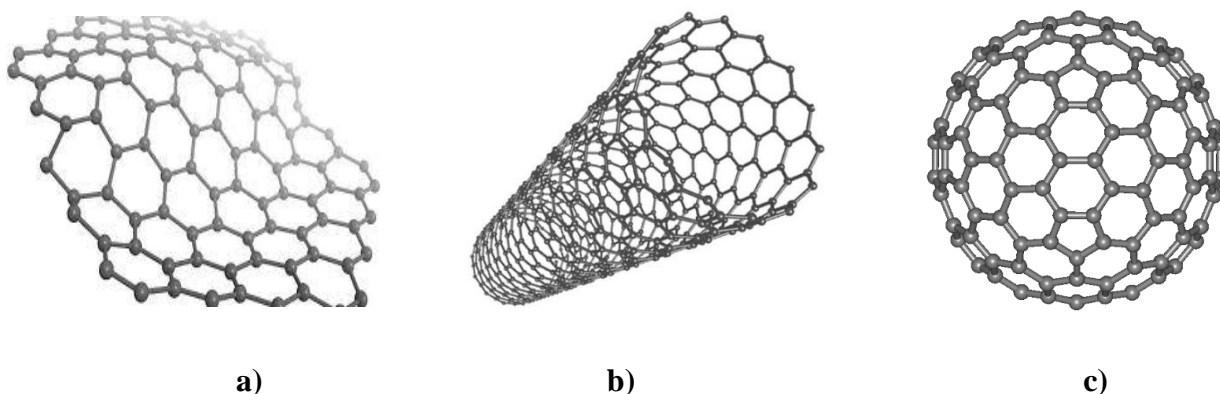
## 2.4. Punila

Punila odnosno nanopunila koja se koriste u industriji polimernih nanokompozita mogu se klasificirati prema njihovim dimenzijama, *slika 12*.

**Jednodimenzijaska nanopunila** → pločasta punila, lisna struktura – debljina = 1 - 2 nm (npr. gline, sintetski minerali, grafen)

**Dvodimenzijaska nanopunila** → nanocjevčice i nanovlakna - promjer ~ 10 nm; (npr. ugljikove nanocjevčice i celulozna vlakna<sup>13</sup>)

**Trodimenzijaska nanopunila** → istoosne nanočestice – sve dimenzije < 100 nm (npr. sferične čestice silicijevog dioksida<sup>13</sup>, fulereni)



*Slika 12.* Vrste nanopunila: a) pločasto punilo, b) nanocjevčica, c) nanočestica

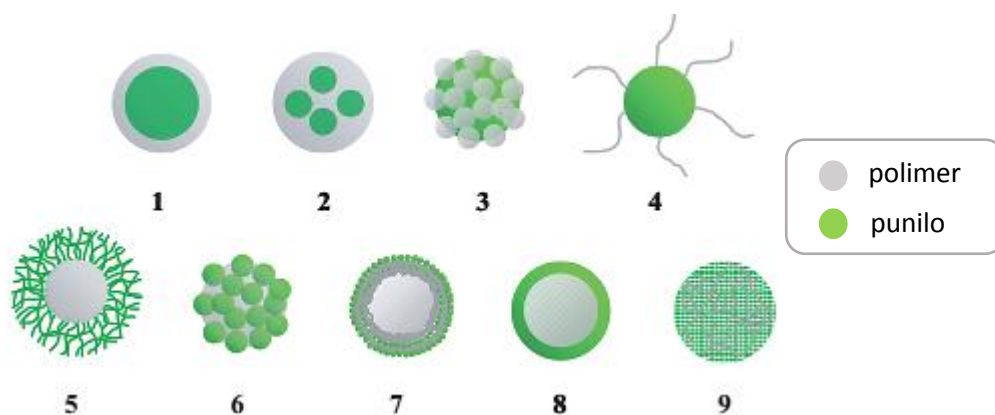
Na svojstva kompozitnih materijala može se značajno utjecati različitim omjerima mješavina matrice i nanopunila. Nanopunila se uvode u polimer pri udjelima od 1% do 10% (u masi). Nanopunila imaju veliku specifičnu površinu stoga je moguć veći broj interakcija polimer-punilo, što omogućava bolja krajnja svojstva. Poboljšanje svojstava kompozita, može se ostvariti optimiranjem kompatibilnosti između faza kompozitnog sustava, vezivanjem punila i polimerne matrice kovalentnim vezama ili promjenom fizikalne prirode punila optimiranjem interakcija na međupovršini. Često korišteni način je obrada površine punila dvofunkcionalnim aditivima (vezivnim agensima) ili enkapsulacija punila polimerom<sup>18</sup>.



### 2.4.1. Utjecaj obrade čestica punila na svojstva nanokompozita

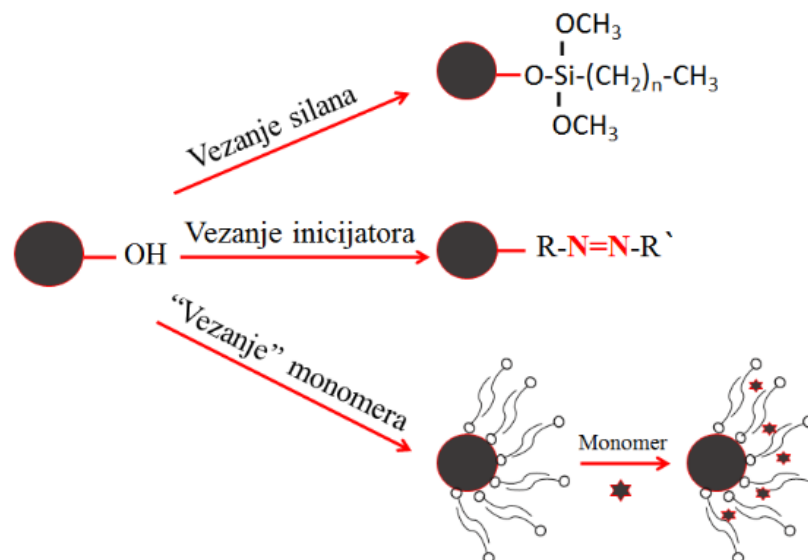
Kako je u prethodnom poglavlju napisano, tijekom emulzijske polimerizacije procesi pripreme nanokompozita mogu se provoditi miješanjem u otopini, miješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze. Zajedničko ovim procesima je da tijekom njih dolazi do sinteze organsko/anorganskih čestica. Organsko/anorganske hibridne čestice definirane su kao koloidne čestice s organskim i anorganskim domenama koje su međusobno povezane slabim ili jakim interakcijama na molekulskoj razini. Ovisno o načinu i uvjetima pripreme te o količini anorganske faze nastaju različite morfologije O/A čestica, *slika 13*<sup>22</sup>.

*Jezgra-ljuska morfologija*, pri čemu je mineralna čestica jezgra, a polimer ljuska, omogućuje optimalnu dispergiranost anorganskih čestica unutar polimerne matrice što značajno utječe na poboljšanje svojstava nanokompozita. Kako bi se postiglo formiranje polimerne ljuske oko mineralne čestice i poboljšala kompatibilnost polimera i anorganske čestice strategija sinteze mora biti usmjerena na postizanje fizikalno-kemijske ili kemijske veze na međupovršini između organske i anorganske komponente.



**Slika 13.** Idealizirane morfologije različitih vrsta O/A nanokompozitnih čestica: jezgra-ljuska (1,8), zatvorena (2), formacija maline (3,6), nitasta (4), unakrsno povezana ljuska (5), višeslojna (7), i hibridna organsko/anorganska mreža (9)<sup>22</sup>

Na površinu mineralne čestice potrebno je dovesti funkcionalne skupine poput inicijatora, silana ili monomera s ciljem poticanja polimerizacije organske faze s površine mineralne čestice<sup>23</sup>, *slika 23*.

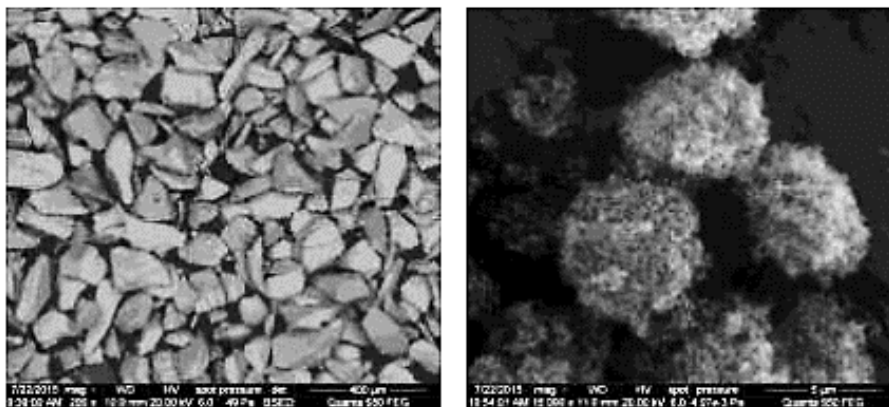


Slika 23. Načini obrade površine čestice nanopunila<sup>22</sup>

#### 2.4.2. Amorfna pirogena silika

Silicij dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), također poznat kao silika, je prirodna, amorfna tvar koja se sastoji od dva najzastupljenijih materijala na svijetu: silicija (Si) i kisika ( $\text{O}_2$ ). Netopljiva je u vodi, a najčešće se nalazi u obliku kvarca, a neizostavna je komponenta vode, biljaka i životinja<sup>24</sup>.  $\text{SiO}_2$  se proizvodi sintetskim postupcima, odnosno: toplinskim postupkom, dajući pritom pirogeni/praškastu siliku, te mokrim postupkom dajući hidratiziranu koloidnu siliku, istaloženu siliku i silika gel. *Pirogena silika* se dobiva u bezvodnom stanju dok su produkti mokrog procesa dobiveni kao hidrati ili sadrže površinski adsorbiranu vodu<sup>25</sup>.

Pirogena nanosilika je sintetski materijal sfernih čestica veličine od 5 do 50 nm ovisno o uvjetima sinteze, međutim pirogena silika ima veliku sklonost stvaranju aglomerata mikrometarskih veličina. Ovo punilo odlikuje se velikom specifičnom površinom, visokom čistoćom i tendencijom za stvaranje lanaca u procesu kemijske proizvodnje<sup>26,27</sup>. Zbog silanolnih skupina na površini, nanočestice silike su hidrofilne.



a)

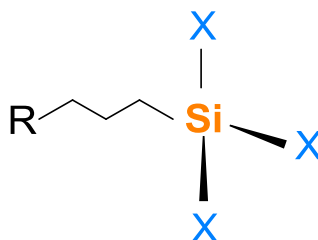
b)

**Slika 24.** SEM fotografije a) čestice mikrosilike; b) čestice nanosilike<sup>28</sup>

Ukoliko su nanočestice pirogene silike jednoliko dispergirane u polimernoj matrici postiže se poboljšanje mehaničke čvrstoće, krutosti, udarne žilavosti i optičkih svojstava kompozitnih materijala. Također ovo nanopunilo je vrlo popularno za komercijalnu upotrebu pa se tako nalazi u bojama i tintama, premazima, ljepilima, kozmetici, hrani, pićima, a koristi se i kao punilo za elastomere.

### 2.4.3. Obrada površine čestica silike silanima

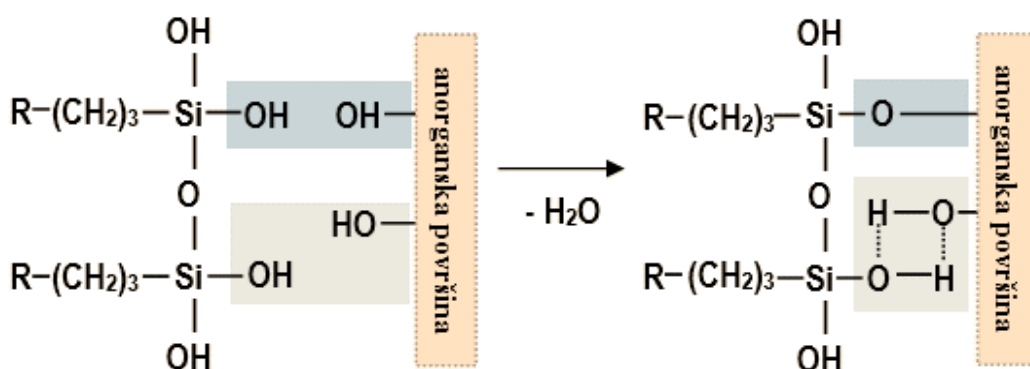
*Silani* su sredstva za vezivanje specifične kemijske strukture, *slika 25.* To su molekule koje sadrže centralni atom silicija (Si) za koji su vezane dvije vrste reaktivnih skupina; *alkoksi skupine* (X) koje mogu biti kloro, metoksi, etoksi, metoksietoksi itd. i *organo-funkcionalna skupina* (R) koja može biti vinilna, amino, kloro, epoksi, itd<sup>29</sup>.



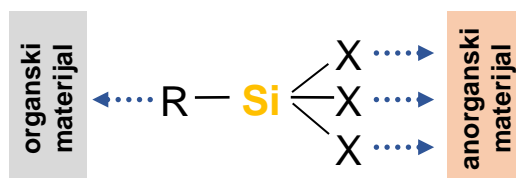
**Slika 25.** Opća struktura organosilana

Za površinu anorganske komponente silani se vežu direktno preko  $\text{Si}(\text{X})_3$  veze ili češće preko produkta hidrolize,  $\text{Si}(\text{OH})_3$  skupina, koje se nazivaju "silanoli". Kada se silanima obrađeno punilo ili ojačavalo zamiješa u polimer, R funkcionalna skupina (amino, metoksi, epoksi, itd.) veže se za polimernu matricu što rezultira boljim povezivanjem na međupovršini polimer/punilo i boljim mehaničkim i električnim svojstvima<sup>29</sup>.

Reakcija vezivanja silana za površinu anorganskog punila prikazana je na slici 26., a mehanizam vezivanja organo-funkcionalne skupine (R) i alkoksi skupina (X) za organsku odnosno anorgansku fazu prikazana je na slici 27.



Slika 26. Reakcija silanolnih skupina i anorganske površine



Slika 27. Mehanizam vezivanja organo-funkcionalne skupine (R) i alkoksi skupina (X)

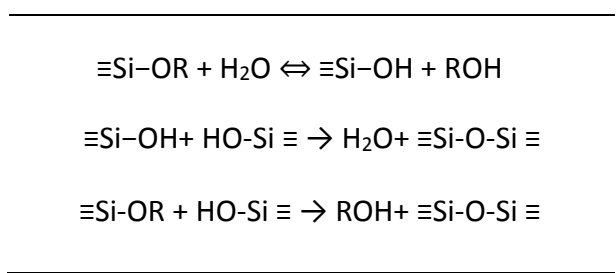
Reakcije silana odvijaju se u četiri koraka<sup>29,30</sup>:

- › **Inicijacija** – hidroliza tri slabo vezane skupine
- › **Kondenzacija** u oligomernu strukturu
- › **Stvaranje vodikove veze** između oligomera i  $-\text{OH}$  skupine koju sadrži podloga
- › **Sušenje i otvrdnjavanje** – kovalentna veza stvara se s podlogom uz oslobađanje vode.

