

Učinak titanijeva dioksida na UV-zaštitna svojstva poliakrilatnoga premaza

Zeljko, Martina

Doctoral thesis / Disertacija

2022

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:149:559282>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Martina Zeljko

**Učinak titanijeva dioksida na UV-zaštitna
svojstva poliakrilatnoga premaza**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja *Martina Zeljko*

Predala je dana: 9. lipnja 2022. doktorski rad izrađen pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Prof.dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Martine Zeljko, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 23. svibnja 2022. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana : 15. lipnja 2022.

D e k a n

Prof. dr. sc. Ante Jukić



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Martina Zeljko

**Effect of titanium dioxide on UV protective
properties of polyacrylate coating**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

MARTINA ZELJKO

Učinak titanijeva dioksida na UV-zaštitna svojstva poliakrilatnoga premaza

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, 2022



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND
TECHNOLOGY

Martina Zeljko

**Effect of titanium dioxide on UV protective
properties of polyacrylate coating**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Zagreb, 2022

Bibliografska stranica

- ❖ UDK: 549.514.6:551.521.17:678.744.32(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo
- ❖ Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
- ❖ Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala
- ❖ Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
- ❖ Broj stranica: 177
- ❖ Broj slika: 113
- ❖ Broj tablica: 22
- ❖ Broj literaturnih referenci: 173
- ❖ Datum obrane: 15. lipnja 2022.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 1. Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 2. Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
 3. Prof. dr. sc. Vlatka Jirouš-Rajković, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

- ❖ Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na 247. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 12. srpnja 2021. te odobrena na 353. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu dana 19. listopada 2021.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na stručnom vodstvu, podršci i prenesenom znanju tijekom izrade ovog rada. Hvala svim sadašnjim, a i bivšim članovima Zavoda za inženjersvo površina polimernih materijala koji su svojom pomoći i podrškom uvelike doprinijeli ovom rada.

Uveliko zahvaljujem svim članovima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemije, a posebno kolegi Blažicu i Faraguni koji su uvijek nesebično pomagali.

Posebno zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima koji su strpljivo podnosili sve moje nedaće i probleme te mi pružali neizmjernu podršku.

SAŽETAK

Nanošenje polimernih premaza na drvene materijale jednostavan je i ekonomski prihvatljiv način očuvanja i zaštite površina od vanjskih utjecaja. Međutim, polimerni premazi ne osiguravaju dovoljnu UV-zaštitu pa je dodatak anorganskih nanopunila kao što je titanijev dioksid (TiO_2), koji apsorbiraju UV-zračenje, u polimer od velike važnosti.

Emulzijskom polimerizacijom sintetizirane su vodene emulzije poliakrilat (PAK)/titanijev dioksid iz kojih su pripremljeni filmovi premaza. Istraživanja u ovom radu podjeljena su u 3 faze. U 1. fazi istraživao je učinak dodatka različite vrste TiO_2 (vodene disperzije, praškasti oblik) i pripreme *ex situ* i *in situ* načinom na svojstva PAK-a prije i nakon UV-izlaganja. Iz 1. faze odabrano je najbolje punilo odnosno punilo u vodenoj disperziji (DW) te se u 2. fazi istraživanja pratilo kako koncentracija tog punila te način pripreme utječu na svojstva PAK-a prije i nakon UV-izlaganja. U 3. fazi istraživanja ispitivao se učinak modifikacije površine TiO_2 sa (3-aminopropil)trimetoksi silanom (AMPTS), poliedarnim oligomernim silseskvioksanom (POSS), inicijatorom 2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidrokloridom (AIBA) te neionskim emulgatorom dietil-fenol-etilen-oksidom (TX-100) na svojstva PAK-a prije i nakon UV-izlaganja. Karakterizacija emulzija usmjerena je na određivanje raspodjele veličina čestica i reoloških svojstva, dok je karakterizacija filmova prije UV-izlaganja uključivala istraživanje morfologije, transparentnosti, toplinske stabilnosti i mehaničkih svojstava. Nakon UV-izlaganja određivane su strukturne promjene, promjene u temperaturi staklastog prijelaza i promjene raspodjele molekulskih masa premaza.

Provedena istraživanja ukazala su da se dodatkom vodene disperzije punila TiO_2 postižu bolja svojstva nanokompozitnog premaza u odnosu na premaze s praškastim punilima. Rezultati raspodjele veličina čestica ukazuju da se dodatkom punila mijenja raspodjela veličina čestica PAK-a. *In situ* pripremom premaza s dodatkom nanočestica u obliku vodene disperzije DW postiže se bimodalna raspodjela veličina čestica u kojoj nema prisutnih aglomeriranih čestica dok *ex situ* priprema ukazuje na znatnu količinu aglomeriranih čestica posebno u sustavima s većom koncentracijom punila. Modifikacijom TiO_2 nanočestica povećava se hidrodinamički promjer čestica te je kod emulzije s TiO_2 modificiranim s neionskim emulgatorom TX-100 prisutna znatna količina aglomerata.

Emulzije pripremljene *in situ* pokazuju povećanje viskoznosti PAK-a dodatkom punila TiO_2 što se može pripisati uspostavljanju značajnih interakcija između punila i PAK-a dok kod *ex*

situ emulzija naknadni dodatak punila ne utječe na viskoznost PAK-a. U odnosu na nemodificirane nanočestice, dodatkom modificiranih TiO₂ nanočestica znatno se povećava viskoznost PAK-a.

Bolja raspodjela i dispergiranoost punila u PAK-u postiže se *in situ* načinom pripreme, a time i bolja prozirnost i UV-zaštitna svojstva. *In situ* načinom pripreme dolazi do polimerizacije PAK-a oko površine TiO₂ nanočestica te se stoga smanjuje mogućnost aglomeracije punila. Modifikacija punila TiO₂ narušava raspodjelu i dispergiranoost punila u PAK-u. Znatno lošija dispergiranoosti i raspodjela punila u polimeru vidljiva je dodatkom TiO₂ modificiranog s neionskim emulgatorom TX-100, dok modifikacija površine TiO₂ s AMPTS silanom ne narušava raspodjelu i dispergiranoost TiO₂ u PAK-u.

Rezultati mjerenja transmitancije premaza ukazali su da se *in situ* načinom pripreme te dodatkom punila u vodenoj disperziji poboljšavaju UV-zaštitna svojstva PAK filma, a ne narušava se znatno prozirnost premaza. Dodatak modificiranih punila ne utječe značajno na prozirnost premaza, a neznatno povećava UV-zaštitna svojstva.

Dodatak modificiranog punila TiO₂ znatno poboljšava toplinsku stabilnost PAK-a, što se može pripisati povećanju međufaznih interakcija između TiO₂ i PAK-a uslijed modifikacije te se time znatno ograničava toplinski inducirana pokretljivost polimernih lanca i cijepanje lanaca uslijed toplinske razgradnje.

Temperatura staklastog prijelaza premaza povećava se uslijed UV-zračenja zbog nastanka umreženih struktura koje ograničavaju pokretljivost polimernih lanaca. *In situ* pripremljen premaz s dodatkom DW punila ima najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza nakon 144 h UV-izlaganja što ukazuje da usporava strukturne promjene u poliakrilatu uslijed UV-izlaganja. U *ex situ* premazima izraženo je fotokatalitičko djelovanje TiO₂ nanočestica. Razlog tome može biti zbog prisutnosti aglomerata punila TiO₂ u *ex situ* premazima koji onemogućuju učinkovito isparavanje vode iz filma prilikom sušenja i jedan dio vode zaostaje u premaza te se tako stvaraju područja bogata vodom koja kataliziraju proces UV-razgradnje.

Strukturne promjene na FTIR spektru te promjene u raspodjeli molekulskih masa premaza uslijed UV-izlaganja su manje izražene kod *in situ* premaza pripremljenih s dodatkom nanočestica u vodenoj disperziji u odnosu na ostale premaze.

Modifikacija površine TiO₂ može imati i pozitivan i negativan učinak na UV-apsorpcijsku moć TiO₂, pa tako modifikacija TiO₂ s AMPTS-om povećava UV-apsorbirajući učinak TiO₂ dok

modifikacija s ostalim modifikatorima povećava fotokatalitički učinak TiO_2 . Premaz s TiO_2 modificiran s AMPTS-om pokazuje najbolju toplinsku stabilnost, te najbolja mehanička svojstva, nisku transmitanciju u UV-dijelu spektra, najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza te najmanje strukturne promjene tijekom UV-izlaganja. Prema tome modifikacijom površine s AMPTS-om te dodatkom takvog punila u PAK polimer postiže se znatno poboljšanje svojstava premaza.

Ključne riječi: emulzijska polimerizacija, premazi, UV-izlaganje, modifikacija površine

ABSTRACT

Applying polymer coatings to wood-based materials is a simple and economically acceptable way to preserve surfaces and protect them from external influences. However, polymer coatings do not provide adequate UV protection. Therefore, the addition of inorganic nanofillers such as titanium dioxide (TiO₂), which absorb UV radiation in the polymer, is of great importance.

Emulsion polymerization was used to synthesize aqueous polyacrylate (PA)/titanium dioxide emulsions from which coating films were prepared. The research in this work is divided into 3 phases. In phase 1, the effect of adding different types of TiO₂ (aqueous dispersions, powder form) and the method of *ex situ* and *in situ* preparation on the properties of PA before and after UV exposure was investigated. In phase 1, the best nanofiller or DW filler was selected and in the phase 2 of the study, it was observed how the concentration of that filler and the preparation method affected the properties of PA before and after UV exposure. In phase 3 of the study, the effect of surface modification of TiO₂ with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (AMPTS), polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (AIBA) and nonionic emulsifier diethyl-phenol-ethylene-oxide TX-100 on the properties of PA before and after UV exposure was investigated. The nanofiller concentration of 0.75% used in the phase 3 of the study was obtained from the 2nd phase of the study. Characterization of the emulsions was aimed at determining particle size distribution and rheological properties, while characterization of the coating films before UV exposure was aimed at determining morphology, transparency, thermal stability and mechanical properties. After UV exposure structural changes, changes in glass transition temperature and changes in molecular weight distribution of coating were determined.