Iako prikazane u četiri koraka, ove reakcije mogu se pojaviti i istovremeno odmah nakon početka hidrolize. Na međufazi uvijek postoji samo jedna veza koja dolazi od silicija koji se nalazi u organosilanu na površini podloge. Dvije preostale silanolne skupine prisutne su u kondenziranom ili slobodnom obliku. R- funkcionalna skupina ostaje na raspolaganju za kovalentnu kemijsku reakciju ili fizičku interakciju s drugim fazama<sup>30</sup>.

Silani se često koriste za obradu površine silika punila. Cijepljenje silana na silika čestice može se provesti u suhom otapalu pri čemu je voda za hidrolizu samo ona koja se nalazi vezana za površinu. Voda se može uvesti u reakcijski medij i kasnije eliminirati destilacijom kako bi se dalje potaknula reakcija kondenzacije<sup>18</sup>.

Osim što se koriste kao sredstva za vezivanje te sredstva za obradu površine anorganskih čestica, silani se koriste za pripremu organsko/anorganskih hibridnih materijala sol-gel postupkom pri čemu pri niskim temperaturama (<100 °C) nastaje anorganska faza. Sol-gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida na bazi silicija, aluminijska, cirkonija, a najzastupljeniji su na osnovi silicija (alkoksisilani). Hidrolizom i kondenzacijom silicijevih alkoksida nastaje trodimenzionalna silicij-oksidska mreža<sup>22, 29,30</sup>. Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza Si-O-R veze praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode ili alkohola:



Silanolne skupine po prirodi su nepostojane i lako kondenziraju, pogotovo kad je više njih vezano na isti silicijev atom. Kondenzacija se odvija tako da nastane najviše Si-O-Si veza, tj. da se što više smanji broj rubnih silanolnih skupina.

## 2.5. Poliakrilatne emulzije

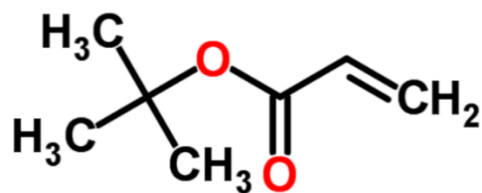
Akrihati su skupina polimera koji sadrže akrilne i metakrilne estere te druge vinilne nezasićene spojeve<sup>31</sup>. Dva najvažnija akrilna polimera su poli(metil-akrilat) i poli(etil-akrilat). Poli(etil-akrilat) je znatno mekši i rastezljiviji od poli(metil-akrilat). Važno je spomenuti još dva akrilna komonomera: n-butil i 2-etil-heksil, koji imaju značajno bolju elastičnost od prethodno navedenih primjera. Dodavanje različitih postotaka akrilatnih monomera omogućuje raznovrsnu primjenu za dobivanje materijala od lateksa te otopine kopolimera, kopolimerne plastike i polimerne sustave koji se mogu međusobno umreživati<sup>32</sup>.

Akrilatni kopolimeri kontinuirano se istražuju jer imaju mnoga korisna i jedinstvena svojstva, uključujući veliku optičku transparentnost i dobru mehaničku čvrstoću, dobru adheziju, kemijsku stabilnost, dobru otpornost prema UV svjetlu i zadovoljavajuću elastičnost, što ih čini važnim u mnogim područjima primjene npr. kao boje i zaštitni površinski premazi. Široku primjenu pronalaze i u proizvodnji brtvila, plastike i tkanina. Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine „zelenu“ alternativu premazima na bazi organskih otapala<sup>33</sup>.

### 2.5.1. Poli(butil-akrilat), (PBA)

**Poli(butil-akrilat), (PBA)**, dobiva se polimerizacijom butil-akrilata, estera akrilne kiseline koji je bistra bezbojna tekućina s karakterističnim voćnim mirisom. Relativno je lako zapaljiv s točkom zapaljenja oko 40°C, loše je topiv u vodi, ali je potpuno topiv u alkoholima, eterima i većini ostalih organskih otapala<sup>34</sup>.

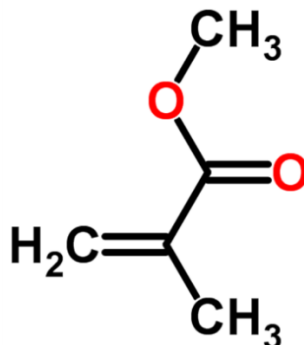
Procesom kopolimerizacije sustava s različitim omjerima butil-akrilata (BA) i metil-metakrilata (MMA), mogu se kreirati svojstva materijala ovisno o željenoj namjeni<sup>35</sup>. PBA je mekan i elastičan polimer, male čvrstoće, ali velikog istezanja, transparentan, otporan na lom te se često koristi u industriji adheziva<sup>36</sup>. Strukturna formula poli(butil-akrilata) prikazana je na slici 28. PBA koristi se za kao osnova za boje i disperzija za boje, tinte i ljepila. Ostale namjene uključuju proizvode za čišćenje, antioksidacijske agense, amfoterne površinski aktivne tvari odnosno tenzide, vodene smole i disperzije za tekstil i papir.



*Slika 28.* Strukturna formula poli(butil-akrilata)

### 2.5.2. Poli(metil-metakrilat), (PMMA)

**Poli(metil-metakrilat), (PMMA)**, dobiva se emulzijskom ili suspenzijskom polimerizacijom metakrilatne kiseline<sup>37</sup>. PMMA ima linearne makromolekule koje su ataktne konfiguracije, a metilne i esterske skupine u ponavljanim jedinicama sprječavaju njihovo pravilno slaganje. Ovakva struktura, *slika 29.*, čini PMMA amorfnim, te osigurava njegovu krutost, krhkost i visoku temperaturu staklastog prijelaza. MMA je izrazito zapaljiv, stoga je važno pažljivo rukovati njime i držati ga na što hladnijem i tamnom mjestu<sup>38</sup>.



*Slika 29.* Strukturna formula poli(metil-metakrilata)

PMMA je zbog svoje niske cijene, odlične dostupnosti i karakterističnih svojstava najrašireniji akrilatni polimer i najčešće se u prodaji nalazi pod nazivima "*Plexiglas*" i "*Acrylite*"<sup>39</sup>. Otporan je na ulja, alkane i razrijeđene kiseline, ali je vrlo osjetljiv na mnoga (polarna) otapala kao što su alkoholi, organske kiseline i ketoni. Prilikom ispitivanja utvrđeno je kako ima iznimno veliku transparentnost (92% propusnosti bijelog svjetla)<sup>32</sup>. Također, prema brojnim istraživanjima potvrđena je kompatibilnost PMMA s ljudskim tkivom što ga

čini izrazito važnim i korištenim važnim materijalom za transplantacije i protetike, posebno u području oftalmologije i ortopedije<sup>40</sup>.

PMMA je ekonomična alternativa polikarbonatu (PC) kada nije potrebna velika prekidna čvrstoća i udarna čvrstoća materijala. PMMA u svojem neobrađenom obliku može biti vrlo krhak uz vrlo slabu otpornost na udarce pa tada ima nižu tvrdoću od konvencionalnog stakla, što ga čini sklonim ogrebotinama. Međutim, uslijed toplinske modifikacije, ova se svojstva mogu značajno poboljšati. Neke od prednosti PMMA nakon modifikacije su izvrsna otpornost na vanjske vremenske uvjete i UV otpornost, visok sjaj i tvrdoća, dobra krutost i dimenzijska stabilnost, te dobra otpornost na abraziju. Završna obrada PMMA postiže se injekcijskim prešanjem ili ekstruzijom pri temperaturama u rasponu od 200–230 °C<sup>37</sup>.



## 2.6. Metode karakterizacije

### 2.6.1. Određivanje slobodne površinske energije

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

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

#### ○ *Mjerenje kontaktnog kuta*

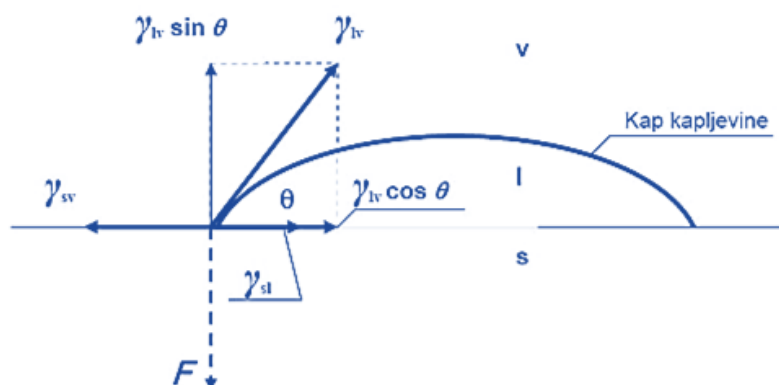
Vlaženje je pojava koja se događa kada u kontakt dolaze tekuća i čvrsta faza. Vrstu vlaženja definiraju ponašanje tekućine na površini te fizikalno-kemijska svojstva čvrste tvari. Tekućina vlaži čvrsto tijelo samo ako se pri tome smanjuje napetost površine kako tekućine, tako i čvrstog tijela. Što se površinska napetost više smanjuje, to se tijelo bolje vlaži tom tekućinom. Jedino živa, koja ima jako veliku površinsku napetost, ne vlaži gotovo niti jednu čvrstu površinu<sup>41</sup>.

**Hidrofobne** (grč. *hidro* - voda i *fobos* - strah) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže nepolarnom tekućinom nego polarnom tekućinom. To su primjerice ulja i masti, te kemijski čisti metali. Ipak, oni na zraku oksidiraju, čime postaju hidrofilni. Tvar je hidrofobnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti  $-1$ <sup>42</sup>.

**Hidrofilne** (grč. *hidro* - voda i *filos* - volim) tvari su one tvari koje se u uvjetima selektivnog vlaženja bolje vlaže s polarnom tekućinom, primjerice vodom, nego nekom nepolarnom tekućinom. Hidrofilnost će posebno izazivati tvari koji imaju polarni karakter ili ionsku građu, kao što su metali s oksidnom prevlakom, ili one tvari koje sadrže hidroksilnu -OH skupinu ili amino -NH<sub>2</sub> skupinu. Tvar je hidrofilnija što joj je kosinus kontaktnog kuta bliži vrijednosti  $1$ <sup>43</sup>.

Međupovršinama krutina/tekućina, krutina/zrak ili tekućina/zrak može se pripisati napetost površine ili slobodna površinska energija (eng. *solid liquid*  $\gamma_{sl}$ , *solid-vapour*  $\gamma_{sv}$ , *liquid-vapour*  $\gamma_{lv}$ ). Povučemo li se tangentu s rubom kapi iz točke gdje se sastaju sve tri faze tada će s površinom krutine tangenta zatvarati kut koji se naziva kontaktni kut,  $\theta$  što je prikazano na slici 30. Kap tekućine koju ispustimo na krutu površinu širit će se po njoj sve dok ne poprimi

ravnotežni oblik uz definirani kut,  $\theta$ . Suma energija na graničnim površinama krutina/tekućina ( $\gamma_{sl}$ ), krutina/zrak ( $\gamma_{sv}$ ) i tekućina/zrak ( $\gamma_{lv}$ ) će u stanju ravnoteže biti jednaka 0. Sa suprotnom i jednakom adhezijskom silom  $F$  uzrokovanom površinskom energijom krutine uravnotežena je normalna komponenta  $\gamma_{lv} \sin \theta$  kako je prikazano na slici 35.<sup>44</sup>.

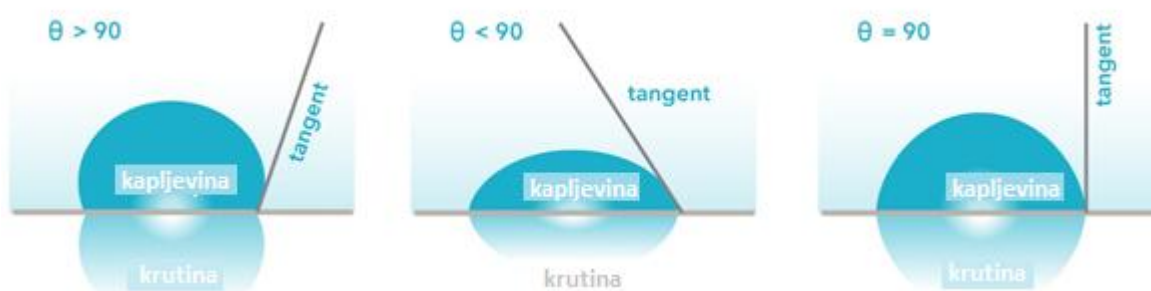


**Slika 30.** Kut vlaženja i sile površinskih napetosti između faza: zrak (v), tekućina (l) i krutina (s)

Ukoliko je kut vlaženja  $\theta$  veći od  $90^\circ$  smatra se da tekućina loše vlaži ili ne vlaži krutinu, a ako je manji od  $90^\circ$  tekućina dobro vlaži krutinu. Prema slici 31. može se zaključiti da su sile površinske napetosti u ravnoteži kada je:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (9)$$

kako opisuje **Young-ova jednadžba** (9), gdje je  $\gamma_{sv}$  – slobodna međupovršinska energija krutina–plin,  $\gamma_{sl}$  - slobodna međupovršinska energija krutina–tekućina,  $\gamma_{lv}$  - slobodna međupovršinska energija tekućina–plin.



**Slika 31.** Kontaktni kut kapi na krutoj površini<sup>45</sup>

Za određivanje slobodne površinske energije potrebne su minimalno dvije testne kapljevine. Najčešće se koriste: voda, formamid, glicerol, dijodometan... Vrijednosti kontaktnih kutova uvrštavaju se u gotove modele za izračun slobodne površinske energije materijala (Owens – Wendt, Wu). Podaci o slobodnoj površinskoj energiji daju bitne informacije o površinskim svojstvima materijala i omogućuju praćenje promjena svojstava materijala tijekom starenja.

**Owens – Wendtov model** je empirijski model koji se zasniva na pretpostavci da je suma doprinosa disperzijske  $\gamma_i^d$  i polarne komponente  $\gamma_i^p$  slobodnih energija danih površina (i), odnosno (j), jednaka slobodnoj površinskoj energiji faze<sup>44</sup>.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (10)$$

Prema Owens – Wendt-ovom modelu slobodna međupovršinska energija uključuje i pretpostavku gdje je slobodna međupovršinska energija jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija dviju faza (i, j) u kontaktu:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i^d \gamma_j^d)^{1/2} - 2(\gamma_i^p \gamma_j^p)^{1/2} \quad (11)$$

Uvrštavanjem navedenih uvjeta u Young-ovu jednadžbu (9) slijedi:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = (\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \quad (12)$$

Sustav dviju jednadžbi definira se mjerenjem kontaktnog kuta dviju tekućina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije i njihovim uvrštavanjem u jednadžbe dobiva se rješenje koje određuje vrijednosti disperzijske i polarne komponente za ispitivanu krutinu.

**Wu-ov model** se razlikuje od Owens – Wendtovog modela koji se temelji na pretpostavci geometrijske sredine. Wu-ov model pretpostavlja da je harmonijska sredina slobodnih površinskih energija dviju faza (i, j) u kontaktu jednaka slobodnoj međupovršinskoj energiji kruto-tekuće<sup>44</sup>:

---


$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} - \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (13)$$


---

Uvrštavanjem navedenih uvjeta u Young-ovu jednadžbu (8) slijedi jednadžba koja uključuje i kontaktni kut:

---


$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (14)$$


---

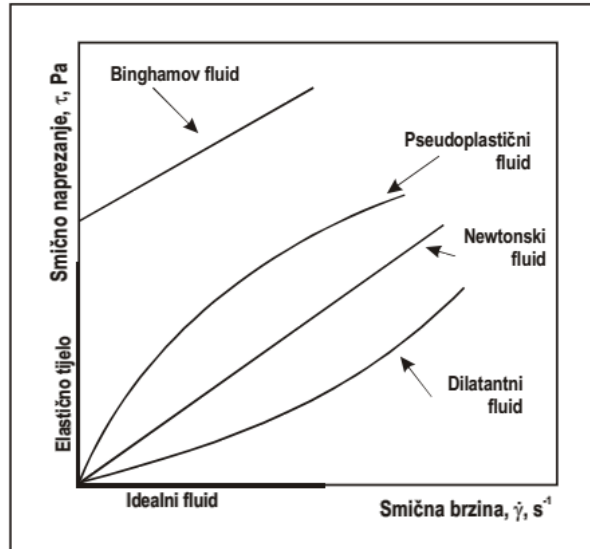
### 2.6.2. Reološka svojstva

**Reologija** je znanstvena disciplina koja proučava deformacije i tečenje čvrstih i tekućih materijala podvrgnutih djelovanju sile<sup>46</sup>. Osnovna reološka svojstva čvrstih materijala su elastičnost i plastičnost, a tekućih viskoznost ( $\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ). Viskoznost se definira kao omjer smičnog naprezanja ( $\tau/\text{Pa}$ ) o smičnoj brzini ( $\gamma/\text{s}^{-1}$ ), odnosno viskoznost koloidne disperzije definira se kao otpornost fluida prema tečenju ako na njega djeluje sila. Što je fluid gušći, njegov otpor tečenja je veći i obrnuto<sup>46</sup>. Postoje dvije vrste viskoznosti; dinamička i kinematička viskoznost. Dinamička viskoznost se koristi za karakterizaciju tekućih produkata poput polimernih suspenzija ili talina, a kinematička predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće homogenog fluida<sup>47</sup>. Recipročno svojstvo fluida naziva se fluidnost<sup>48</sup>. Na viskoznost materijala utječe viskoznost komponenta, temperatura, smična brzina, vrijeme, tlak, pH vrijednost.

Prema reološkim svojstvima fluidi se dijele na Newtonske i ne-Newtonske fluide. *Newtonski fluidi* ponašaju se u skladu s Newtonovim zakonom, te pokazuju linearan odnos između smičnog naprezanja i smične brzine pri čemu nagib krivulje predstavlja viskoznost fluida.

$$\tau = \gamma * \eta \quad (15)$$

U ne-Newtonskim kapljevinama odnos između sile i deformacije nije stalan, njihova viskoznost ovisi o smičnoj brzini i smičnom naprezanju. Ne-Newtonski fluidi dijele se u dvije skupine - Ostwald de Waele-ovi fluidi koje mogu biti pseudoplastični ili dilatantni, te drugu skupinu čine viskoplastični fluidi koji mogu imati Herschel- Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za različite tipove fluida prikazuje se tzv. reološkim dijagramima koji su prikazani na slici 32<sup>40</sup>.



**Slika 32.** Prikaz Newtonskih i ne-Newtonskih fluida u reološkom dijagramu<sup>47</sup>

Ne-Newtonski fluidi dijele se na vremenski ovisne i vremenski neovisne, odnosno na one u kojima viskoznost ovisi o vremenu, tj. ne ovisi. Dakle, *stacionarni ili vremenski neovisni fluidi su*: pseudoplastični, dilatantni, Herschel- Bulkleyev-i i Binghamove; a *nestacionarni ili vremenski ovisni su*: tiksotropni i reopeksni fluidi<sup>48</sup>.

Za ne-Newtonske sustave gdje reološko ponašanje ne ovisi o vremenu, ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini opisuje se Ostwald-de Waeleovim modelom:

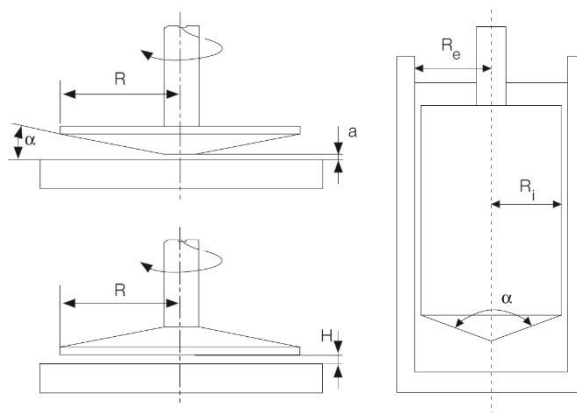
$$\tau = k * \gamma^n \quad (16)$$

Njihova viskoznost mijenja se sa smičnom brzinom, ali je tijekom vremena konstantna. Reološki parametri koji se koriste za opisivanje reoloških svojstava ne-Newtonskih fluida su koeficijent konzistencije ( $k$ ) i indeks tečenja ( $n$ ). S obzirom na indeks tečenja,  $n$ , ne-Newtonske kapljevine pokazuju pseudoplastično ( $n < 1$ ) i dilatantno ponašanje ( $n > 1$ )<sup>40</sup>.

Kod *pseudoplastičnih sustava* smično naprezanje mnogo brže raste pri nižim brzinama smicanja nego pri višim. Kod *dilatantnih sustava* pri povećanju brzine smicanja naglo raste smično naprezanje tako da je otpor sustava mnogo veći pri većim brzinama nego pri manjim.

Za *Binghamske plastične sustave* svojstveno je da kretanje (tečenje) počinje tek kada je postignut određeni prag naprezanja  $\tau_0$ . *Tiksotropija* je pojava smanjenja viskoznosti s vremenom, a *reopeksija* je obrnuta pojava, povećanje viskoznosti kapljevine s vremenom. Ista kapljevina ponekad može pokazivati oba svojstva, ovisno o području smične brzine. Tiksotropija se uglavnom javlja kod pseudoplastičnih fluida<sup>40,48</sup>.

Određivanje reoloških svojstava se najčešće provodi kapilarnim viskozimetrima ili rotacijskim viskozimetrima (reometrima) pomoću kojih se može mjeriti reološko ponašanje u širokom području smičnih brzina<sup>49</sup>.



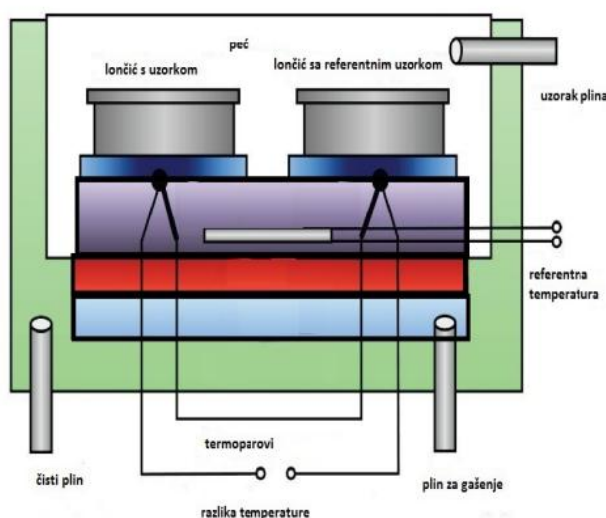
**Slika 33.** Shematski prikaz principa rada rotacijskog viskozimetra<sup>49</sup>

### 2.6.3. Toplinska svojstva

S obzirom na stupanj uređenosti, polimere možemo podijeliti prema amorfnoj i kristalnoj strukturi. U amorfnom području polimera, pri nižoj temperaturi, molekule polimera nalaze se u zamrznutom stanju, gdje molekule mogu lagano vibrirati, ali se ne mogu značajno pomicati. Ovo se stanje naziva *staklasto stanje*, odnosno temperatura pri kojoj staklasta tvar prelazi u viskoelastičnu tvar naziva se temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$ <sup>41</sup>. U ovom stanju, polimer je lomljiv, tvrd i krut analogno staklu. Potrebno je naglasiti kako do prijelaza u staklasto stanje dolazi samo u amorfnom području, a kristalno područje ostaje nepromijenjeno tijekom prijelaza u semikristalastom polimeru. Smikristalasti polimeri odlikuju se temperaturom taljenja, ( $T_m$ ). Tehnike koje se često koriste za određivanje toplinskih svojstava materijala su diferencijalna pretražna kalorimetrija i termogravimetrijska analiza.

#### ○ *Diferencijalna pretražna kalorimetrija, (DSC)*

DSC je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. DSC analizom moguće je pratiti transformacije u čvrstom stanju, fazne promjene i odrediti termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja materijala<sup>41</sup>. Nadalje, metoda se također može koristiti za praćenje termičke i oksidativne stabilnosti materijala, fazne ravnoteže, kinetiku reakcija te kompatibilnost polimernih mješavina. Ova tehnika toplinske analize pogodna je za sve tipove materijala: polimernih, metalnih, keramičkih materijala, kompozita, itd<sup>50,51</sup>.



**Slika 34.** Shematski prikaz mjernog djela DSC uređaja<sup>51</sup>



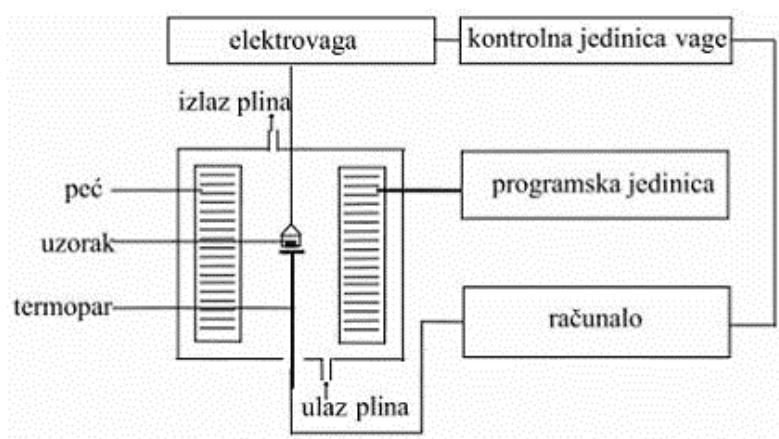
Parametri koji se mogu odrediti DSC analizom su temperatura staklastog prijelaza polimera ( $T_g$ ), temperatura kristalizacije ( $T_c$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ), postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet ( $C_p$ ), entalpije transformacija ( $\Delta H_G$  i  $\Delta H_m$ ) i dr.. Kao referentni materijal pri DSC analizi koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz nikakve fazne promjene, najčešće korund,  $Al_2O_3$ .

Prednost diferencijalne pretražne kalorimetrije pred ostalim tehnikama toplinske analize je u vrlo maloj količini uzorka potrebnog za analizu (~5–25 mg), jednostavnoj pripremi materijala i brzom izvedbi samog mjerenja<sup>41</sup>.

○ **Termogravimetrijska analiza, (TGA)**

TGA je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko se prati promjena (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<sup>52</sup>.

*Toplinska stabilnost* polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5% -tnog ili 50% -tnog gubitka mase. Shema instrumenta za termogravimetrijska mjerenja prikazana je na slici 35.



Slika 35. Shema TGA analizatora<sup>53</sup>

Rezultat analize je *termogram*. Na termogramu se može pratiti promjena mase pri zagrijavanju materijala, izražena u % ili u mg, što predstavlja termogravimetrijsku krivulju, TG. Deriviranjem termogravimetrijske krivulje može se pratiti brzina promjene mase pri zagrijavanju materijala, što omogućuje lakše određivanje i interpretaciju rezultata TG analize<sup>41</sup>.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu, postupakom emulzijske polimerizacije kopolimera butil akrilata-*co*-metil-metakrilata sintetizirana je poliakrilatna emulzija (PAK). Dobivena PAK emulzija korištena je za *ex situ* pripremu nanokompozita koji čine poliakrilat i nano-SiO<sub>2</sub> (neobrađeni i površinski obrađeni metakril silanom). Cilj ovoga rada bio je utvrditi utječe li dodatak nanopunila, te obrada površine punila SiO<sub>2</sub> na svojstva poliakrilatnih kompozita.

#### 3.1. Materijali

Za sintezu poliakrilatne emulzije korišteni su monomeri butil akrilat i metil-metakrilat u omjeru 1:1. Navedeni monomeri nisu klasificirani kao kancerogeni spojevi za ljude.

**Butil-akrilat** (BA), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, proizvođač *Sigma Aldrich*, molekulska masa 128,7 g/mol, gustoća 0,894 g/mL pri 25 °C, vrelište 145 °C, bezbojna je tekućina netopljiva u vodi (1,4 g/L pri 20 °C), stabiliziran inhibitorom hidrokinon monometil eterom.

**Metil-metakrilat** (MMA), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, proizvođač *Acros Organics*, molekulska masa 100,12 g/mol, gustoća 0,930 g/mL, vrelište 100 °C, bezbojna je tekućina male topljivosti u vodi (15,9 g/L pri 20 °C), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom.

**Inicijator** korišten u reakciji emulzijske polimerizacije - **amonijev persulfat** (APS). Amonijev persulfat (APS), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ima oblik bijelih kristala, molekulska masa 228,18 g/mol, topljiv je u vodi, a temperatura raspada iznosi > 80 °C<sup>18</sup>.

Kao **emulgator** korišten je anionski emulgator natrijev dodecil sulfat komercijalnog naziva **DISPONIL FES 77**, proizvođača *BASF* (Njemačka). To je bezbojna tekućina gustoće 1,05 g/cm<sup>3</sup> pri 20°C i viskoznosti manje od 200 mPas pri 20°C<sup>54</sup>.

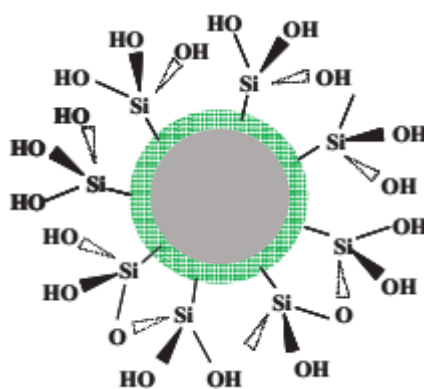
Kao **nanopunilo** korištena je amorfna pirogena silika - silicijev dioksid (SiO<sub>2</sub>), pri čemu je jedna vrsta imala industrijski obrađenu površinu, *tabilca 1*.