Research showed that the addition of TiO₂ nanofiller in the form of an aqueous dispersion achieved better properties of the nanocomposite compared to coatings with powder nanofillers. The method of preparation of the coating has a significant effect on the properties of the coating and ultimately on its application. The results of particle size distribution showed that the addition of nanofiller TiO₂ changed the particle size distribution of PA. The *in situ* preparation of the coating with the addition of nanoparticles in the form of an aqueous dispersion DW obtained a bimodal particle size distribution in which no agglomerated particles were present, while the emulsion prepared *ex situ* showed a significant amount of agglomerated particles, especially when higher concentrations of DW were added. The particle size distribution of emulsions with the addition of modified DW nanoparticles indicates that the modification

increases the hydrodynamic particle diameter and emulsion with TiO₂ modified with non-ionic emulsifier TX-100 shows a significant amount of agglomerates.

Emulsions prepared *in situ* show an increase in the viscosity of PA due to the addition of TiO₂ filler, which can be attributed to the establishment of significant interactions between nanofillers and PA, whereas in *ex situ* emulsions the subsequent addition of filler has no effect on the viscosity of PA. The viscosity of PA is significantly increased by the addition of modified TiO₂ nanoparticles.

In situ preparation method achieves better distribution and dispersion of the nanofillers in PA, resulting in better transparency and UV protection. The *in situ* polymerization of PA is carried out from the surface of TiO₂, which reduces the possibility of agglomeration of fillers. The modification of TiO₂ filler impairs the distribution and dispersion of filler in PA, significantly worse dispersion and distribution of nanofiller is visible by the addition of TiO₂ modified with non-ionic emulsifier TX -100, while surface modification of TiO₂ with silane AMPTS does not impair the distribution and dispersion of TiO₂ in PA.

The results of the measurement of the light transmittance of the coating show that the *in situ* method of preparation and the addition of fillers in the aqueous dispersion improve the UV protective properties of the PA film and do not significantly affect the transparency of the coating. The addition of modified fillers does not affect the transparency of the coating and slightly increases the UV protection properties.

The addition of modified TiO₂ nanofiller significantly improves the thermal stability of PA, which can be attributed to the increase in the interfacial interactions between TiO₂ and PA due to the modification, thus significantly limiting the thermally-induced mobility of polymer chains and chain scission due to thermal degradation.

The glass transition temperature of the coating increases during UV radiation due to the formation of crosslinked structures that limit the mobility of polymer chains. *In situ* prepared coating with DW filler has the smallest change in glass transition temperature after 144 h of UV exposure indicating that it slows down structural changes in polyacrylate. In *ex situ* coatings, the photocatalytic effect of TiO₂ nanoparticles was more pronounced. This may be due to the presence of agglomerates of TiO₂ nanoparticles in *ex situ* coatings that prevent efficient evaporation of water from the coating during drying time and part of the water remains in the coating creating water-rich regions that catalyze the process of UV degradation.

Structural changes of coating and changes in the distribution of molecular weight due to UV exposure are less pronounced in *in situ* prepared coatings with the addition of fillers in an aqueous dispersion compared to other coatings.

TiO₂ surface modification can have positive and negative effects on the UV absorbance of TiO₂. For example, the modification of TiO₂ with AMPTS increases the UV absorbing ability of TiO₂, while the modification with other modifiers increases the photocatalytic ability of TiO₂. The coating with TiO₂ modified with AMPTS shows the best thermal stability and mechanical properties, low transmittance in the UV part of the spectrum, the smallest change in glass transition temperature, and the least structural changes during UV exposure. Thus, by modifying the surface of TiO₂ with AMPTS and adding such a filler to the PA polymer, a significant improvement in properties is achieved.

Keywords: emulsion polymerization, coatings, UV exposure, surface modification

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Premazi	3
2.1.1. Stvaranje filma premaza	3
2.2. Polimerni premazi (emulzije)	4
2.2.1. Premazi na osnovi poliakrilata	5
2.3. Lančane polimerizacije	7
2.3.1. Radikalska polimerizacija	7
2.3.2. Emulzijska polimerizacija	9
2.3.3. Komponente emulzijske polimerizacije	10
2.3.4. Mehanizam emulzijske polimerizacije	15
2.3.5. Procesi emulzijske polimerizacije	20
2.3.6. Interakcije između čestica	21
2.3.7. Stabilnost emulzija	23
2.4. Nanokompozitni materijali	24
2.4.1. Svojstva međufaze	26
2.5. Svojstva TiO_2	28
2.5.1. TiO_2 kao UV-apsorber	29
2.5.2. TiO_2 u polimerima kao UV-apsorber	31
2.6. Modifikacija površine TiO_2	31
2.6.1. Modifikacija površine TiO_2 sa silanima	32
2.6.2. Modifikacija površine TiO_2 trisilanolnim POSS-om	34
2.6.3. Modifikacija površine TiO_2 tijekom procesa emulzijske polimerizacije	36
2.7. UV-razgradnja polimera	39
2.8. Dosadašnja istraživanja razvoja transparentnog premaza za drvo s dobrim UV- zaštitnim svojstvima	43

2.9. Dosadašnja istraživanja nanokompozitnih sustava PAK/TiO ₂	44
2.10. Obrazloženje teme.....	46
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	47
3.1. Faze istraživanja.....	47
3.1.1. Utjecaj dodatka različite vrste TiO ₂ i načina pripreme na svojstva poliakrilata (PAK), 1. faza istraživanja	47
3.1.2. Utjecaj dodatka različite količine TiO ₂ i načina pripreme na svojstva PAK-a, 2. faza istraživanja	49
3.1.3. Utjecaj modifikacije površine TiO ₂ na svojstva PAK-a, 3. faza istraživanja	49
3.2. Postupci pripreme PAK i PAK/TiO ₂ emulzija	50
3.2.1. Sinteza emulzija s modificiranom površinom TiO ₂ nanopunila	52
3.2.2. Priprava filmova premaza	53
3.3. Karakterizacija PAK i PAK/TiO ₂ emulzija.....	54
3.3.1. Raspodjela veličina čestica.....	54
3.3.2. Reološka svojstva	56
3.4. Karakterizacija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	58
3.4.1. Morfologija.....	58
3.4.2. Prozirnost premaza	60
3.4.3. FTIR spektroskopska analiza	61
3.4.4. Temperatura staklastog prijelaza.....	63
3.4.5. Toplinska stabilnost.....	65
3.4.6. Mehanička svojstva	66
3.4.7. Raspodjela molekulskih masa (GPC analiza)	67
4. REZULTATI I RASPRAVA	69
4.1. Utjecaj dodatka različitih vrsta TiO ₂ punila i načina pripreme na svojstva PAK-a	69
4.1.1. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO ₂ emulzija.....	69
4.1.2. Reološka svojstva PAK i PAK/TiO ₂ emulzija	74
4.1.3. Morfologija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	78

4.1.4. Transmitancija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	82
4.1.5. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO ₂ premaza	84
4.1.6. Mehanička svojstva PAK i PAK/TiO ₂ premaza	90
4.1.7. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO ₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja	93
4.1.8. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja	97
4.1.9. Raspodjela molekulskih masa PAK, PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja ..	102
4.2. Utjecaj koncentracije TiO ₂ i načina pripreme na svojstva PAK-a	104
4.2.1 Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO ₂ emulzija.....	104
4.2.2. Reološka svojstva PAK i PAK/TiO ₂ emulzija	108
4.2.3. Morfologija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	111
4.2.4. Transmitancija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	113
4.2.5. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO ₂ premaza	115
4.2.6. Mehanička svojstva PAK, PAK/TiO ₂ premaza.....	120
4.2.7. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO ₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja	121
4.2.8. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja	125
4.2.9. Raspodjela molekulskih masa PAK, PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja ..	130
4.3. Utjecaj modifikacije površine TiO ₂ na svojstva PAK-a.....	132
4.3.1. Modifikacija površine TiO ₂	132
4.3.2. Raspodjela veličina čestica PAK, PAK/TiO ₂ emulzija.....	135
4.3.3. Reološka svojstva PAK, PAK/TiO ₂ emulzija	137
4.3.4. Morfologija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	141
4.3.5. Transmitancija PAK i PAK/TiO ₂ premaza	143
4.3.6. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO ₂ premaza	144
4.3.7. Mehanička svojstva PAK i PAK/TiO ₂ premaza	148
4.3.8. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO ₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja	150

4.3.9. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja	153
4.3.10. Raspodjela molekulskih masa PAK i PAK/TiO ₂ premaza nakon UV-izlaganja	156
5. ZAKLJUČAK	158
6. LITERATURA.....	163

1. UVOD

Promjena boje i propadanje proizvoda uslijed štetnog djelovanja vanjskih utjecaja iziskuje zaštitu proizvoda **premazima** i njihovo redovito obnavljanje. Polimerni premazi su tanki slojevi polimera koji se nanose na različite površine [1].

Premazi na osnovi poliakrilata imaju široku primjenu u interijeru i eksterijeru. S obzirom na veliki broj različitih polimernih i kopolimernih vrsta, područje primjene poliakrilata vrlo je široko. Premazi na poliakrilatnoj osnovi pogodni su zbog dobre otpornosti prema djelovanju UV-svjetlosti i trošenju, te dobre elastičnosti uz odgovarajuću kemijsku stabilnost [2].

Poliakrilatni premazi dobivaju se radikalskom emulzijskom polimerizacijom akrilatnih monomera kao što su MMA (metil-metakrilat) i BA (butil-akrilat). Velika im je prednost što se mogu pripremiti kao vodene emulzije i tako čine „zelenu“ alternativu premazima na osnovi organskih otapala. PMMA je amorfni, prozirni polimer, velike površinske tvrdoće, dobre preradljivosti. Zbog visoke prozirnosti i postojanosti na djelovanje vanjskih uvjeta, ističe se među polimernim materijalima te se upotrebljava kao materijal za ostakljivanje (tzv. organsko staklo). Njegova lošija svojstva su krtost i zapaljivost [3]. PBA ima malu čvrstoću, veliku rastezljivost, prozirnost i otpornost na lom, te kopolimerima povećava fleksibilnost [2].