**Tablica 1.** Tehnički podatci za SiO<sub>2</sub> nanopunila

| Komercijalno ime | Veličina čestica (nm) | Specifična površina (m <sup>2</sup> /g) | Proizvođač | Površinska obrada |
|------------------|-----------------------|---|------------|-------------------|
| Aerosil A200     | 5 – 50                | 200                                     | Degussa    | –                 |
| Aerosil R711     | 5 – 50                | 125 - 175                               | Evonik     | metakrilsilan     |

**AEROSIL A200**, proizvođača *Degussa*; je hidrofilno punilo praškastog oblika, neporozan, pH od 3,7 do 4,5, gustoće ~ 50 g/L. Primarne čestice su čvrsto agregirane i aglomerirane, te lančaste ili razgranate strukture. Gubitak sušenjem u trajanju od 2 h pri 105°C je manji od 1,5%, a gubitak žarenjem iznosi od 3,5% do 5,5%<sup>55</sup>.

**AEROSIL R711**, proizvođača *Evonik*; je punilo čija je površina industrijski obrađena s metakril silanom. Vrijednost pH od 4,0 do 6,0, gustoće ~ 60 g/L. Gubitak sušenjem u trajanju od 2 h pri 105°C je manji od 1,5%<sup>56</sup>.



**Slika 36.** Prikaz jezgra-ljuska strukture silika nanočestice<sup>22</sup>

### 3.2. Postupak priprave poliakrilatne emulzije BA-co-MMA emulzijskom polimerizacijom

Postupku emulzijske polimerizacije prethodi priprema predemulzije (PE), *slika 37*, koju čine anionski emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri (butil-akrilat i metil-metakrilat u omjeru 1:1) te inicijator (APS).



*Slika 37.* Priprava predemulzije

Na *slici 38*. prikazana je aparatura za emulzijsku polimerizaciju koja se sastoji od troglog reaktora zapremnine 500 mL, povratnog hladila, miješala, cijevi za uvođenje inertnog plina, uljne kupelji, osjetila temperature te lijevka za dokapavanje. Reaktor se zagrijava pomoću silikonskog ulja koje struji kroz plašt reaktora.

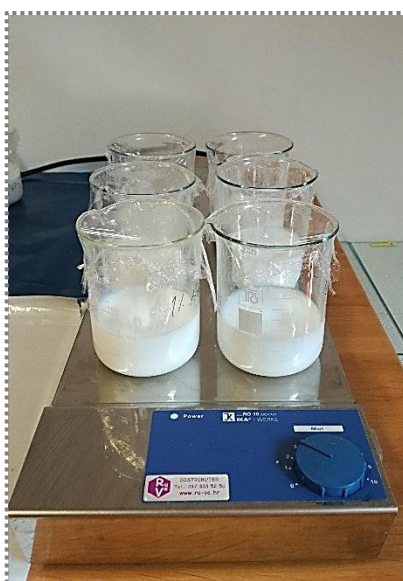
Prije početka reakcije polimerizacije u reaktor se ulije voda i zagrijava se na temperaturu 82 - 85°C uz konstantno miješanje od 250 rpm. Potom se dodaje predemulzija kap po kap, u struji dušika te dolazi do reakcije polimerizacije. Dokapavanje predemulzije tj. polimerizacija traje oko 3 sata. Nakon što je dodana sva predemulzija, u reaktor se dodaje još mala količina vodene otopine inicijatora APS-a te se emulzija miješa 45 minuta pri temperaturi 80 – 85°C. Ovaj korak neophodan je kako bi sav neizreagirani monomer do kraja polimerizirao. Pri završetku, emulzija se ispušta i hladi uz miješanje.



*Slika 38.* Aparatura za emulzijsku polimerizaciju

### 3.3. Priprava kompozita BA-co-MMA/nano-SiO<sub>2</sub>

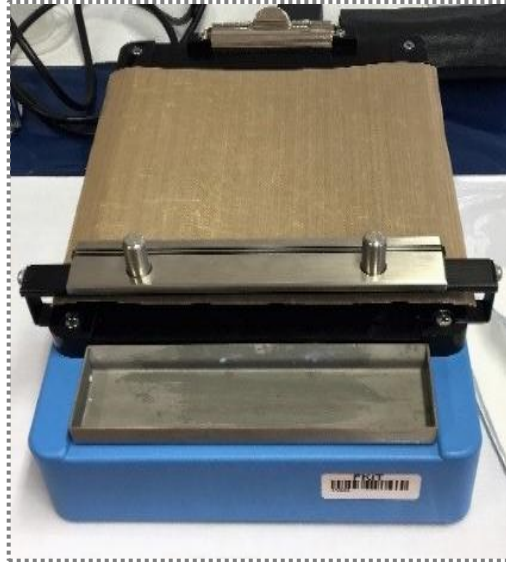
Kompoziti BA-co-MMA/nano-SiO<sub>2</sub> (PAK+SiO<sub>2</sub>) s  $\varphi = 1; 1,5$  i  $3,0$  % nano-punila pripravljeni su *ex situ* postupkom odnosno zamiješavanjem poliakrilatne emulzije dobivene emulzijskom polimerizacijom s dvije vrste nano-punila (Aerosil A200 i Aerosil R711) na magnetskoj miješalici 2 sata pri 500 rpm, *slika 39*.



*Slika 39.* *Ex situ* postupak priprave kompozita BA-co-MMA/nano-SiO<sub>2</sub>

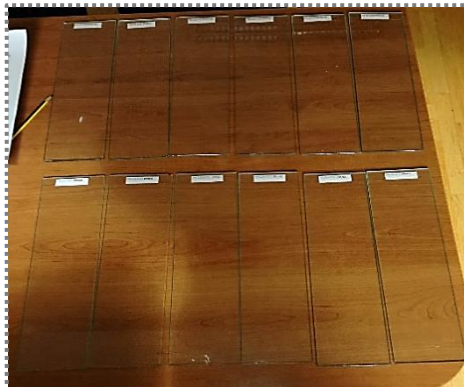
### 3.3.1. Priprava filmova

Pomoću izvlakivača, na staklenim podlogama izvučeni su filmovi kompozitnih disperzija debljine 40  $\mu\text{m}$ . Kako bi se dobila ujednačena debljina filma za izvlačenje je korišten električni uređaj za izvlačenje filmova, *slika 40*.



*Slika 40.* Uređaj za izvlačenje filmova

Filmovi su sušeni na zraku tjedan dana sata, a konačna debljina filma iznosila je  $\sim 20 \mu\text{m}$ , *slika 41*.



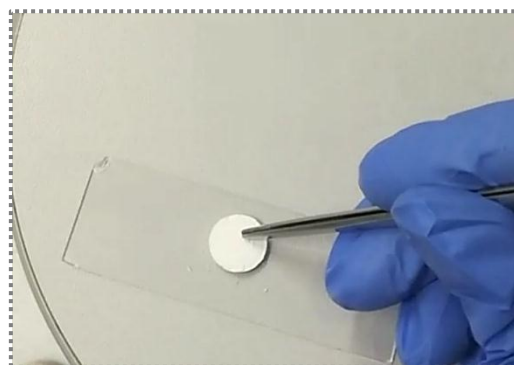
*Slika 41.* Filmovi kompozitnih disperzija nakon sušenja

### 3.4. Tehnike karakterizacije pripremljenih emulzija

Na pripremljenim PAK+SiO<sub>2</sub> emulzijama s neobrađenom i obrađenom površinom SiO<sub>2</sub> nanočestica provedena su ispitivanja reoloških svojstava na reometru. PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> filmovima određene su površinske karakteristika, te toplinska svojstva pomoću DSC i TGA analiza.

#### 3.4.1. Određivanje slobodne površinske energije

Za ispitivanje su korišteni PAK filmovi, te pastile nanopunila Aerosil A200 i aerosil R711 pripremljene u kalupu pomoću mehaničke preše, *slika 42*. Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta PAK filmova te pastila SiO<sub>2</sub> s testnim kapljevina – voda (redistirana voda,  $\kappa=1.33 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), formamid (p.a. 99.5%, Fluka) i dijodometan (p.a. 99%, Aldrich) na uređaju mjerenje kontaktnog kuta; goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments GmbH i, kod 23°C, rel. vl. 60%, *slika 43*.



*Slika 42.* Pastile SiO<sub>2</sub> punila pripremljene prešanjem





**Slika 43.** Instrument za mjerenje kontaktnog kuta DataPhysics OCA 20

Volumen kapi puštenih kroz kapilaru iznosio je  $2 \mu\text{L}$ , a provedeno je  $\sim 5$  mjerenja na različitim mjestima svakog uzorka te su potom izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje za sva mjerenja iznosilo je  $\pm 2^\circ$ . Ukoliko je kut vlaženja  $\theta$  veći od  $90^\circ$  smatra se da tekućina loše vlaži ili ne vlaži krutinu, a ako je manji od  $90^\circ$  tekućina dobro vlaži krutinu, kao što je i prikazano u teorijskom dijelu na *slici 31*.

Slobodna površinska energija ispitivanih uzoraka (PAK filma te pastila A200 i R711) proračunata je pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001). Za izračun su korišteni dvoparametarski modeli koji omogućavaju proračun disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije.: *Owens-Wendt model*, model geometrijske sredine i *Wu-ov model*, model harmonijske sredine.

### **3.4.2. Reološka svojstva**

Reologija je znanost koja proučava deformacije i tečenja krutih i kapljevitih materijala podvrgnutih djelovanju sile. Viskoznost je osnovno reološko svojstvo uz elastičnost i plastičnost. Reološka ispitivanja kompozitnih emulzija provedena su na uređaju reometru Anton Paar RheolabQC. RheolabQC je rotacijski reometar vrhunske tehnologije, jednostavan je za upotrebu te se koristi za različita istraživanja, *slika 44*. Reometar omogućava mjerenje smične brzine, smičnog naprezanja, a omogućava i određivanje krivulje tečenja, te točke

popuštanja. Ove opcije, kombinirane zajedno s velikim brzinama, okretnim momentom i vrlo kratkim vremenom odziva motora, daju mnoge pogodnosti kod primjene<sup>57</sup>.

Kako bi rezultati mjerenja viskoznosti bili što pouzdaniji, PAK+SiO<sub>2</sub> emulzije su prije samog mjerenja na reometru homogenizirane na magnetskoj miješalici, 10 minuta pri brzini od 200 rpm. Mjerenja su provedena pri temperaturi od T=25°C, uz konstantno povećanje smične brzine od 0 do 182 s<sup>-1</sup>, a potom uz konstantno smanjenje smične brzine od 182 do 0 s<sup>-1</sup>.



*Slika 44.* Reometar Anton Paar RheolabQC<sup>57</sup>

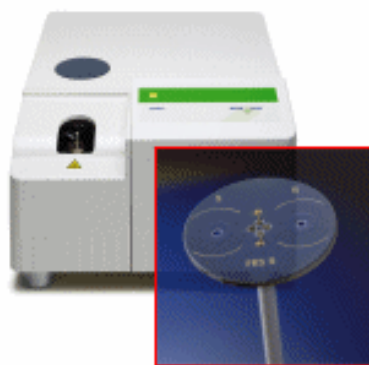
### **3.4.3. Toplinska svojstva**

Toplinska svojstva PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> kompozitnih filmova s različitim udjelima punila s neobrađenom i obrađenom površinom nanočestica, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost istražena je primjenom termogravimetrijske analize (TGA).

#### **o Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)**

Toplinska svojstva PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> kompozitnih filmova istražena su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, *slika 45*. Ispitivanja su provedena u inertoj struji N<sub>2</sub> (protoka 60 cm<sup>3</sup>/min) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području od -90 do

150°C pri brzini 10°C/min, na uzorcima mase ~10 mg u Al posudicama s poklopcem. Prvi ciklus zagrijavanja i hlađenja proveden je od -90 do 150°C kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka. Drugi ciklus zagrijavanja -90 do 150°C proveden je kako bi se utvrdili toplinski prijelazi istraživanih sustava. Vrijednosti toplinskih prijelaza odnosno temperatura staklišta, očitana je iz termograma koji je dobiven tijekom prvog i drugog ciklusa zagrijavanja.



**Slika 45.** Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e<sup>58</sup>

- **Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Toplinska stabilnost PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> filmova, istražena je primjenom termogravimetrijske analize na uređaju TA Instruments Q500, *slika 45*. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min, u inertnoj atmosferi N<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>/min), na uzorcima mase ~10 mg u Pt posudici.

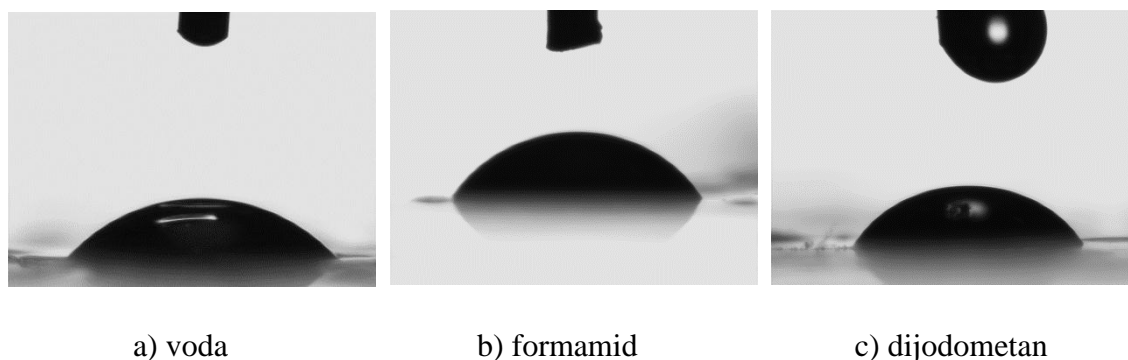


**Slika 45.** Termogravimetar, TA Instruments Q500

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati određivanja slobodne površinske energije

Na čistom PAK filmu i pastilama punila A200 i R711 provedena su mjerenja kontaktnog kuta s testnim kapljevina: vodom, formamidom i dijodometanom. Dobivene vrijednosti kontaktnog kuta korištene su za proračun slobodne površinske energije. Na *slici 46.* prikazane su slike kapljica testnih kapljevine na površini čistog PAK filma, a dobivene vrijednosti kontaktnih kutova čistog PAK filma i pastila A200 i R711 prikazane su u *tablici 2.*



*Slika 46.* Prikaz kapljica a) vode, b) formamida i c) dijodometana na čistom PAK filmu

*Tablica 2.* Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom, formamidom i dijodometanom na čistom PAK filmu, te pastilama A200 i R711

| Uzorak       | Kontaktni kut / $\theta$ (°) |          |             |
|--------------|------------------------------|----------|-------------|
|              | Voda                         | Formamid | Dijodometan |
| PAK film     | 50,0±0,6                     | 58,5±1,2 | 53,5±6,6    |
| pastila A200 | 9,5±0,0                      | 14,8±0,0 | 20,2±0,0    |
| pastila R711 | 86,7±0,0                     | 49,1±0,0 | 27,5±0,0    |

Hidrofobnost ili hidrofilnost krute površine određuje se mjerenjem kontaktnog kuta kapljice vode na površini. Naime, ako je kontaktni kut s vodom manji od  $90^\circ$  tada je površina hidrofilna, a ako je kontaktni kut veći od  $90^\circ$  tada je površina hidrofobna. Niža vrijednost kontaktnog kuta s vodom ukazuje na jače interakcije između polarne kapljevine (vode) i krute površine, odnosno jaču adheziju vode s krutom površinom. U suprotnom, visoka (viša) vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na slabe interakcije između polarne kapljevine i krute površine. Prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom vidljivo je da pastila nanopunila A200 ima izrazito hidrofilnu površinu ( $\theta=9,5^\circ$ ) što je posljedica  $-OH$  skupina prisutnih na njenoj površini. Značajno veći kontaktni kut s vodom ( $\theta=86,7^\circ$ ) ima punilo R711 čija je površina obrađena metakrilsilanom. Površina poliakrilatnog filma također je hidrofilne prirode s kontaktnim kutom s vodom oko  $\theta=50^\circ$ .

Primjenom dvoparametarskih modela Owens-Wendt i Wu, proračunate su disperzijska i polarna komponenta slobodne površinske energije, odnosno ukupna slobodna površinska energija koja predstavlja sumu ove dvije komponente. U *tablici 3. i 4.* dane su vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije čistog PAK filma i pastila A200 i R711 punila<sup>44</sup>.

**Tablica 3.** Vrijednosti disperzijske ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente i ukupne slobodne površinske energije ( $\gamma$ ) čistog PAK filma, te pastila A200 i R711, proračunate prema *modelu geometrijske sredine* (Owens –Wendt)

| Uzorak       | Slobodna površinska energija,  |              |          |
|--------------|--------------------------------|--------------|----------|
|              | $\gamma$ (mJ m <sup>-2</sup> ) |              |          |
|              | $\gamma_s^d$                   | $\gamma_s^p$ | $\gamma$ |
| PAK film     | 25,08                          | 22,34        | 47,43    |
| pastila A200 | 39,09                          | 34,24        | 73,41    |
| pastila R711 | 46,52                          | 0,97         | 47,49    |

**Tablica 4.** Vrijednosti disperzijske ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente i ukupne slobodne površinske energije ( $\gamma$ ) čistog PAK filma, te pastila A200 i R711, proračunate prema *modelu harmonijske sredine* (Wu)

| Uzorak       | Slobodna površinska energija,  |              |          |
|--------------|--------------------------------|--------------|----------|
|              | $\gamma$ (mJ m <sup>-2</sup> ) |              |          |
|              | $\gamma_s^d$                   | $\gamma_s^p$ | $\gamma$ |
| PAK film     | 26,88                          | 23,33        | 50,21    |
| pastila A200 | 35,59                          | 37,07        | 76,66    |
| pastila R711 | 44,52                          | 4,61         | 49,13    |

Dobiveni rezultati pokazali su da punilo A200 ima visoku vrijednosti ukupne slobodne površinske energije, dok su vrijednosti za PAK film kao i za punilo R711 niže i gotovo jednake. Obradeno punilo R711 ima značajnije nižu polarnu komponentu slobodne površinske energije ( $\gamma_s^p$ ) u odnosu na nemodificirano punilo A200 i PAK film što je posljedica metakrilnih skupina na njegovoj površini. Na temelju visoke vrijednosti polarnih komponenata slobodne površinske energije PAK filma i punila A200 može se pretpostaviti da će do značajnijih interakcija doći u sustavu PAK+A200 u odnosu na sustav PAK+R711 uslijed interakcija polarnih grupa na površini A200 i PAK-a.

Vrijednosti disperzijske, polarne i ukupne slobodne površinske energije ispitivanih nanopunila proračunate primjenom Wu-ovog modela, nešto su više nego one proračunate Owens Wendt modelom.

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

Parametri interakcija između čistog PAK filmu, te pastila SiO<sub>2</sub> (A200) i (R711) sustava, izračunati su iz vrijednosti slobodne međupovršinske energije prema Owens Wendt-ovom (16) odnosno Wu-ovom modelu (17), te rad adhezije i koeficijent razlijevanja prema jednadžbama 18 i 19<sup>59</sup>. Dobiveni rezultati prikazani su u *tablici 5*.

$$\gamma_{s/l} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{(\gamma_s^d \gamma_l^d)} - 2\sqrt{(\gamma_s^p \gamma_l^p)} \quad (17)$$

$$\gamma_{s/l} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (18)$$

$$W_{s/l} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (19)$$

$$S_{s/l} = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{s/l} \quad (20)$$

**Tablica 5.** Vrijednosti parametara adhezije PAK+SiO<sub>2</sub> (A200) i PAK+SiO<sub>2</sub> (R711) sustava proračunate prema modelu geometrijske (Owens - Wendt) i harmonijske sredine (Wu)

| Uzorak    | Model geometrijske sredine<br>(OW) |                       |                       | Model harmonijske sredine<br>(Wu) |                       |                       |
|-----------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|           | $\gamma_{sl}$                      | $W_A$                 | $S_{sl}$              | $\gamma_{sl}$                     | $W_A$                 | $S_{sl}$              |
|           | (mJ m <sup>-2</sup> )              | (mJ m <sup>-2</sup> ) | (mJ m <sup>-2</sup> ) | (mJ m <sup>-2</sup> )             | (mJ m <sup>-2</sup> ) | (mJ m <sup>-2</sup> ) |
| PAK+ A200 | 2,90                               | 117,94                | 23,08                 | 8,34                              | 118,53                | 18,11                 |
| PAK+ R711 | 17,3                               | 77,62                 | -17,24                | 8,34                              | 91                    | -9,42                 |

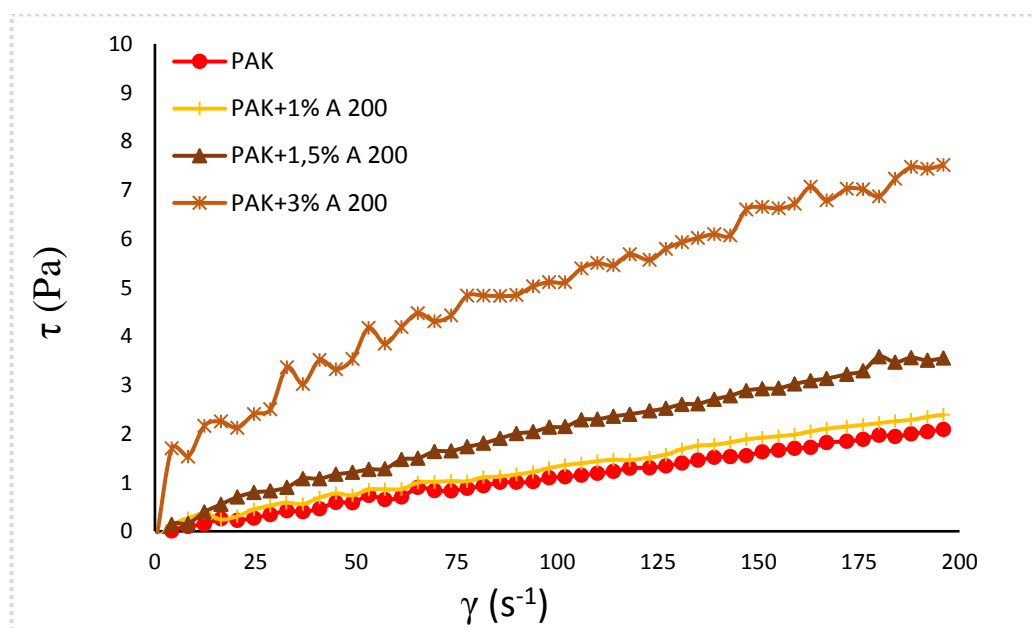
Kao uvjeti optimalne adhezije, prema literaturnim spoznajama, navode se maksimalan termodinamički rad adhezije ( $W_{sl}=\mathbf{max}$ ), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ( $S \geq \mathbf{0}$ ) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije ( $\gamma_{sl}$ )<sup>60</sup>.

Prema dobivenim rezultatima određivanja parametara adhezije između može se pretpostaviti da će do značajnijih interakcija doći između PAK filma i punila A200 na što ukazuju visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja, niska slobodna međupovršinska energija te visoka vrijednost termodinamičkog rada adhezije, kao što je prikazano u *tablici 5*.

## 4.2. Rezultati određivanja reoloških svojstava

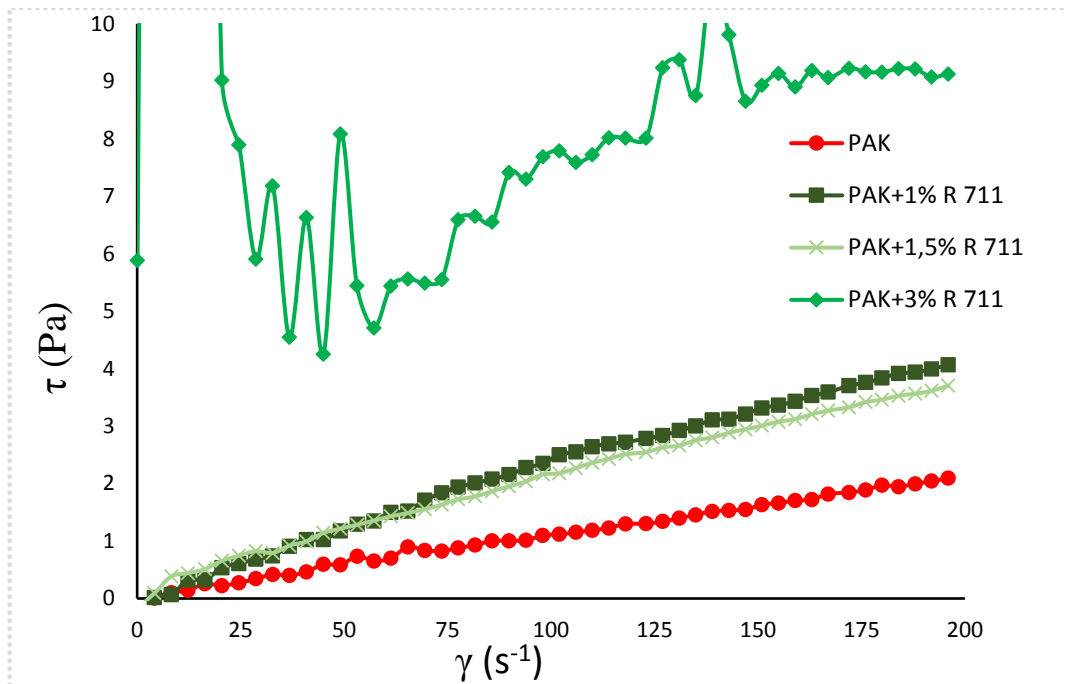
Praćenjem reoloških svojstava sirovine, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre u smislu dobivanja proizvoda optimalne kvalitete<sup>19</sup>. Reološka svojstva imaju vrlo velik značaj za primjenu emulzija u širokom rasponu proizvoda koji uključuju ljepila, boje, brtvila, cement, različite proizvode za čišćenje ili tekuće adhezive. Vrlo rasprostranjena primjena poliakrilatnih emulzija je u i obliku premaza, stoga je iznimno bitno da takve emulzije imaju definirana reološka svojstva za površinu koja se premazuje. Reološka svojstva emulzija PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> s punilima A200 i R711 ispitana su s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka punila i utjecaja obrade površine punila na svojstva PAK emulzija.

Na slikama 47. i 48. prikazana je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> emulzije s različitim udjelom neobrađenog (A200) i obrađenog nanopunila (R711).



Slika 47. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAK i PAK+A200 emulzije





**Slika 48.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PAK i PAK+R711 emulzije

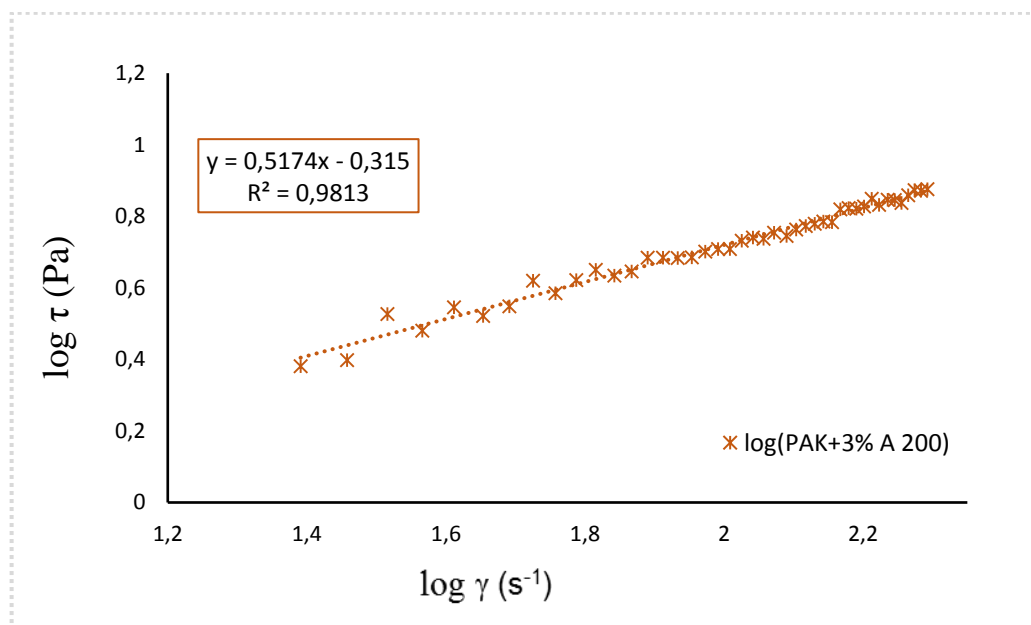
Poliakrilatna matrica i sustavi s 1% i 1,5% nanopunila A200 pokazuju Newtonsko ponašanje. Kod Newtonskih fluida smična brzina nema utjecaja na viskoznost. Viskoznost sustava PAK+1% A200 je gotovo identična kao i PAK emulzije, dok dodatkom 1,5 i 3% A200 viskoznost kontinuirano raste povećanjem udjela punila. Emulzija s dodatkom 3% nanopunila A200 pokazuje ne-Newtonsko odnosno pseudoplastično ponašanje, kod kojeg povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja prividne viskoznosti.

Na slici 48. prikazani su rezultati ispitivanja reoloških svojstava PAK i PAK+R711 sustava iz kojih je također vidljivo da povećanjem udjela punila kontinuirano raste viskoznost. Međutim, kod ovih sustava već dodatak od 1% modificiranog punila R711 značajno povećava viskoznost PAK emulzije. Značajne oscilacije na krivulji sustava PAK+3% R711 vjerojatno se javljaju zbog loše raspodijeljenosti punila u PAK emulziji kao posljedica pripreve sustava *ex situ* postupkom s tako velikom količinom (3%) obrađenog nanopunila.