Emulzijska polimerizacija je heterogena radikalska polimerizacija koja uključuje emulgiranje hidrofobnog monomera s emulgatorom. Polimerizacija se inicira ili vodotopljivim inicijatorom ili inicijatorom topljivim u ulju. Glavne komponente emulzijske polimerizacije uključuju monomer, sredstvo za dispergiranje, emulgator i inicijator topljiv u vodi ili u ulju. Uvjeti tijekom procesa emulzijske polimerizacije utječu na veličinu i raspodjelu čestica, morfologiju i viskoznost poliakrilatnih emulzija [4], [5].

Polimerni nanokompoziti su višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta ili punilo, koje ima najmanje jednu dimenziju manju od 100 nm, diskontinuirana faza sustava. Najčešće korištena nanopunila u polimernim nanokompozitima su pločasta ili slojevita, nanovlakna ili ugljikove nanocijevi te nanočestice ili istoosna nanopunila. Najčešće korištena istoosna nanopunila su iz skupine metalnih oksida. Polimerni nanokompoziti mogu imati bolja svojstva u odnosu na čiste polimere, kao što su veća čvrstoća, veći modul, dobra dimenzijska i kemijska stabilnost i sl. U polimernim nanokompozitima najvažnije je postići homogenu raspodjelu punila, bez aglomerata, te osigurati dobre interakcije između polimera i punila, a time i poboljšanje svojstava [6].

UV-zračenje je jedan od važnijih čimbenika koji potiču kemijske promjene u prirodnim materijalima kao što su drvo, papir, ulja, smole, ali i u sintetičkim polimerima poput poliakrilata. UV-zračenje uzrokuje fotooksidativnu razgradnju što rezultira kidanjem polimernih lanaca, stvaranjem radikala i smanjenjem molekulske mase, a konačni učinak je pogoršanje svojstva. UV-zračenje može potaknuti i umreženja u polimeru pri čemu dolazi do povećanja molekulske mase. Sami poliakrilatni premazi nemaju dovoljna UV-zaštitna svojstva pa se dodatkom anorganskih nanočestica kao što je titanijev dioksid ona mogu poboljšati [7]. Prozirni premazi koji apsorbiraju UV-zrake ili blokiraju UV-zračenje najčešće se koriste kao UV-zaštitni premazi za drvene površine [8].

Nanočestice titanijeva dioksida (TiO_2) su najčešće istraživani metalni oksid za UV-blokiranje i vrlo su pogodni za praktične primjene zbog svoje netoksičnosti i kemijske stabilnosti pri visokim temperaturama. Postoje tri kristalne forme TiO_2 : rutil, anatas i brukit. Kao UV-apsorber koristi se rutilni oblik koji u usporedbi s anataznim tipom ima lošije fotokatalitičko djelovanje [9]. Točan mehanizam blokiranja UV-zračenja još uvijek nije u potpunosti jasan, a postoji nekoliko različitih pristupa. TiO_2 omogućava dobru UV-zaštitu zbog učinka reflektiranja i/ili raspršivanja većeg dijela UV-zraka zbog visokog indeksa loma, odnosno apsorpcije UV-zračenja zbog poluvodičkih svojstava. Neki znanstveni izvori navode da je UV-apsorpcijska snaga TiO_2 povezana s veličinom i da samo čestice nano veličine apsorbiraju UV-zračenje [10]. Nanočestice TiO_2 su sklone agregaciji unutar polimerne matrice zbog svoje specifične površinske aktivnosti što može utjecati na pogoršanje svojstava nanokompozita. Pored toga, TiO_2 je nekompatibilan s polimerima [11].

Modifikacija površine TiO_2 usmjerena je na postizanje bolje dispergiranosti i raspodjele punila u polimeru, povećanje interakcija između punila i polimera, smanjenje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 te smanjenje hidrofilnosti TiO_2 površine. TiO_2 nanočestice se najčešće modificiraju sredstvima za vezanje kao što su silani, međutim mogu se modificirati i emulgatorom, inicijatorom, polimerima, metalnim oksidima [12], [13], [14], [15].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Premazi

Obrada površine materijala premazima kao što su boje i lakovi provodi se s ciljem postizanja željenog izgleda, održavanja tog izgleda tijekom upotrebe i u mnogim slučajevima, pružanju zaštite materijala. Ukupni učinak obrade ovisi o nekoliko čimbenika, o vrsti materijala na koji se premaz nanosi, svojstvima premaza te međusobnim interakcijama premaza i materijala. Važna **svojstva premaza** su viskoznost, minimalna temperatura stvaranja filma te vrijeme sušenja.

Viskoznost je najvažnije svojstvo kapljevityh premaza koje se odnosi na procese primjene, protoka kapljevityh premaza i sušenja. Viskoznost je otpornost tekućine na deformaciju. Neodgovarajuća viskoznost ili reološko ponašanje mogu uzrokovati nekoliko problema. Visoka viskoznost kapljevityh premaza može dovesti do stvaranja neravnog filma na površini materijala na koji se nanosi te također može spriječiti ispuštanje uhvaćenih mjehurića u premazu što pridonosi stvaranju „otvora“ odnosno šupljina u premazu [16].

Najvažnije svojstvo disperznih premaza (kao što su akrilatne emulzije) je minimalna temperatura pri kojoj nastaje film tijekom procesa sušenja. Ovaj proces se naziva koalescencija i u nastavku će biti detaljnije opisan. Vrijeme sušenja je period između nanošenja tekućeg premaza i stvaranja čvrstog filma.

Svojstva suhog premaza su prozirnost, boja i sjaj. U većini upotreba poželjno je podlogu premazati pigmentiranim premazom i samim tim potrebna je dobra neprozirnost. Međutim, materijali kao što je drvo estetski su privlačni sami po sebi, te je u velikom broju primjena potrebna prozirnost premaza za drvo. Sjaj je vizualni dojam koji proizlazi iz svojstva refleksije upadne svjetlosti na površini premaza [17].

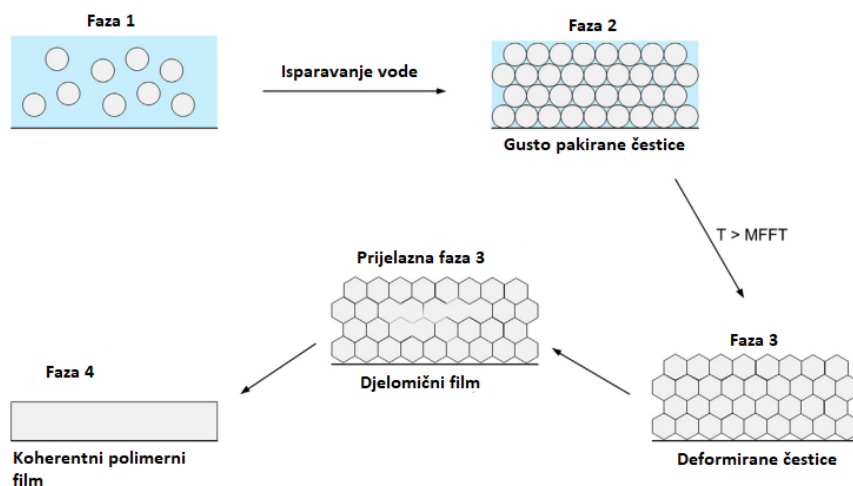
2.1.1. Stvaranje filma premaza

Tijekom procesa stvaranja filma, svi premazi prolaze kroz fizikalne promjene, a u mnogim slučajevima dolazi i do kemijskih promjena poput umrežavanja. Kod nekih premaza dolazi do stvaranje filma pri sobnoj temperaturi, dok je za neke druge potrebno uložiti dodatnu energiju u obliku topline ili zračenja. U svim slučajevima za stvaranje filma potrebna je barem jedna fazna promjena kao što je npr. gubitak hlapljivih tvari.

Na stvaranje filma utječu mnogi okolišni uvjeti kao što je temperatura, vlaga, kretanja zraka i zračenje. Jednako je važna i priroda polimera odnosno molekulska masa i morfologija polimera. Iako postoje mnoge strukturne značajke polimernih molekula koje doprinose nastanku filma, jedan od najkorisnijih pokazatelja je temperatura staklastog prijelaza (T_g). T_g premaza mijenja se tijekom stvaranja filma zbog gubitka otapala ili ako dolazi do umreženja u polimeru [16].

2.2. Polimerni premazi (emulzije)

Polimerni premazi s vodom kao disperznim medijem imaju znatnu upotrebu zbog niskog VOC (engl. *Volatile Organic Compounds*) sadržaja. Formiranje filma iz emulzija višefazni je proces koji uključuje gubitak hlapljivih komponenti, posebno vode i spajanje čestica kako bi se stvorio više ili manje koherentan film. Faza spajanja obično se naziva koalescencija i rijetko je kompletan proces pri sobnim uvjetima. Tijekom procesa koalescencije T_g ima važnu ulogu i smanjuje se prisustvom vode. Stvaranje filma prikazano je na slici 1 i može se podijeliti u 4 faze:



Slika 1. Proces stvaranja polimernog filma (premaza) [18].

1. faza: *Isparavanje vode*. Polimerne čestice su raspršene u vodi, kada se voda ukloni isparavanjem, dehidracijom ili kemijskom reakcijom postiže se gusto pakiranje čestica.
2. faza: *Aglomeracija*. Čestice se međusobno dodiruju i međuprostorni razmaci između njih su još uvijek popunjeni vodom. Nakon mokrog ili suhog sinteriranja ili kapilarne deformacije, polimerne čestice počinju se deformirati kako bi minimalizirali slobodnu površinsku energiju.

Najniža temperatura pri kojoj će doći do deformacije, a zatim i do koalescencije je minimalna temperatura stvaranja filma (engl. minimum film forming temperature, MFFT).