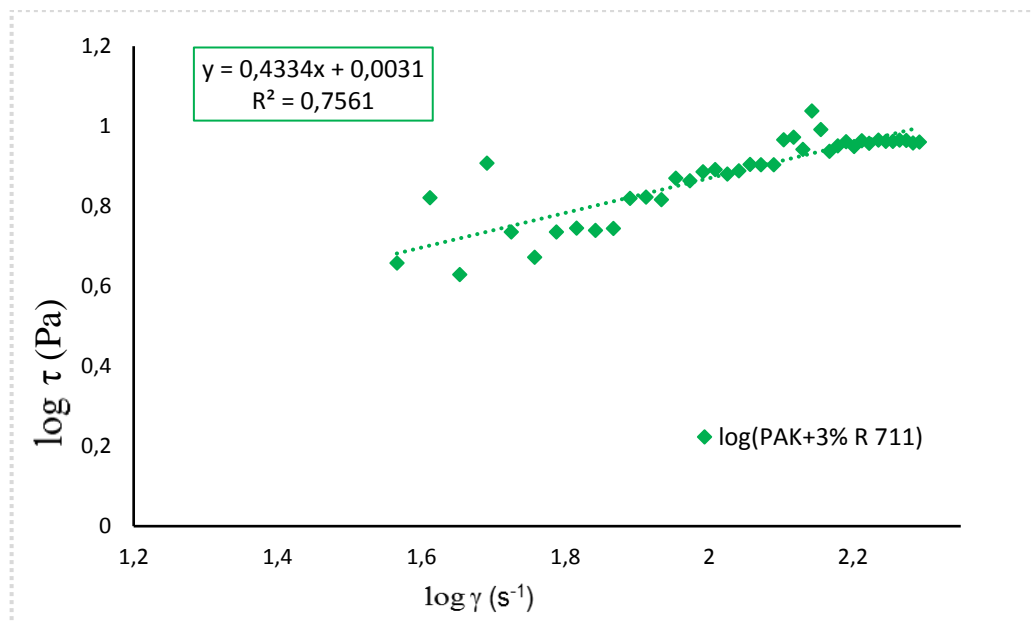
Rezultati određivanja parametara adhezije pokazali su da se u sustavima PAK+A200 očekuju značajnije interakcije u odnosu na sustave PAK+R711, te bi stoga bilo za očekivati da će ti sustavi imati i veću viskoznost. Međutim, rezultati reoloških ispitivanja pokazali su suprotno, te se stoga može zaključiti da obrada površine punila metakrilsilanom povećava tiksotropno djelovanje silika nanopunila u odnosu na isto punila čija površina nije obrađena.

PAK+3% A200 i PAK+3% R711 sustavi koji su pokazali pseudoplastično ponašanje analizirani su Ostwald de Waele-ovim modelom. Na *slikama 49. i 50.* prikazana je logaritamska ovisnost smičnog naprezanja,  $\tau$  o smičnoj brzini  $\gamma$ , a zatim su iz nagiba pravca i odsječka određeni koeficijenti  $n$  i  $k$ . U *tablici 6.* prikazan je indeks tečenja ( $n$ ), koeficijent konzistencije ( $k$ ) te prividna viskoznost ( $\eta$ ) izračunata iz Ostwald de Waele-ovog modela (jednadžba 18) za PAK+3% A200 sustav i PAK+3% R711 sustav.

$$\eta = k \cdot \gamma^{n-1} \quad (21)$$



**Slika 49.** Logaritamska ovisnost smičnog naprezanja,  $\tau$  o smičnoj brzini,  $\gamma$  za PAK+3% A200 sustav



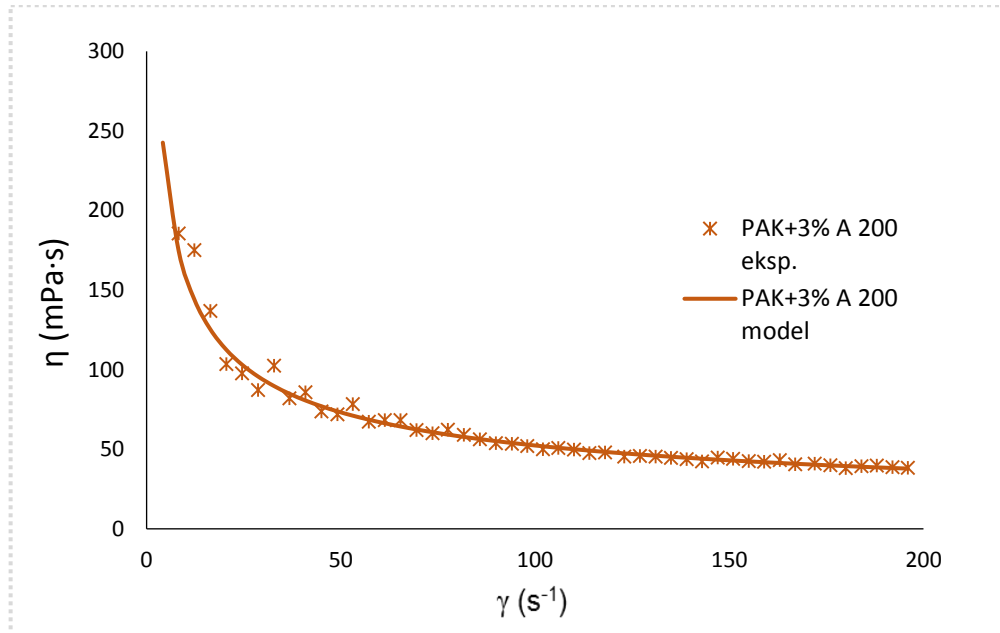
**Slika 50.** Logaritamska ovisnost smičnog naprezanja,  $\tau$  o smičnoj brzini,  $\gamma$  za PAK+3% R711 sustav

**Tablica 6.** Indeks tečenja ( $n$ ), koeficijent konzistencije ( $k$ ) i prividna viskoznost ( $\eta$ ) PAK+3% A200 i PAK+3% R711 sustave

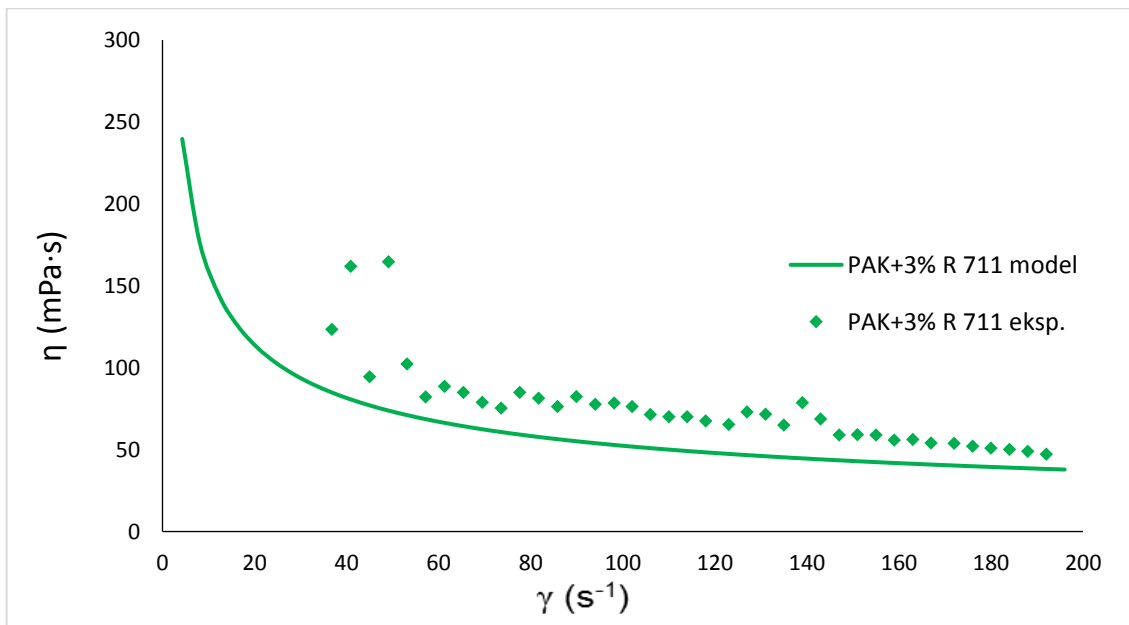
| Disperzija                             | PAK+3% A200                   | PAK+3% R711                    |
|--|-------------------------------|--------------------------------|
| $n$                                    | 0,5174                        | 0,4334                         |
| $k$ (mPa·s <sup><math>n</math></sup> ) | 484,2                         | 1007,2                         |
| $\eta$ (mPa·s)                         | $484,2 \cdot \gamma^{-0,483}$ | $1007,2 \cdot \gamma^{-0,567}$ |

Kada je vrijednost indeksa tečenja ( $n$ ) manja od 1, prividna viskoznost fluida opada s povećanjem smične brzine i takvi fluidi nazivaju se *pseudoplastičnim* ili *polimernim* fluidima. Kada je indeks tečenja veći od 2 takvi fluidi nazivaju se *dilatantnim* i kod njih je prividna viskoznost veća što je veća smična brzina. S obzirom da je vrijednost indeksa tečenja disperzija PAK+3% A200 i R711  $n < 1$ , može se zaključiti kako su navedene disperzije pseudoplastični fluidi.

Eksperimentalno dobivene vrijednosti viskoznosti PAK+3% A200 i PAK+3% R711 usporedene su s viskoznošću dobivene iz Ostwald de Waele-ovog modela, a dobiveni rezultati su prikazani na slikama 51. i 52.



**Slika 51.** Prividna viskoznost PAK+3% A200 dobivena pomoću modela i eksperimentalno



**Slika 52.** Prividna viskoznost PAK+3% R711 dobivena pomoću modela i eksperimentalno

Vidljivo je dobro slaganje viskoznosti dobivene iz Ostwald de Waele-ovog modela s eksperimentalno dobivenim vrijednostima viskoznosti za PAK+3% A200 sustav, te se stoga može zaključiti da Ostwald de Waele-ov model dobro opisuje reološko ponašanje PAK+3% A200 sustava.

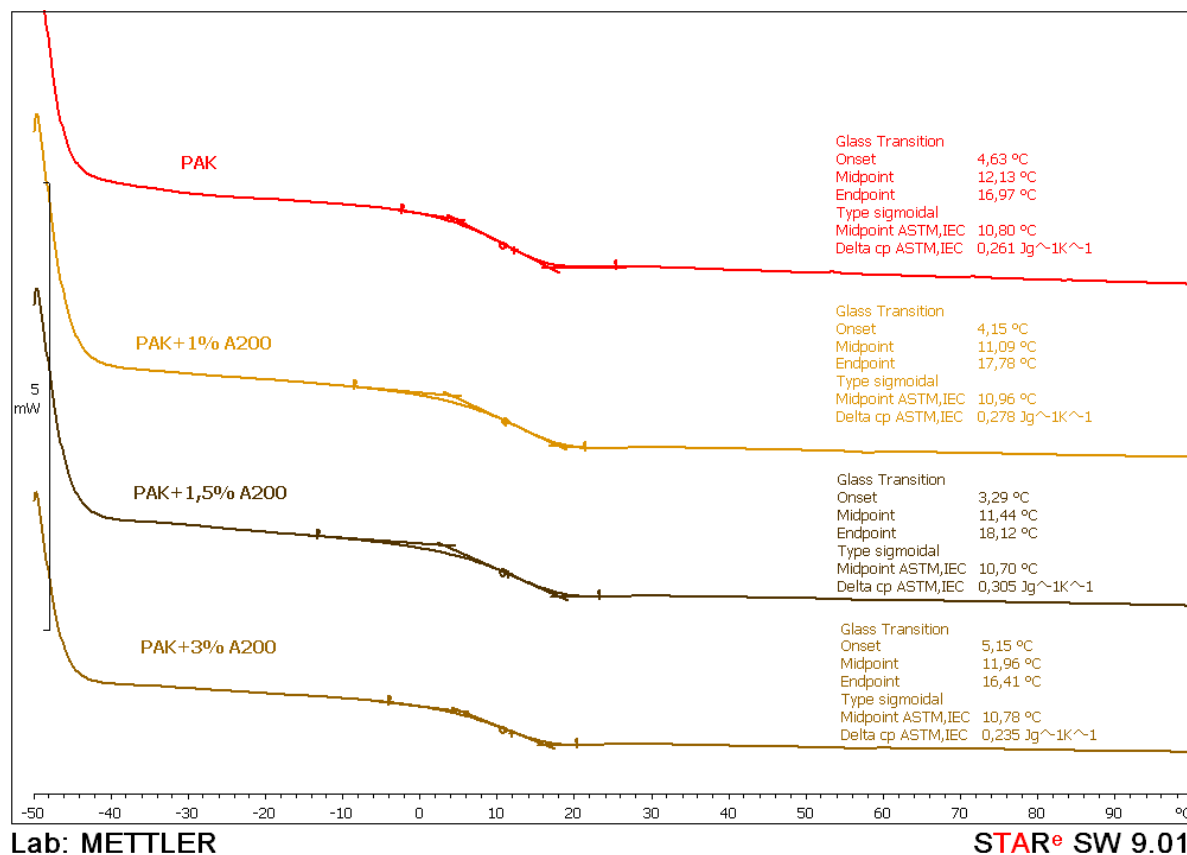
Za razliku od PAK+3% A200 sustava za koji je utvrđeno dobro slaganje viskoznosti dobivene iz modela s eksperimentalnom, kod sustava PAK+R711 slaganje viskoznosti dobivene iz modela s eksperimentalnom je vrlo loše te se Ostwald de Waele-ov model ne može koristiti za opisivanje reološkog ponašanja PAK+3% R711 sustava.

### 4.3. Rezultati određivanja toplinskih svojstva

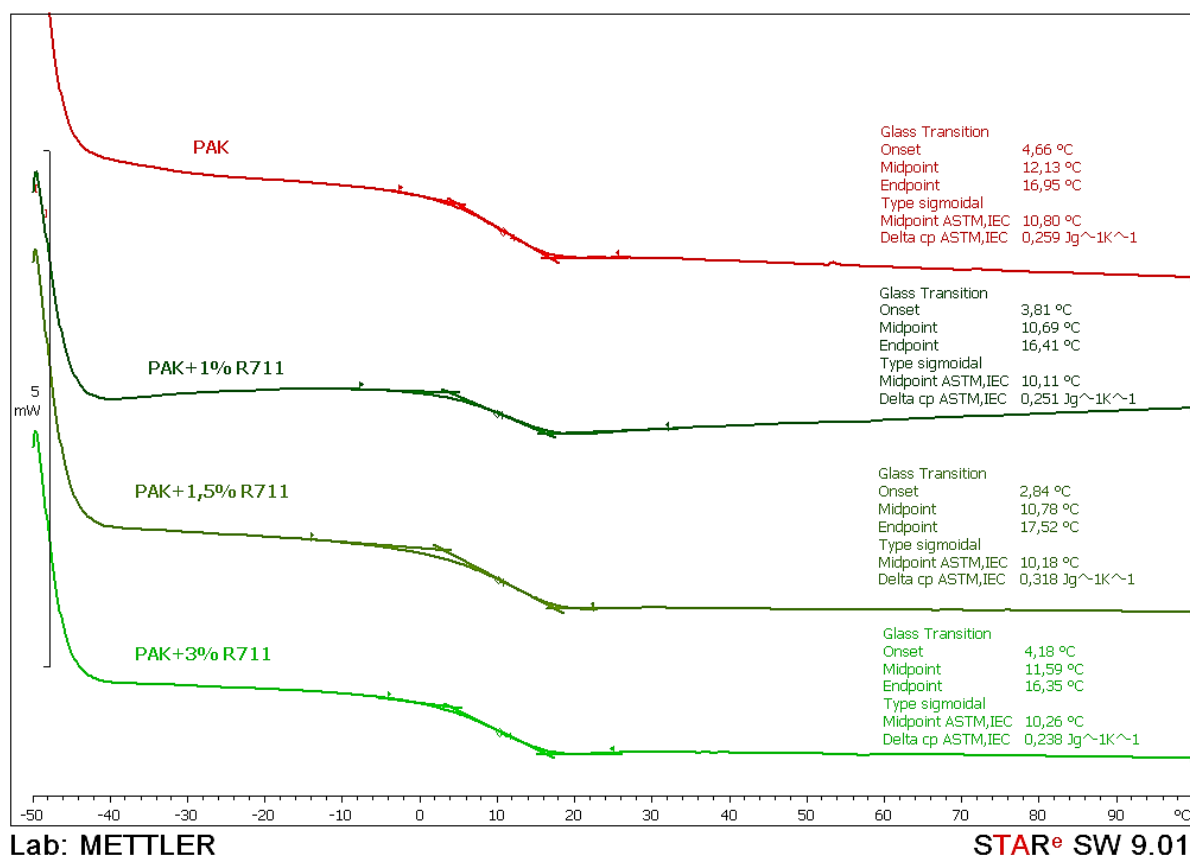
Poznavanje toplinskih svojstava polimernih materijala vrlo je bitno za njihovu preradu i tehničku primjenu. Toplinske metode daju informacije o fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala tijekom izlaganja kontroliranom temperaturnom programu u određenom vremenskom intervalu. Toplinska svojstva PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> kompozitnih filmova s različitim udjelima punila s neobrađenom i obrađenom površinom nanočestica, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost istražena je primjenom termogravimetrijske analize (TGA).

#### ○ Rezultati dobiveni diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Na *slici 53.* prikazani su termogrami PAK i PAK+A200 filmova te na *slici 54.* PAK i PAK+R711 filmova. U *tablici 7.* navedene su vrijednosti temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ) dobivene iz DSC krivulja.



*Slika 53.* DSC termogrami PAK i PAK+A200 filmova



Slika 54. DSC termogrami PAK i PAK+A200 filmova

Tablica 7. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza PAK i PAK+SiO<sub>2</sub> filmova

| Uzorak        | Temperatura staklastog prijelaza, $T_g/^\circ\text{C}$ |
|---------------|--|
| PAK           | 10,8   |
| PAK+1% A200   | 11,0   |
| PAK+1,5% A200 | 10,7   |
| PAK+3% A200   | 10,8   |
| PAK+1% R711   | 10,1   |
| PAK+1,5% R711 | 10,2   |
| PAK+3% R711   | 10,3   |

Nakon provedenih DSC ispitivanja, vidljivo je da je PAK matrica sastava 50/50 butilakrilata i metil metakrilata amorfna sa staklištem oko  $\sim 10^\circ\text{C}$ . Dodatak obje vrste punila A200

i R711 u ispitivanom rasponu koncentracija od 1-3% ne utječe na staklište čiste poliakrilatne matrice. Dodatkom punila može se smanjiti, povećati ili ne mijenjati  $T_g$  matrice. Prema Lipatovoj jednadžbi (22)<sup>61</sup>:

$$v = f(S, \sigma, \gamma_s / W_c) \quad (22)$$

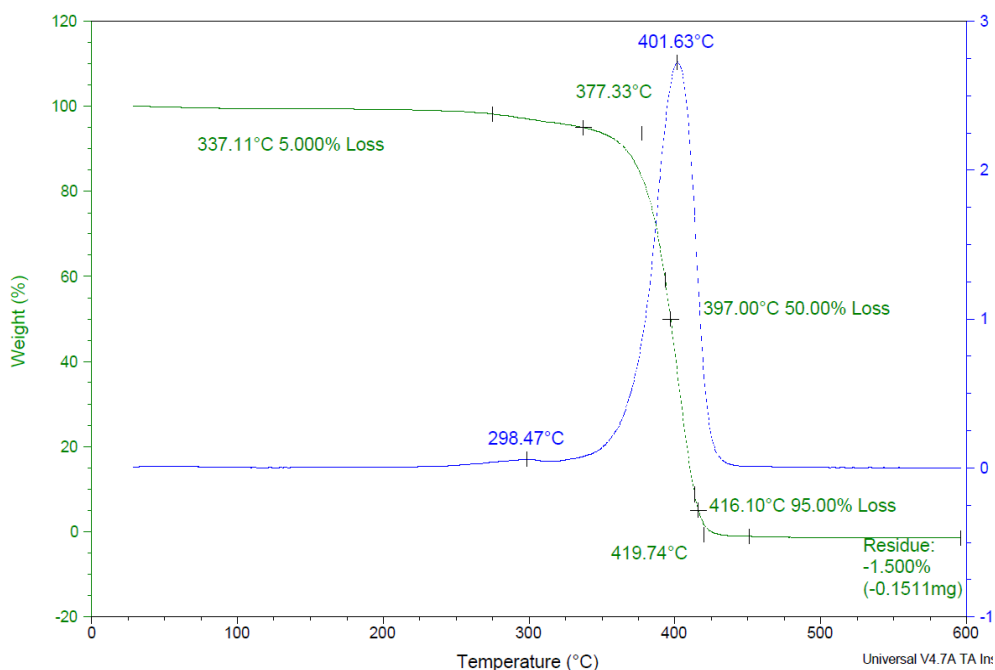
$v$  je udio matrice u međufaznom sloju,  $S$  je kontaktna površina između faza sustava,  $\sigma$  je krutost polimernih lanaca,  $\gamma_s/W_c$  je omjer slobodne površinske energije punila i molarne kohezijske energije polimera. S porastom omjera  $\gamma_s/W_c$  lakši je prijelaz makromolekula u površinski sloj. Porastom slobodne površinske energije dolazi do porasta interakcija na međupovršini matrica/punilo i time se povećava udio polimerne matrice u međufaznom sloju. U međufaznom sloju matrica/punilo dolazi do postupne promjene svojstava polimera prilikom prijelaza iz jedne faze kompozitnog sustava u drugu fazu, pri čemu se mijenja broj mogućih konformacija makromolekule. Gibljivost makromolekula je ograničena stoga dolazi do promjene u gustoći pakiranja makromolekula što utječe na  $T_g$  polimerne matrice<sup>62</sup>.

Dakle, kod PAK+A200 i PAK+R711 sustava punilo ne utječe na staklište što se može objasniti premalim količinama nanopunila u kompozitnom sustavu ili velikom fleksibilnošću PAK matrice.

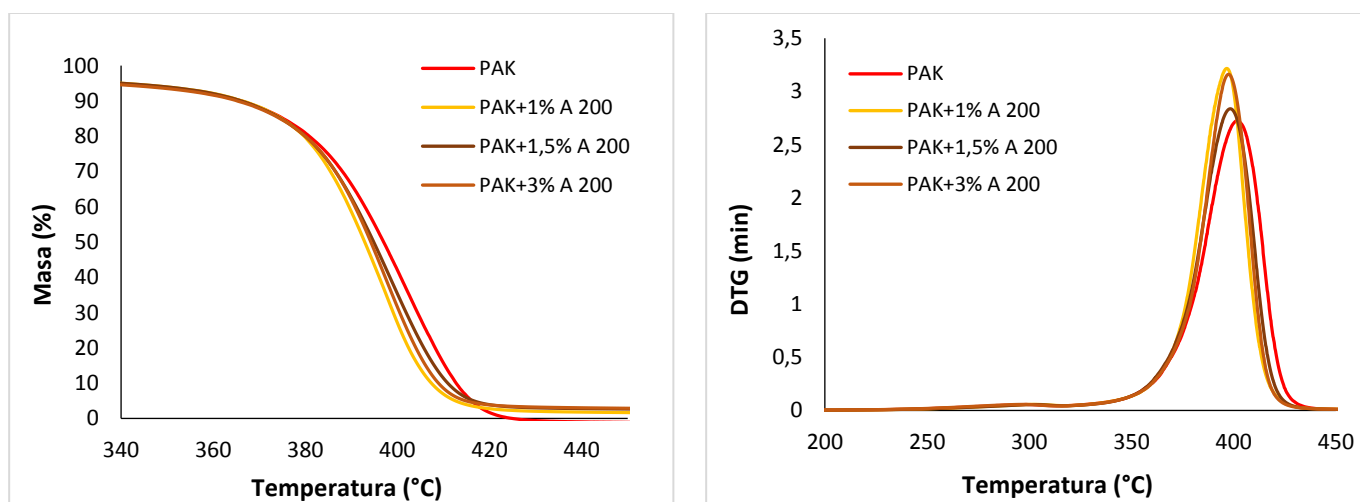
#### ○ **Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)**

S ciljem utvrđivanja toplinske stabilnosti PAK, PAK+A200 i PAK+R711 filmova tj. s ciljem određivanja utjecaja dodatka punila i obrade površine na toplinsku stabilnost PAK matrice, provedena je termogravimetrijska analiza u temperaturnom području 25°C do 600°C u inertnoj atmosferi N<sub>2</sub>. TG i DTG krivulje filmova prikazane su na *slikama 56. i 57.*, a rezultati TG analize prikazani su u *tablicama 8. i 9.*





**Slika 56.** TG i DTG krivulje za PAK film



a)

b)

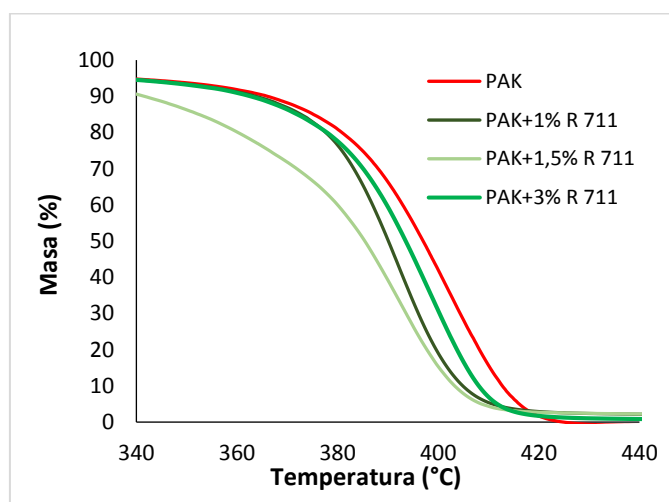
**Slika 57.** a) TG i b) DTG krivulje za PAK i PAK+A200 filmove

PAK matrica (slika 57.) razgrađuje u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje vidljiv je u području od 250°C do 325°C s maksimumom pri 298,5°C, a drugi stupanj razgradnje vidljiv je u području od 325°C do 450°C s maksimumom pri 401,6°C. Kompozitni sustavi PAK+A200 razgrađuju se u istom temperaturnom području kao i čista PAK matrica u dva stupnja razgradnje.

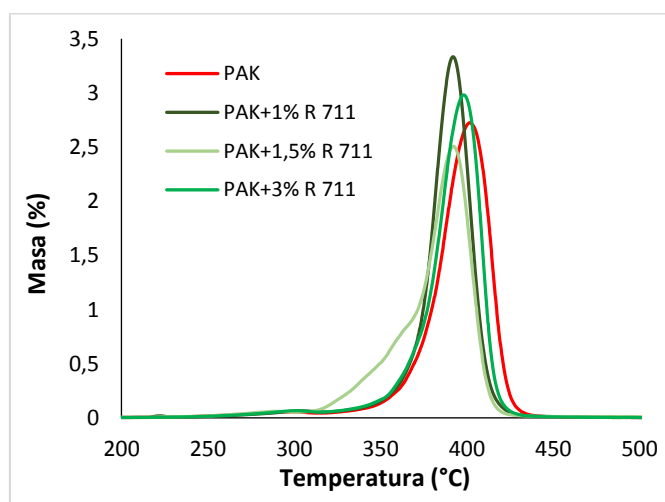
**Tablica 8.** Podaci dobiveni TGA analizom za PAK i PAK+A200 filmove

| Uzorak        | T <sub>95%</sub> | T <sub>onset (1)</sub> | T <sub>50%</sub> | T <sub>onset (2)</sub> | T <sub>max1</sub> | T <sub>max2</sub> | Ostatak (%) |
|---------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| PAK           | 337,11           | 377,33                 | 397,00           | 416,10                 | 298,47            | 401,63            | 0,00        |
| PAK+1% A200   | 341,92           | 380,53                 | 394,54           | 412,83                 | 301,99            | 399,47            | 2,20        |
| PAK+1,5% A200 | 339,98           | 379,10                 | 394,86           | 414,54                 | 303,07            | 398,72            | 2,28        |
| PAK+3% A200   | 337,45           | 379,92                 | 395,59           | 415,49                 | 296,63            | 399,61            | 2,87        |

Iz rezultata prikazanih u *tablici 8.* može se zaključiti da dodatak SiO<sub>2</sub> punila s neobrađenom površinom nanočestica (A200) ima utjecaj na početnu temperaturu razgradnje poliakrilatne matrice. Dodatak ovog punila u cijelom rasponu koncentracija povećava početnu temperaturu razgradnje (T<sub>onset1</sub>) kao i T<sub>95</sub>-temperatura pri kojoj uzorak gubi 5% mase s obzirom na početak razgradnje čiste PAK matrice. U kasnijim stupnjevima razgradnje dodatak punila A200 pomiče temperature razgradnje (T<sub>50</sub>) na niže u odnosu na T<sub>50</sub> čiste PAK matrice. Temperature pri kojima je brzina razgradnje maksimalna (T<sub>max1</sub> i T<sub>max2</sub>) ne mijenjaju se značajno s porastom količine punila A200.



a)



b)

**Slika 58.** a) TG i b) DTG krivulje za PAK i PAK+R711 filmove

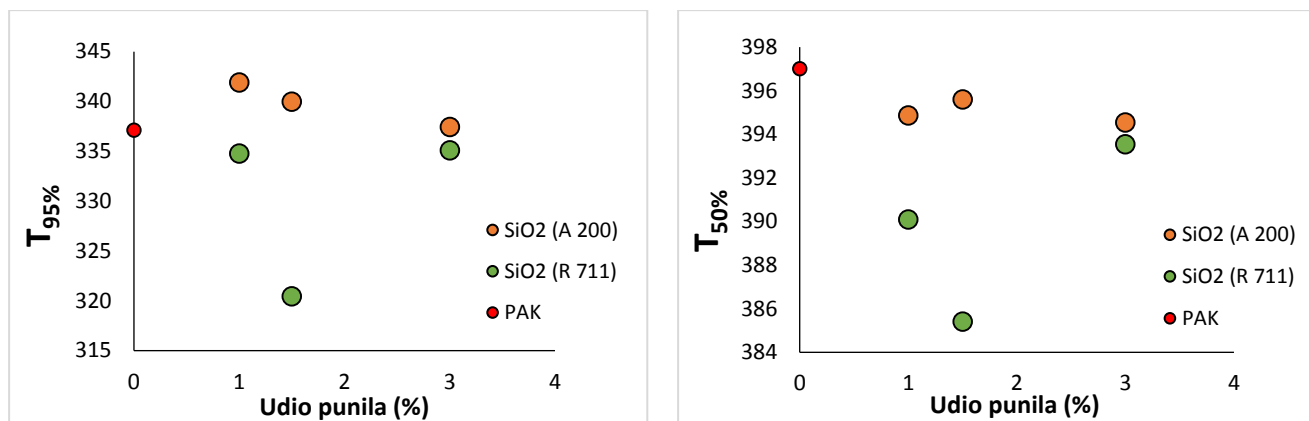
Razgradnja PAK+R711 filmova također se odvija u dva stupnja, kao i razgradnja PAK+A200 filmova. Vidljivo da se (slika 58) kompozitni sustavi sa 1% i 3% R711 nanopunila razgrađuju u približno istom temperaturnom području kao i čista PAK matrica, dok se razgradnja kompozitnog sustava s 1,5% R711 nanopunila odvija pri nižim temperaturama i u užem temperaturnom području, tj. brže.