3. faza: *Deformacija polimernih čestica*. Smanjenjem međupovršinske napetost između polimera i otapala (vlažno sinteriranje), polimera i zraka (suho sinteriranje) ili otapala i zraka (kapilarna deformacija) dobiva se heksagonalni niz deformiranih čestica.

4. faza: *Koalescencija*. Koalescencijom čestica postiže se kontinuirani i homogeni polimerni film. Interdifuzija polimernih lanaca (koalescencija) uzrokovana je smanjenjem međufazne napetosti između čestica emulzije i povećanjem entropije polimernih lanaca. Da bi se postigla koalescencija čestica, potrebna je temperatura iznad T_g polimera uslijed čega polimerni lanci postaju fleksibilni i mogu se ispreplitati [19].

2.2.1. Premazi na osnovi poliakrilata

Akrilatni i metakrilatni polimeri nastali polimerizacijom estera akrilatne i metakrilne kiseline imaju široku primjenu kao površinski premazi zbog poželjnih svojstava kao što su prozirnost, mehanička svojstava, dobra adhezijska svojstva, kemijska stabilnost te dobra otpornost na UV-zračenje. Akrilatni premazi su većinom kopolimeri akrilnih i metakrilnih estera pripremljeni emulzijskom polimerizacijom ili polimerizacijom u otopini [20].

Akrilatni polimeri su polimeri estera akrilne kiseline



gdje je R alkilni ostatak esterificiranog alkohola, rjeđe alilna ili aciklička skupina. Najvažniji su poliakrilati s alkilnim skupinama (R): metil, etil, butil. Područje primjene poliakrilata proširuje se kopolimerizacijom akrilata s drugim monomerima: metakrilatima, stirenom, akrilonitrilom. Poliakrilati su ljepljivi, gumasti proizvodi, niske tvrdoće. Sintetiziraju se radikalskom polimerizacijom akrilatnih monomera u emulziji, rjeđe u otopini. Poliakrilati se u prvom redu primjenjuju radi zaštite, lijepljenja i vezivanja u industrijama boja i lakova (poliakrilatni lakovi i premazi), ljepila (poliakrilatna ljepila), u obradi papira, tekstila, kože i drva.

Poli(butil-akrilat) (**PBA**) je mekan i elastičan, male čvrstoće, a velike rastezljivosti, transparentan i otporan na lom, koji se često koristi u industriji adheziva. PBA se dobiva polimerizacijom butil-akrilata, estera akrilne kiseline.

Metakrilatni polimeri su polimeri estera metakrilne kiseline



gdje je R alifatska ili aromatska skupina. Od velike je važnosti polimetakrilat s metilnom skupinom, poli(metil-metakrilat) (**PMMA**). Zbog prozirnosti i postojanosti na djelovanje okolišnih uvjeta, kojima se poli(metil-metakrilat) ističe među plastičnim materijalima, upotrebljava se pretežno kao materijal za ostakljivanje (tzv. organsko staklo) [3].

PMMA je amorfan, prozirni polimer, visoke čvrstoće i površinske tvrdoće, te je dobre preradljivosti. Njegova mehanička svojstva značajno ovise o molekulskoj masi, koja pak ovisi o uvjetima polimerizacije i o udjelu omekšavala. Lošija svojstva PMMA su krtost, niska temperatura upotrebe i zapaljivost te niska otpornost prema otapalima [2].

U tablici 1 prikazana su mehanička svojstva poliakrilata i polimetakrilata, iz kojih je vidljivo da poliakrilati imaju veliko istezanje, a manju čvrstoću u usporedbi s polimetakrilatima. Procesom kopolimerizacije sustava butil-akrilata (BA) i metil-metakrilata (MMA) mogu se kreirati svojstva materijala ovisno o konačnoj namjeni.

Tablica 1. Svojstva poliakrilata i polimetakrilata [21].

Tip polimera	Rastezna čvrstoća, N/cm ²	Istezanje, %
<i>Polimetakrilati</i>		
Metil	6205	4
Etil	3447	7
Butil	689	230
<i>Poliakrilati</i>		
Metil	689	750
Etil	22	1800
Butil	2	2000

2.3. Lančane polimerizacije

Mnogobrojne reakcije polimerizacije kojima se sintetiziraju linearne makromolekule mogu se svrstati u dvije velike skupine: stupnjevite i lančane polimerizacije. Te skupine reakcija međusobno se razlikuju prema mehanizmu, što je posljedica različite strukturne građe monomera. Lančanim mehanizmom polimeriziraju se mnogi nezasićeni monomeri, u prvom redu alkeni i dieni, dakle spojevi s latentnim bifunkcionalnim karakterom. Molekule takvih spojeva potrebno je prvo pobuditi i uvesti aktivni centar, koji će zatim omogućiti daljnju lančanu reakciju. To se postiže dodatkom prikladnih inicijatora ili katalizatora. Prema tipu inicijatora, odnosno katalizatora, razlikuju se i pojedine vrste lančanih polimerizacija. Mnogi se polimeri mogu sintetizirati primjenom i više od jedne vrste lančane polimerizacije [22].

2.3.1. Radikalska polimerizacija

Radikalska polimerizacija vrsta je lančane reakcije u kojoj kao inicijatori služe slobodni radikali. Mehanizam radikalske polimerizacije najbolje je proučeni i od najvećeg je praktičnog značenja, jer se tom vrstom polimerizacije dobiva većina današnjih tehnički važnih polimernih materijala kao što su polietilen niske gustoće, polistiren, poli(vinil-klorid), poliakrilonitril, poli(metil-metakrilat), poli(vinil-acetat), stiren-butadienski kaučuk, stiren-akrilonitrilni kopolimer i drugi. Radikalska polimerizacija može se provoditi u otopinama, suspenzijama ili

emulzijama. Mehanizam radikalske polimerizacije uključuje tri kinetička koraka inicijaciju, propagaciju i terminaciju [5].

Incijacija



U inicijacijskom koraku, molekula inicijatora (I), najčešće nestabilnog organskog peroksida ili diazo-spoja, raspada se homolitički na dva jednaka radikalska fragmenta ($I^\bullet$). Fragmenti imaju jednaku vjerojatnost pokretanja rasta novog lanca. Rast lanca pokreće se reakcijom nastalog radikala s monomernom molekulom (M). Prva reakcija znatno je sporija i stoga određuje ukupnu brzinu inicijacije.

Propagacija



Propagacija je reakcija postojećeg radikala s monomernom molekulom, pri čemu nastaje novi, duži radikalski lanac.

Terminacija



Pod terminacijom se podrazumijeva reaktivni susret dvaju rastućih radikala, pri čemu dolazi do sparivanja nesparenih elektrona i nastanka nove kovalentne veze, odnosno molekule ili molekule „mrtvog“ polimera. Simboli k_d , k_p , k_t označavaju konstante brzine dekompozicije (raspada) inicijatora, propagacijske, odnosno terminacijske reakcije. Slovom R označena je koncentracija „živućih“ (rastućih, neterminiranih lanaca radikala) [23].

Iniciranje polimerizacije nekih monomera može se postići i bez primjene inicijatora. To uključuje iniciranje djelovanjem topline, ultraljubičastog, rendgenskog ili ionizirajućeg zračenja te iniciranje elektrolizom [24]. Polimerizacija stirena može započeti djelovanjem topline pri čemu molekule stirena reagiraju međusobno, što je popraćeno stvaranjem slobodnih radikala. Polimerizacija inicirana djelovanjem zračenja primjenjuje se za otvrdnjivanje lakova [22].

Reakcije prijenosa lanca također su dio sustava reakcije slobodnih radikala. Reakcije prijenosa lanca, kao što ime implicira, prenose radikalnu aktivnost s rastućeg lanca na drugu vrstu kao što je monomer, polimer, inicijator, otapalo ili namjerno dodani agens za prijenos lanca. Proces polymerizacije mogu se provoditi u plinovitoj, tekućoj i čvrstoj fazi, a prema mediju polymerizacije se dijele na homogene (u masi, u otopini) i heterogene (u suspenziji, u emulziji) [2].

2.3.2. Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija je heterogena radikalska polimerizacija. Emulzijska polimerizacija prvi put se koristila tijekom drugog svjetskog rata u proizvodnji sintetske gume 1,3 butadiena i stirena [5]. Ovim načinom polymerizacije sintetiziraju se velike količine različitih polimera i kopolimera. Prednosti emulzijske polymerizacije su velika brzina polymerizacije, jednostavna regulacija temperature i velika prosječna molekulska masa polimera. Međutim, zbog mnogih dodataka, proizvedeni polimeri nisu tako čisti kao oni dobiveni polymerizacijom u masi [5].

Emulzijska polimerizacija je proces koji uključuje dispergiranje hidrofobnog monomera s emulgatorom u kojem se polymerizacija inicira ili vodotopljivim inicijatorom (kao npr. $K_2S_2O_8$, kalijev persulfat) ili inicijatorom topljivim u ulju (kao npr. AIBN, 2,2 azobisisobitronitril). Emulzijska polimerizacija se može odvijati u prisutnosti stabilizatora koji mogu biti ionski, neionski ili zaštitni koloidi za disperziju hidrofobnog monomera u vodenoj otopini. Emulzije imaju širok raspon primjene za pripravu sintetičke gume, termoplastike, premaza, ljepila, veziva i reoloških modifikatora. Emulzijska polimerizacija je složen proces jer se nukleacija, rast i stabilizacija polimernih čestica kontrolira mehanizmom slobodnih radikala u kombinaciji s različitim koloidnim fenomenima [25]. Emulzijska polimerizacija daje povećanu molekulsku masu formiranog polimera (lateksa) smanjenjem brzine polymerizacije, smanjenjem koncentracije inicijatora ili sniženjem reakcijske temperature [5]. Tipični monomeri koji se koriste u emulzijskoj polymerizaciji uključuju butadien, stiren, akrilonitril, monomer akrilnog estera, monomer metakrilnog estera, vinil acetat i vinil klorid. Djelotvorni stabilizatori koji se koriste u emulzijskoj polymerizaciji kao što su emulgatori i zaštitni koloidi fizički ili kemijski se adsorbiraju na površinu čestica te tako sprječavaju koalescenciju čestica emulzije. U tim okolnostima, zadovoljavajuća koloidna stabilnost može se postići mehanizmom elektrostatske stabilizacije, mehanizmom steričke stabilizacije ili djelovanjem oba mehanizma. Ekološki prihvatljive čestice emulzije obuhvaćaju veliku populaciju polimernih čestica (veličine oko $0,05 - 0,15 \mu m$) dispergiranih u vodenoj fazi [26], [27].

Vrste emulzijskih polimerizacija uključuju:

- 1) Konvencionalnu emulzijsku polimerizaciju u kojoj je hidrofobni monomer emulgiran u vodi a polimerizacija je inicirana vodotopljivim inicijatorom.
- 2) Inverznu emulzijsku polimerizaciju u kojoj se upotrebljava organsko otapalo s niskom polarnosti (parafin ili ksilen) kao polimerizacijski medij za emulgiranje hidrofilnog monomera, a polimerizacija se inicira hidrofobnim inicijatorom.

Ova dva tipa polimerizacije poznata su kao ulje u vodu (o/w) i voda u ulju (w/o) emulzije.

- 3) Mini emulzijsku polimerizaciju koja uključuje monomerne kapljice u vodi s mnogo manjim kapljicama nego u konvencionalnoj emulzijskoj polimerizaciji.
- 4) Mikro emulzijsku polimerizaciju koja se odlikuje još manjim kapljicama monomera oko 10 – 100 nm

Mini emulzijska polimerizacija i mikro emulzijska polimerizacija imaju sasvim različite mehanizme nukleacije, rasta čestica i kinetike od konvencionalne i inverzne emulzijske polimerizacije [5].

2.3.3. Komponente emulzijske polimerizacije

Emulzijska polimerizacija je iznimno kompleksan proces, a na svojstva dobivenog proizvoda pripremljenog emulzijskom polimerizacijom utječu mehanizam i kinetika reakcije što uključuje proces rasta čestica emulzije, raspodjelu veličina čestica, molekulsku masu, raspodjelu molekulskih masa, brzinu polimerizacije tijekom procesa. Glavne komponente emulzijske polimerizacije uključuju monomer, disperzni medij, emulgator i inicijator topljiv u vodi [5].

2.3.3.1. Monomer

Za emulzijsku polimerizaciju potrebni su monomeri koji se mogu polimerizirati slobodnim radikalima. Općenito, ovom polimerizacijom sintetiziraju se polimeri vinilnih monomera kao što su akrilamid, akrilna kiselina, butadien, stiren, akrilonitril, akrilni ester i metakrilni ester, vinil acetat, vinil klorid i mnogi drugi derivati vinila. Ovisno o topljivosti monomera u vodenoj fazi, postoje tri kategorije tipičnih monomera emulzijske polimerizacije koji obuhvaćaju monomere visoke topljivosti kao što su akrilonitril, monomere medija topljivost kao metil metakrilat te monomere netopljive u vodenoj fazi kao što su butadien i stiren [28]. Zbog ekoloških regulativa potrebno je ukloniti ostatak monomera i hlapljivih organskih spojeva iz

dobivene emulzije te se stoga provodi postpolimerizacija i otplinjavanje. Postpolimerizacija se sastoji od dodatka inicijatora nakon procesa polimerizacije kako bi ostatni monomer do kraja polimerizirao, dok se proces otplinjavanja provodi parom ili inernim plinom u vakumu pri niskoj koncentraciji ostatnog monomera.

2.3.3.2. Voda kao disperzni medij

Voda se često koristi kao disperzni medij u emulzijskoj polimerizaciji jer je jeftina i ekološki prihvatljiva. Uloga vode u emulzijskoj polimerizaciji je snižavanje viskoznosti gotove emulzije, prijenos topline koja se razvija tijekom polimerizacije u micelama, a osim toga ima važnu ulogu i u mehanizmu emulzijske polimerizacije. U vodenoj fazi dolazi do razgradnje inicijatora i nastajanja oligomera koji zatim difundiraju u micle. Kroz vodenu fazu odvija se i proces prijelaza monomera iz monomernih čestica u micle u kojim se odvija polimerizacija. Voda je važna i za ulogu emulgatora obzirom da kroz vodenu fazu dolazi do izmjene emulgatora između faza. Uobičajeni odnos vode i monomera je u rasponu od 70/30 do 40/60 [5].

2.3.3.3. Inicijator

Emulzijska polimerizacija odvija se gotovo u potpunosti radikalskim mehanizmom. Funkcija inicijatora je generiranje slobodnih radikala. Slobodni radikali se obično mogu proizvesti na dva glavna načina, toplinskim raspadom ili redoks reakcijom. Osim toga, inicijatori mogu biti topljivi u vodi ili topljivi u monomeru. Najčešće korišteni vodotopljivi inicijatori su persulfati kao kalij-, natrij- i amonij-persulfat. Persulfatni ion se raspada toplinskom razgradnjom u vodenoj fazi da se dobiju dva sulfatna anion radikala koji mogu inicirati polimerizaciju. Vodikov peroksid i drugi peroksidi su inicijatori koji se raspadaju toplinskom razgradnjom ali su topljivi i u vodenoj i monomernoj fazi. Pored peroksida, postoje još u monomeru topljivi spojevi kao što su benzoil peroksid i azobisisobutironitril (AIBN). Drugi način inicijacije koristi redoks inicijator (kao što je persulfat-bisulfitni sustav) koji proizvodi slobodne radikale kroz oksidacijsko-redukcijsku reakciju pri relativno niskim temperaturama [29].

Vrsta inicijatora utječe na brzinu polimerizacije i molekulsku masu polimera te na polimernu strukturu i stoga na svojstva polimera u cijelosti. O prirodi krajnjih skupina inicijatora često ovisi i stabilnost polimera. Direktna rezultat reaktivnosti primarnih radikala prema monomerima te izbor inicijatora u kopolimerizaciji određuje ne samo prirodu krajnjih skupina već i vrstu monomera koji će najvjerojatnije biti u položaju do inicijatora na kraju lanca. Glavne vrste slobodnih radikala proizvedene toplinskom razgradnjom ili redoks reakcijom su:

a) Persulfati



b) Hidrogen peroksid



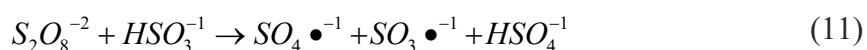
c) Organski peroksidi



d) Azo spojevi



e) Persulfati-bisulfiti



Najčešće korišteni inicijatori u laboratorijskim i industrijskim procesima emulzijske polimerizacije su vodotopljivi inicijatori poput kalijevih, natrijevih i amonijevih persulfata. Toplinskom razgradnjom persulfatnih inicijatora nastaju sulfatni radikalski anioni, što pridonosi negativnom naboju čestica emulzije. Iznad pH=6 i temperature 50 °C persulfati disociraju preko O-O veze, pri čemu nastaju dva radikala. Molekule vode imaju značajnu ulogu u disocijaciji pri čemu nastaje HSO_4^- koja snižava pH. Stoga je za kontrolu pH i učinkovitost inicijatora nužna upotreba puferske otopine [29]. Slobodni radikali potrebni za iniciranje emulzijske polimerizacije također mogu biti proizvedeni ultrazvukom ili zračenjem.

2.3.3.4. Emulgator

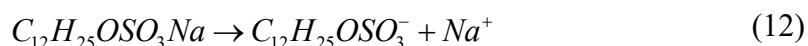
Emulgatori obavljaju važne funkcije u emulzijskim polimerizacijama. Molekule emulgatora sastoje se od hidrofobnog i hidrofilnog dijela molekule. Imaju nekoliko uloga:

- (I) Smanjenje međupovršinske napetosti između monomerne faze i vodene faze tako da se monomer dispergira (ili emulgira) u vodenoj fazi.
- (II) Stvaranje micela, ako se emulgator koristi iznad kritične micelarne koncentracije (CMC) onda se tvore micle.
- (III) Stabiliziranje monomernih kapljica u emulziji.
- (IV) Služe za otapanje monomera unutar micle emulgatora.

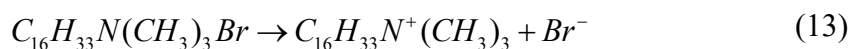
- (V) Stabiliziranje rastućih čestica emulzije.
- (VI) Stabiliziranje čestica konačne emulzije.
- (VII) Služi kao mjesto nukleacije čestica.
- (VIII) Djeluje kao sredstvo za prijenos lanca.