**Tablica 9.** Podaci dobiveni TGA analizom za PAK i PAK+ R711 filmove

| <b>Uzorak</b>        | <b>T<sub>95%</sub></b> | <b>T<sub>onset (1)</sub></b> | <b>T<sub>50%</sub></b> | <b>T<sub>onset (2)</sub></b> | <b>T<sub>max1</sub></b> | <b>T<sub>max2</sub></b> | <b>Ostatak (%)</b> |
|----------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| <b>PAK</b>           | 337,11                 | 377,33                       | 397,00                 | 416,10                       | 298,47                  | 401,63                  | 0,00               |
| <b>PAK+1%R711</b>    | 334,76                 | 376,56                       | 390,09                 | 408,05                       | 303,49                  | 329,29                  | 1,48               |
| <b>PAK+1,5% R711</b> | 320,39                 | 367,69                       | 385,41                 | 407,68                       | 289,73                  | 392,66                  | 0,96               |
| <b>PAK+3% R711</b>   | 335,10                 | 377,63                       | 393,54                 | 410,87                       | 301,84                  | 398,82                  | 0,36               |

Iz rezultata prikazanih u *tablici 9.* zaključujemo da dodatak SiO<sub>2</sub> punila s obrađenom površinom (R711) također pokazuje utjecaj na početnu temperaturu razgradnje poliakrilatne matrice. Za razliku od nanopunila A200, koje kako je ranije navedeno povećava početnu temperaturu razgradnje (T<sub>onset1</sub>) kao i temperaturu pri kojoj uzorak gubi 5% mase, dodatak nanopunila R711 u cijelom rasponu koncentracija smanjuje T<sub>95</sub> s obzirom na T<sub>95</sub> čiste PAK matrice. Dodatak ovog nanopunila smanjuje se i temperatura pri kojoj uzorak gubi 50% mase (T<sub>50</sub>) kao i temperatura završetka razgradnje (T<sub>onset2</sub>). Također je snižena u cijelom rasponu koncentracija nanopunila R711 s obzirom na čistu PAK matricu. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da punilo R711 smanjuje toplinsku stabilnost PAK matrice.

Na *slici 59.* prikazane su specifične temperature razgradnje T<sub>95</sub> i T<sub>50</sub> u ovisnosti o masenom udjelu i vrsti SiO<sub>2</sub> punila.



**Slika 59** Ovisnost a)  $T_{95}$  i b)  $T_{50}$  o masenom udjelu  $\text{SiO}_2$  punila s neobrađenom (A200) i obrađenom površinom (R711)

Iz *slike 59. a)* vidljivo je da dodatak A200 nanopunila pomiče  $T_{95}$  na više temperature u odnosu na sustave s nanopunilom R711 a posebice kod koncentracije od 1,5% koja značajno snižava temperaturu gubitka mase od 5%. Iz *slike 59. b)* vidljivo je kako dodatak oba nanopunila snižava temperature pri kojima dolazi do gubitka 50% mase uzorka u odnosu na PAK matricu, međutim dodatkom A200 sniženje je samo za oko  $2^\circ\text{C}$  za sve koncentracije punila. Dodatkom punila R711 dolazi do značajnijeg sniženja  $T_{50}$ .

Na toplinsku stabilnost nanokompozita utječe intrinzička toplinska stabilnost polimera, udio nanopunila, vrsta organskog modifikatora punila te prisutnost kisika tijekom razgradnje. Prijašnja istraživanja<sup>25</sup> ukazivala su na to da dodatak silika nanopunila povećava toplinsku stabilnost nanokompozita. U ovom radu dodatak neobrađenog nanopunila A200 pomiče početak razgradnje na više temperature u odnosu na PAK matricu. Međutim u daljnjim stupnjevima razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti PAK matrice dodatkom A200 i R711. Mogući uzrok takvom djelovanju je loša dispergiranoost nanopunila u poliakrilatnoj matrici pri čemu je narušeno svojstvo toplinske stabilnosti. Važno je napomenuti kako sustavi s dodatkom A200 nanopunila pokazuju nešto bolju toplinsku stabilnost u odnosu na PAK+R711.

## 5. ZAKLJUČAK

- › Prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom vidljivo je da je površina poliakrilatnog filma hidrofilne prirode. Pastila nanopunila A200 ima izrazito hidrofilnu površinu što je posljedica –OH skupina prisutnih na njenoj površini, dok značajno veći kontaktni kut s vodom ima nanopunilo R711 čija je površina obrađena metakrilsilanom. Parametri adhezije ukazuju da će se između PAK i A200 uspostavljati značajnije interakcije nego što je to slučaj za sustav PAK i R711. Na to ukazuju visoka vrijednost koeficijenta razlijevanja, niska slobodna međupovršinska energija te visoka vrijednost termodinamičkog rada adhezije za sustav PAK+A200.
- › Iz rezultata dobivenih ispitivanjem reoloških svojstava PAK emulzija, te sustava PAK+A200 i PAK+R711 vidljivo je da dodatak R711 punila značajnije utječe na reološka svojstva PAK emulzija u odnosu na dodatak A200 punila. PAK+3% A200 i PAK+3% R711, sustavi koji su pokazali pseudoplastično ponašanje analizirani su Ostwald de Waele-ovim modelom. Ostwald de Waele-ov model pokazao se prikladnim za opisivanje reološkog ponašanja sustava PAK+A200, no ne i za sustav R711.
- › Rezultati DSC analize pokazali su da je poliakrilatna matrica amorfna, te da dodatak obje vrste punila u ispitivanom rasponu koncentracija od 1 do 3% ne utječe na staklište čiste PAK matrice.
- › Rezultati TGA analize pokazali su da dodatak punila A200 i R711 u manjim koncentracijama poboljšavaju toplinsku stabilnost poliakrilatne matrice na početku toplinske razgradnje. U kasnijim stupnjevima razgradnje dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti PAK matrice dodatkom A200 i R711.

## 6. LITERATURA

1. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=> pristup: 20.05.2018., 19:33
2. <https://www.britannica.com/science/emulsion-chemistry> pristup: 20.05.2018., 19:21
3. Mollet H., Grubenmann A., *Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms*, WILEY-VCH, Weinheim (2001).
4. Janović Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997).
5. *Chorng-Shyan C., Principles and Applications of Emulsion Polymerization, (2008).*
6. Lovell P., El-Aasser M. S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley and Sons, West Sussex, England (1997).
7. Anderson C.D., Daniels E.S., *Emulsion Polymerisation and Latex Applications*, Report 160, Volume 14, Number 4, 2003 ISSN: 0889-3144
8. Z. Buhin, *Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co (metilmetakrilat)]/silika nanosustava*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Doktorski rad, Zagreb (2013).
9. Thickett Stuart C., Gilbert Robert G., *Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms*, Key Centre for Polymer Colloids, Chemistry School F11, The University of Sydney, NSW 2006, Australia, CNAFS/LCAFS, Hartley Teakle Bldg S434, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia, *Polymer* 48 (2007)
10. M. Krzysztof, T. Davis, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley&Sons, West Sussex, 2002.
11. R. Pichot, *Stability and Characterisation of Emulsion in the presence of Colloidal Particles and Surfactants*, Birmingham, (2010).
12. Particle Sciences, *Emulsion Stability and Testing*, Drug Development Services, Technical Brief 2011, Volume 2., 3894 Courtney St., Bethlehem, PA 18017-8920, USA
13. <http://www.nanocompositech.com/review-nanocomposite.htm>; pristup: 05.06.2018.
14. Kurajica S., Lučić Blagojević S., *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb 2017.

15. Paul D. R., Robeson L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites, a Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, United States, Lehigh University, 1801 Mill Creek Road, Macungie, PA 18062, United States, Polymer 49 (2008) 3187–3204
16. Caseri W., Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles, Weinheim (2007).
17. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392009000100002](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392009000100002);  
pristup: 06.06.2018., 10:08
18. Buhin Z., Emulzijska *in situ* polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-*co* (metilmetakrilat)]/silika nanosustava, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Doktorski rad, Zagreb (2013).
19. Grbac M., Karakterizacija PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija pripremljenih *in situ* polimerizacijom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Diplomski rad, Zagreb (2017).
20. Pale Ž., Štefanec P., Sinteza i karakterizacija PAK/TiO<sub>2</sub> emulzija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad iz Vježbi iz inženjerstva materijala, Zagreb (2018).
21. [http://cdn.intechopen.com/pdfs/17194/InTechProperties\\_of\\_nanofillers\\_in\\_polymer.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/17194/InTechProperties_of_nanofillers_in_polymer.pdf), pristup: 06.06.2018., 12:23
22. Bourgeat-Lami E., Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids, Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, CNRS–CPE, Villeurbanne, France, (2004).
23. M. Sarić, H. Dietsch, P. Schurtenberger, Colloid Surface A. 291 (2006) 110–116
24. Atkins P., Jones L., Laverman L., Chemical principles the quest for insight, (2013).
25. Zou H., Wu S., Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, (2008).
26. <https://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2>, pristup: 10.6.2018.; 18:26
27. <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/industries/resins/effects-applications/>, pristup: 10.6.2018.
28. Zegzulka J., Jezerská L., Hlosta J., Židek M., Nečas J., Effect of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Mechanical/Physical Properties of SiO<sub>2</sub> Microparticles Mixtures
29. Gelest Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries (www.gelest.com) 2004, str. 1-48.
30. Silane coupling agent, Advanced Polymer, Inc. 63 2011, str. 1-7.
31. R. Lambourne, T.A Strivens, Paint and surface coatings, William Andrew Publishing, 1999.

32. <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyacrylate%20type.html>, pristup:10.6.2018.
33. Miklečić J., Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Šumarski fakultet, Zagreb (2013).
34. <https://www.icis.com/resources/news/2006/11/14/2017434/chemical-profile-butyl-acrylate/>, pristup:10.6.2018.
35. Van Herk A. M., Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, John Wiley & Sons, West Sussex (2013).
36. Rajatapiti P., Dimonie V. L., El-Aasser M. S., In-Situ Synthesis Of Pba-Graft-Pmma Copolymers To Be Used As Compatibilizing Agents In Pbn/Pmma Composite Latex Particles Via The Macromonomer Method, Department of Material Science and Engineering Emulsion Polymers Institute, (1995).
37. <https://www.steinwall.com/wp-content/uploads/2016/05/Polymethyl-methacrylate-PMMA.pdf> , pristup:13.6.2018.
38. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/7108>
39. <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/poly-methyl-methacrylate>, pristup:13.6.2018.
40. Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., An Introduction to Rheology, Elsevier, (2001).
41. Štefanec P., Struktura, svojstva i primjena silana i titanata, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, Zagreb, (2016).
42. <https://biologydictionary.net/hydrophobic/>, pristup:18.7.2018.
43. <https://biologydictionary.net/hydrophilic/>, pristup:18.7.2018.
44. M. K. Chaudhury: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes, in K. L. Mittal (Ed.): Contact angle, Wettability and Adhesion, VSP, Utrecht, 1993, str. 691 – 697
45. <https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle>, pristup:18.7.2018.
46. J. Stabik, A. Dybowska, M. Szczepanik, L. Suchoń, Archives of Material Science and Engineering, 38 (1) (2009) 34-40
47. Glasnović A., Prijenos tvari i energije, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Završni rad, Zagreb,
48. Lovrić T., Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva, Hinus



49. <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/>, pristup:18.7.2018.
50. Groenewoud W.M., Characterisation of polymers by thermal analysis, Eerste Hervendreef 32, 5232 JK's Hertogenbosch, The Netherlands
51. [http://www.tainstruments.com/wpcontent/uploads/Materials\\_Characterization\\_Part1.pdf](http://www.tainstruments.com/wpcontent/uploads/Materials_Characterization_Part1.pdf), pristup:18.7.2018.
52. Steinmann, W., S. Walter, S., Beckers, M., Seideand, T. G., Thermal Analysis of Phase Transitions and Crystallization in Polymeric Fibers u Elkordy, A. A. Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, InTech, 12 (2013) 277-306.
53. P. J. Haines, Thermal methods of analysis, principles, applications and problems, Blackie academic & professional, Oxford, 1995.
54. <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-basf-disponil-fes-77>, pristup:09.06.2018.
55. <http://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>, pristup:09.06.2018.
56. [https://www.productcenter.coatingadditives.com/pdf/daten/engl/AEROSIL\\_R\\_711.pdf](https://www.productcenter.coatingadditives.com/pdf/daten/engl/AEROSIL_R_711.pdf) pristup:09.06.2018.
57. <https://www.anton-paar.com/hr-hr/proizvodi/pojedinosti/rotacijski-reometar-rheolabqc/>, pristup:13.06.2018.
58. [https://www.mt.com/us/en/home/phased\\_out\\_products/PhaseOut\\_Ana/DSC822e\\_200\\_DSC822e\\_400.html](https://www.mt.com/us/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html), pristup:13.06.2018.
59. Kovačević V., Vrsaljko D., Lučić Blagojević S., Leskovac M., Adhesion Parameters at the Interface in Nanoparticulate Filled Polymer Systems, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia
60. Mittal K.L.: Electrocomponent Science and Tehnology, 3 (1976) str. 21
61. Y. S. Lipatov, Polymer Reinforcement, ChemTec, Ontario, 1995, page 143.

## ŽIVOTOPIS

Petra Štefanec [REDACTED] Osnovnu školu „Dobriša Cesarić“ završava 2008. godine, te potom upisuje Medicinsku školu Osijek, smjer Zdravstveno-laboratorijski tehničar, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Pliva Hrvatska d.o.o., Istraživanje i razvoj - Analiza metala iz katalizatora. Nakon stečene diplome sveučilišnog prvostupnika inženjera kemijskog inženjerstva na istom fakultetu upisuje diplomski studij, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Po završetku prve godine diplomskog studija pohađa studentsku praksu na sveučilištu Faculdade de Ciências e Tecnologia, Monte de Caparica, Portugal.