Prema prirodi hidrofilnog dijela emulgatori se razvrstavaju na sljedeće skupine:

- Anionski emulgatori koji imaju hidrofilnu grupu s negativnim nabojem kao što su sulfonatne ili sulfatne skupine. Anionski emulgatori su soli alkilnih sulfata kao natrijev dodecil sulfat (SDS), natrijev dodecil benzen sulfonat (SDBS), a mogu biti i vodotopljive soli akrilne ili metakrilne kiseline. SDS je najčešće korišteni anionski emulgator koji u vodi disocira:



- Kationske emulgatore koji imaju pozitivan naboj na hidrofilnom dijelu. Primjeri su dodecil trimetilamonijev bromid $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ i heksadecil trimetilamonij bromid $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, koji disociraju u vodi prema:



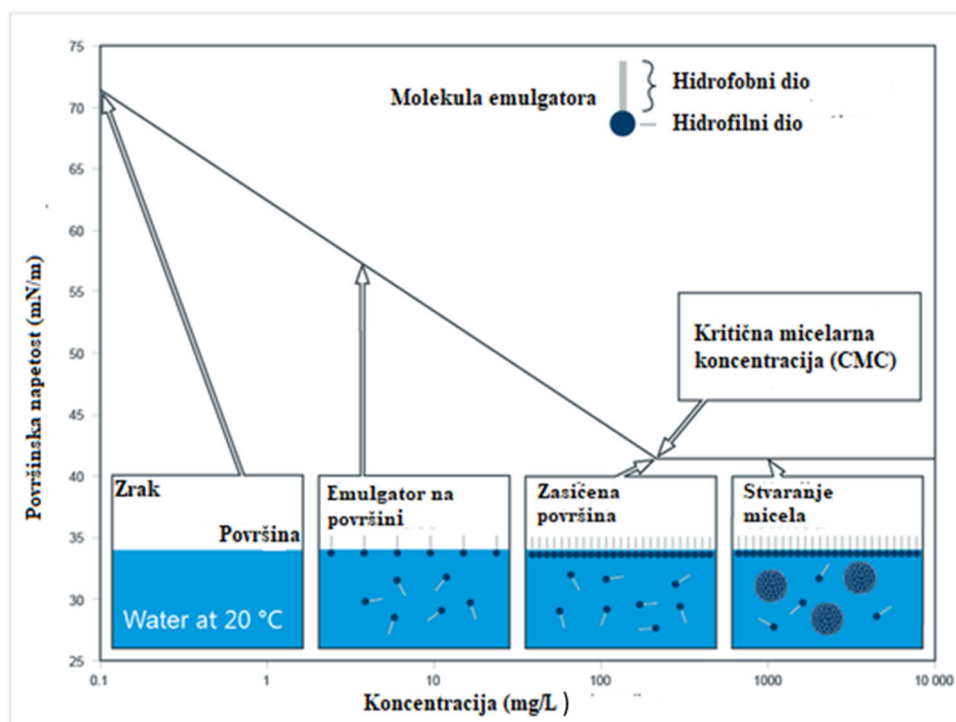
S pozitivnim nabojem na dušiku.

- Neionske emulgatore, kod kojih hidrofilna funkcija ovisi o pH, to su najčešće niskomolekulski kopolimeri etilen-oksida i propilen-oksida, poli(vinil-alkohol), celuloza, škrob [30].

Općenito, anionski emulgatori najčešće se koriste u emulzijskim polimerizacijama. Oni služe kao snažni generatori čestica i stabiliziraju čestice emulzije mehanizmom elektrostatskog odbijanja. No, emulzije stabilizirane ovom vrstom emulgatora često postaju nestabilne nakon dodavanja elektrolita. Nadalje, ovi emulgatori imaju ograničenu stabilizacijsku učinkovitost pri visokoj koncentraciji dispergirane faze (npr. > 40 %). Kako bi se prevladali ovi problemi, neionski emulgatori mogu se koristiti za nukleaciju i stabilizaciju čestica tijekom emulzijske polimerizacije. U tom slučaju, prisutan je sterički mehanizam stabilizacije koji štiti čestice od koalescencije. Osim toga, upotreba neionskih emulgatora poboljšava stabilnost dobivene emulzije na djelovanje elektrolita, vode i visokih brzina smicanja. Stoga se koriste (osobito u

industriji) smjese anionskih i neionskih emulgatora kako bi se postigla kontrola veličine čestica i stabilnost emulzija [31].

Karakteristično svojstvo emulgatora je spontano agregiranje u vodi i formiranje micela. Pri relativno malim koncentracijama emulgatora, molekule emulgatora se otapaju u vodenoj fazi i adsorbiraju se na površinu voda–zrak (slika 2) npr. ugljikovodični lanci SDS-a, nakon otapanja u vodi, adsorbiraju se na površinu voda-zrak. Ugljikovodični lanci su orijentirani prema plinovitoj fazi. Kako se koncentracija emulgatora povećava, molekule emulgatora adsorbirane na površini voda-zrak postaju sve gušće, te se površinska napetost smanjuje. Nakon dostizanja kritične micelarne koncentracije (CMC) površina voda-zrak postaje zasićena adsorbiranim molekulama emulgatora što odgovara minimalnoj vrijednosti površinske napetosti. Iznad kritične micelarne koncentracije formiraju se micelle. Micelle su sferični oblici, koji sadrže 30 – 100 molekula emulgatora, promjera 3 – 6 nm u kojima hidrofobni dijelovi molekula emulgatora okrenuti prema unutrašnjosti micelle [30]. Nakon dostizanja CMC, koja je za SDS u vodi 8,3 mM, površinska napetost ostaje konstantna (slika 2).



Slika 2. Površinska napetost otopine emulgatora s povećanjem koncentracije, formiranje micela [32].

Odabir emulgatora temelji se na konceptu hidrofilno-liofilne ravnoteže (HLB) prema kojem je svakom emulgatoru dodijeljen bezdimenzijski broj od 0 – 20. Ako se HLB vrijednost emulgatora nalazi između brojeva 0 i 9 onda je to hidrofobni emulgator topljiv u hidrofobnoj nepolarnoj fazi (ulju), a ako je broj između 11 i 20 tada je hidrofilni emulgator topljiv u vodi. Čestice emulzije su negativno nabijene zbog fragmenata persulfatnih inicijatora te se stoga u emulzijskim polimerizacijama najčešće upotrebljavaju anionski i neionski emulgatori koji u usporedbi s ostalima imaju bolju kompatibilnost s česticama emulzije. Tablica 2 predstavlja opći vodič za odabir emulgatora s obzirom na odgovarajuću primjenu.

Tablica 2. Rasponi HLB vrijednosti i odgovarajuća područja primjene

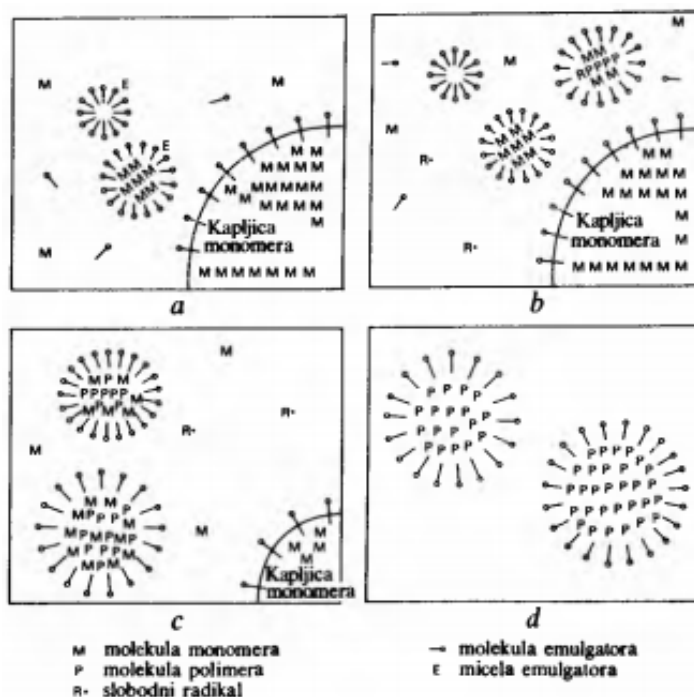
HLB vrijednost	Područje primjene
3-6	Emulzije voda u ulje (w/o)
7-9	Sredstva za kvašenje
8-18+	Emulzije ulje u vodu (o/w)
3-15	Deterdženti
15-18	Otapanje

Emulgatori mogu imati i nepovoljne učinke zbog mogućnosti desorpcije emulgatora s površine čestica emulzije što dovodi do narušavanja svojstava pri visokom smičnom naprezanju, smanjenje afiniteta prema vodi, adhezije i sjaja filma. Količina emulgatora koja se obično koristi u odnosu na monomer je od 1 do 6 %. Veće koncentracije od navedenih se koriste kada se upotrebljava neionski emulgator, a niže koncentracije kada se upotrebljava ionski emulgator [29].

2.3.4. Mehanizam emulzijske polimerizacije

Tijekom emulzijske polimerizacije u vodi netopljiv monomer je dispergirani u vrlo sitne čestice (kapljice) koloidnih dimenzija (0,05 – 0,15 μm) [22]. Reakcije emulzijske polimerizacije provode se unutar čestica koje nastaju udruživanjem molekula emulgatora (micela). Naime, u razrijeđenoj vodenoj otopini molekule emulgatora stvaraju agregate nazvane micelama, koje sadrže oko 30 – 100 molekula emulgatora i približno su sferičnog oblika, a hidrofobni dio svake molekule emulgatora orijentiran je prema središtu micela. Dodavanjem u vodi netopljivog monomera kao što je stiren, vinil-klorid, butadien i drugi, uz miješanje, stvara se

emulzija monomera u vodi. Monomer je dispergiran u obliku kapljica stabiliziranih molekulama emulgatora. Mala količina monomera (obično oko 1 %) otapa se u micelama emulgatora koje tada nabubre na približno dvostruki volumen. Prema tome, prije polimerizacije emulzija sadrži slobodne micle emulgatora, nabubrene micle emulgatora s otopljenim molekulama monomera, kapljice monomera stabilizirane molekulama emulgatora te neznatne količine slobodnih molekula monomera i emulgatora (slika 3).

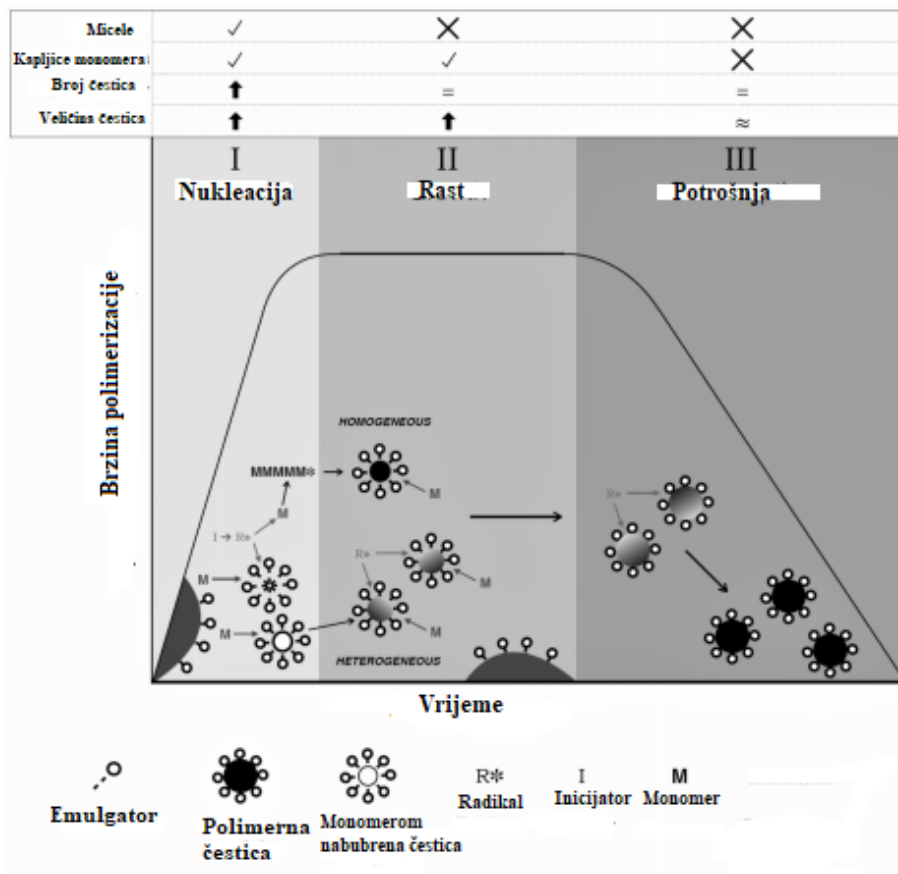


Slika 3. Mehанизam polimerizacije u emulziji, a) stanje prije iniciranja, b) početni stadij polimerizacije ubrzo nakon iniciranja, c) uznapredovala polimerizacija: potrošene sve slobodne micle emulgatora, kapljice monomera se smanjuju, d) stanje nakon provedene polimerizacije [22].

Polimerizacija započinje dodatkom inicijatora topljivog u vodi. Nastali slobodni radikali difundiraju u micle i reagiraju s molekulama monomera. Unutar micela stvaraju se i rastu polimerni lanci, pa se micle neprekidno povećavaju i adsorbiraju nove molekule emulgatora iz otopine i iz slobodnih micela (slika 3b). Monomer, koji se unutar micela troši polimerizacijom, nadoknađuje se difuzijom iz kapljica monomera. Nakon što je 10 –20 % početne količine monomera polimeriziralo, u emulziji više nema slobodnih molekula emulgatora ni slobodnih micela. Sav je emulgator sadržan u međusloju između vode i monomera, odnosno polimera (slika 3c). Stvorene čestice rastućeg polimera u stabilnoj su emulziji jer molekule emulgatora iz prvobitnih micela ostaju adsorbirane na polimeru. Pri

konverziji od 60 – 70 % iz emulzije se potroše i sitne kapljice monomera, te se brzina polimerizacije smanjuje i nastaje stabilna koloidna emulzija polimera u vodi (slika 3d), obično nazvana polimernim lateksom [22]. Tipična emulzijska polimerizacija može se podijeliti na tri intervala, interval I, II, III (slika 4) [25].

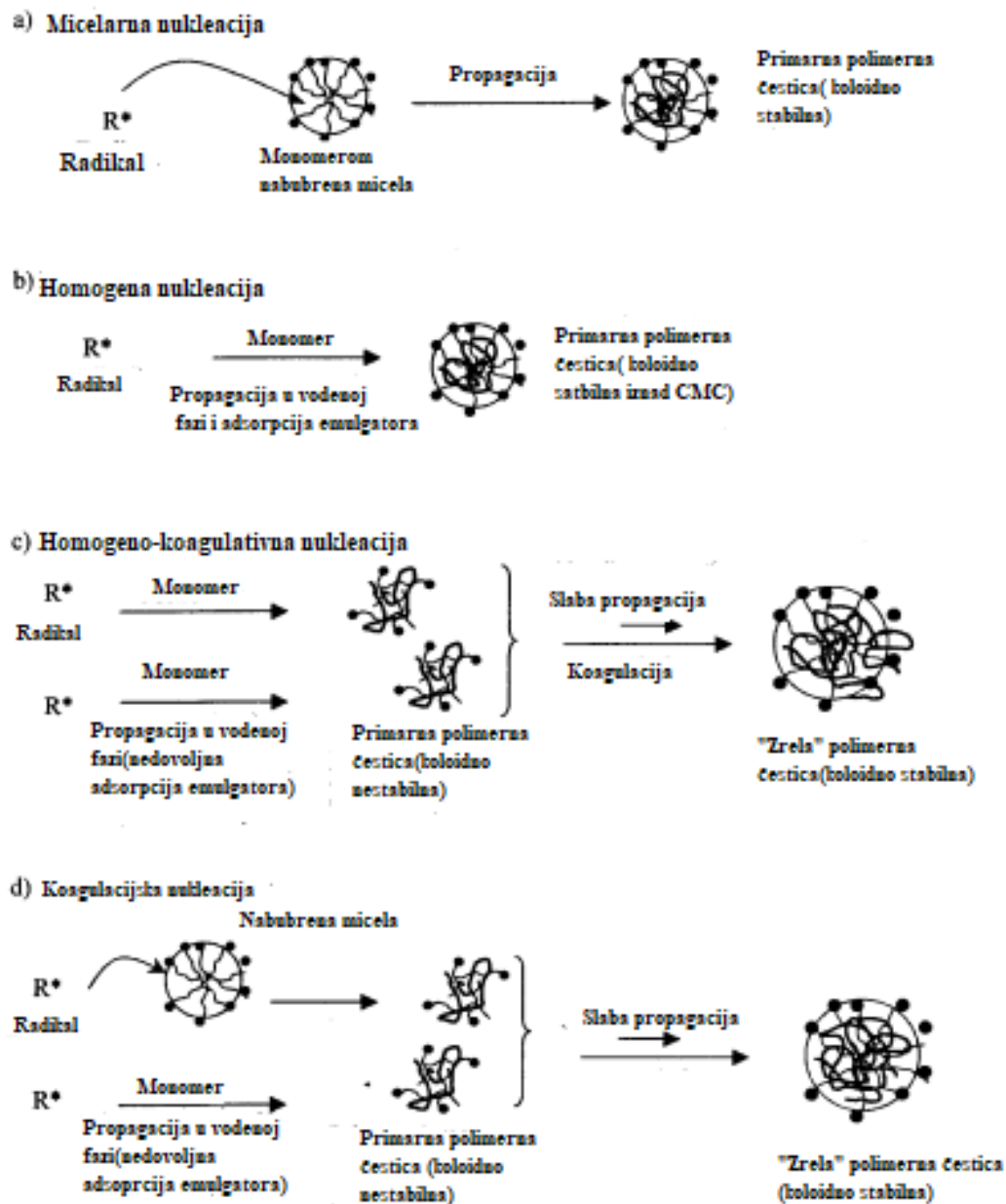
Interval I obuhvaća nukleaciju polimernih čestica i dolazi do povećanja broja čestica (prema tome i brzine polimerizacije) tijekom vremena. Do kraja tog intervala u kojem dolazi do 5 – 15 mas. % konverzije monomera, micelle nabubrene monomerom više nisu prisutne, te broj čestica i brzina polimerizacije postaju konstantni. Tijekom *intervala II*, postiže se termodinamička ravnoteža i koncentracija monomera u polimernim česticama održava se konstantnom pomoću kontinuiranog prijenos monomera iz monomernih kapljica na čestice. Dakle, brzina polimerizacije ostaje konstantna (ne dolazi do nukleacije novih čestica), dok se veličina čestica polimera povećava, a monomerne kapljice se smanjuju. Kraj *intervala II* događa se nestankom monomernih kapljica. *Interval III* počinje između 40 – 80 mas.% konverzije monomera, s brojem polimernih čestica koje ostaju konstantne kao i u II intervalu. Monomer iz vodene faze postupno difundira u polimerne čestice da nadoknadi izreagirani monomer. Međutim, budući da vodena faza više nije zasićena monomerom, koncentracija se monomera u vodenoj fazi postupno smanjuje, a posljedično, i odgovarajući volumni udio monomera u polimernim česticama. To znači da se u *intervalu III* postupno smanjuje brzina polimerizacije dok se ne postigne potpuna konverzija [23]. U emulzijama čestice su tipično promjera 50 – 300 nm, viskoznost u rasponu od 30 – 1000 mPas, a sadržaj krute tvari od 30 do 70 mas.% [33].



Slika 4. Ovisnost brzine polimerizacije tijekom tri vremenska intervala [33].

2.3.4.1. Mehanizmi nukleacije

Smatra se da se stvaranje čestica događa sljedećim mehanizmima: micelarna nukleacija, homogena nukleacija, homogeno-koagulativna nukleacija i koagulacijska nukleacija [34]. Shema ovih mehanizama prikazana je na slici 5.



Slika 5. Nukleacijski mehanizmi a) micelarna, b) homogena, c) homogena-koagulativna, d) koagulacijska nukleacija [35].

Mehanizam *micelarne nukleacije* uključuje difuziju radikala iz vodene faze u unutarnji dio micela koje su nabubrene monomerom, nakon čega polimerizacijom nastaju čestice emulzije. Vjerojatnost difuzije radikala je velika, jer je površina micela razmjerno velika. Međutim potrebno je prijeći barijeru istoimenih naboja. Ukoliko je emulgator neutralna tvar, difuzija radikala prema unutrašnjosti micle razmjerno je brz proces.

Mehanizam *homogene nukleacije* uzrokovan je reakcijom primarnog radikala i monomera u vodenoj fazi. Iako je voda razmjerno siromašna monomerom, do reakcije ipak dolazi. Nastali oligomerni radikali s jednom ili dvije monomerne jedinice dovoljno su hidrofobni da mogu ući u micela te pokrenuti rast polimernog lanca unutar nje.

Mehanizam *homogeno-koagulativne* nukleacije uključuje koagulaciju takozvanih primarnih ili prekursorskih čestica nastalih homogenom nukleacijom.

Mehanizam *koagulacijske* nukleacije uključuje koagulaciju primarnih čestica nastalih i micelarnom i homogenom nukleacijom. Uloga micela u homogenom i homogeno-koagulacijskom mehanizmu je samo da osigura potreban emulgator za stabilizaciju polimera. Nasuprot tome, u micelarnom i koagulacijskom mehanizmu, osim ove funkcije, micelle predstavljaju i mjesta nukleacije.

Emulzije se upotrebljavaju u industriji boja i lakova, ljepila, impregnaciju papira, za obradbu kože, tekstila i sl. Za razliku od polimerizacije u otopini, viskoznost emulzije neovisna je o molekulskoj masi polimera. Tako se mogu postići velike koncentracije polimera uz malu viskoznost, što olakšava miješanje, prijenos topline i transport materijala kroz pumpe i cijevovode. Kako se emulzijska polimerizacija provodi u vodi, uklonjeni su problemi regeneracije i rukovanja otapalima, a smanjena je i opasnost od požara. Međutim, izbor monomera koji polimeriziraju u emulziji ograničen je time što monomer ne smije biti topljiv u vodi. Osim toga, polimer nikada nije tako čist kao prilikom polimerizacije u masi i u suspenziji [22].

2.3.5. Procesi emulzijske polimerizacije

Procesi emulzijske polimerizacije odvijaju se u tri tipa reaktora, šaržnom, polušaržnom i kontinuiranom. Svaki proces ima svoje prednosti i nedostatke. Šaržna emulzijska polimerizacija općenito se koristi u laboratoriju za proučavanje reakcijskih mehanizama, kinetičkih podataka te za razvoj novih proizvoda. Prilikom emulzijske polimerizacije često se pojavljuje ozbiljan problem u kontroli temperature reakcije jer je polimerizacija slobodnih radikala vrlo egzotermna i prijenos topline prilično je ograničen zbog vrlo malog omjera površine prema volumenu šaržnih reaktora [36]. Većina komercijalnih proizvoda od emulzija proizvedeni su polušaržnim ili kontinuiranim reakcijskim procesom. Polušaržni proces je najčešći način emulzijske polimerizacije, a uključuje dodatak monomera ili bilo koje reakcijske komponente u koracima što omogućava bolju kontrolu procesa poput brzine polimerizacije,

odvođenja topline, broja čestica, koloidne stabilnosti, sastava kopolimera i morfologije čestica. Najvažnija značajka polušaržnog procesa emulzijske polimerizacije je kontrolirani dodatak monomera čime se kontrolira smjer i brzina reakcije, stvaranje topline te svojstva i morfologija nastalih polimernih čestica. Razvijeni su različiti načini dodatka monomera u reakcijsku smjesu, a oni se mogu podijeliti u dvije grupe, dodatak čistog monomera i dodatak monomerne emulzije (predemulzija). U polušaržnom procesu prilikom dodatka čistog monomera, voda, emulgator, inicijator i dio monomera stavljeni su u reaktor na početku, a preostali monomer kontinuirano se dovodi u reakcijsku smjesu. U drugom procesu tekući monomer se prethodno miješa s emulgatorom pri čemu nastaje predemulzija. Dio predemulzije i inicijator stavljaju se u reaktor na početku, a preostala monomerna emulzija unosi se kontinuirano tijekom polimerizacije [37].

Prema znanstveniku Nomuri [38] najveći problem u polušaržnoj emulzijskoj polimerizaciji je slaba mogućnost kontrole nastanka sekundarnih čestica. Emulgator se mora pažljivo dodavati tijekom polimerizacije. Premalo dodanog emulgatora dovodi do nestabilnosti emulzije i u konačnici i do koalescencije čestica, dok dodatak prevelike količine emulgatora vodi do nastanka sekundarnih čestica.

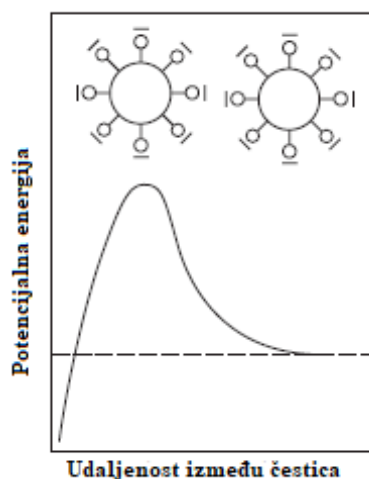
U kontinuiranom procesu se sve komponente neprekidno dodaju u reaktor, a emulzija se simultano ispušta istom brzinom. Prednosti kontinuiranog procesa su velika brzina proizvodnje, stalno otklanjanje topline, jednolika kinetika reakcije polimerizacije. Različiti koraci ili poredak dodavanja komponenata utječu na nukleaciju čestica i rast tijekom procesa polimerizacije.

2.3.6. Interakcije između čestica

Produkt dobiven procesom emulzijske polimerizacije je koloidna disperzija hidrofobnog polimera dispergiranog u kontinuiranoj vodenoj fazi. Koloidni sustav je termodinamički nestabilan zbog nekompatibilnosti polimera i vode. U većini emulzijskih proizvoda dolazi do koalescencije polimernih čestica. Prilikom samog procesa emulzijske polimerizacije može doći do gubitka stabilnosti i flokulacije nabubrenog monomera. Tijekom emulzijske polimerizacije količina emulgatora drži se na minimumu kako bi se proizveo materijal s odličnom otpornošću na vodu i adhezijskim svojstvima. Međutim, polimerne čestice koje su neadekvatno stabilizirane mogu izgubiti svoju koloidnu stabilnost prilikom upotrebe [39].

Elektrostatske interakcije

Dobra koloidna stabilnost može se postići adsorpcijom emulgatora na rastuću polimernu česticu tijekom polimerizacije. Interakcije između dvije negativno nabijene čestice zbog adsorpcije emulgatora prikazane su na slici 6. Ukupni potencijal tijekom interakcija je rezultat van der Waalsovih privlačnih sila i elektrostatskog odbijanja između čestica. Sile koje utječu na koalescenciju su van der Waalsove sile privlačenja. Kada je ukupni potencijal interakcija jednak 0 tada nema značajnih interakcija zbog udaljenosti čestica što je prikazano na slici 6. Kako se udaljenost čestica smanjuje, privlačne van der Waalsove sile nastoje spojiti čestice. Daljnjim smanjenjem udaljenosti između čestica, čestice počinju osjećati sile elektrostatskog odbijanja. Maksimum na krivulji predstavlja aktivacijsku energiju koja se mora preći kako bi se dogodila koalescencija.



Slika 6. Ovisnost potencijalne energije o udaljenosti između dviju čestica [39].

Steričke interakcije

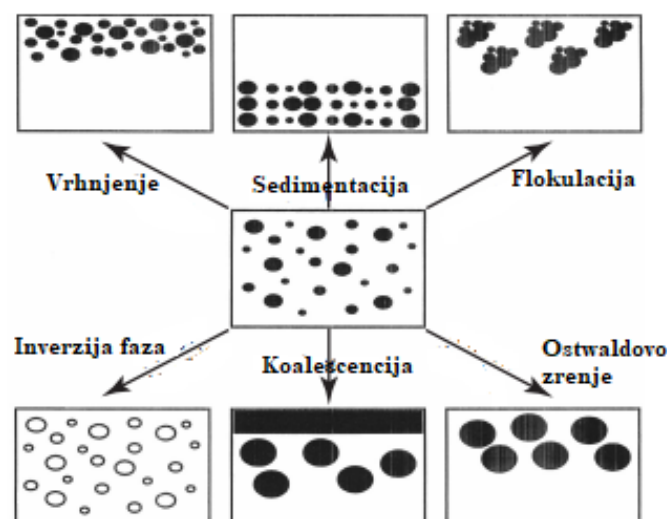
Čestice emulzije mogu biti stabilizirane adsorpcijom hidrofilnih polimernih lanaca na površini čestica. Fizički adsorbirani ili kemijski vezani polimerni lanci koji okružuju koloidne čestice i šire se u kontinuiranu vodenu fazu služe kao sterička barijera protiv bliskog kontakta između čestica. Na taj način se može spriječiti koalescencija čestica u emulziji mehanizmom steričke stabilizacije. Tipični neionski emulgatori i površinski aktivni, neionski blok kopolimeri su prilično učinkoviti za steričku stabilizaciju koloidnih disperzija.

Kada su čestice razdvojene ne postoji preklapanje adsorbiranih polimernih slojeva. U tom slučaju, adsorbirani polimerni lanac ima maksimalni broj konformacija u blizini površine čestica i stoga je odgovarajuća entropija relativno velika. Pod tim okolnostima nema značajnih

interakcija između čestica. Međutim, zbližavanjem čestica, entropija se smanjuje zbog preklapanja adsorbiranih polimernih slojeva. Kao rezultat toga, promjena entropije je negativna i tada se javljaju steričke odbojne sile kako bi udaljile čestice [40].

2.3.7. Stabilnost emulzija

Pojam "stabilnost emulzije" odnosi se na sposobnost emulzije da zadrži svoja svojstva nepromijenjena tijekom određenog vremenskog razdoblja [41]. Međutim, kako su emulzije termodinamički nestabilne, doći će do promjena svojstava emulzije tijekom vremena. Postoje mnoge pojave koje mogu promijeniti svojstva emulzije: koalescencija, flokulacija, vrhnjenje, Ostwaldovo dozrijevanje, itd. (slika 7). Dvije ili više tih pojava nestabilnosti može se pojaviti u isto vrijeme. Stoga je važno razumjeti uzrok(e) nestabilnosti da bi se odabrale prikladne komponente i ponovno uspostavila stabilnost emulzije.



Slika 7. Mehanizmi destabilizacije emulzija [42].

Vrhnjenje i sedimentacija

Ovaj proces proizlazi iz vanjskih sila koje su obično gravitacijske ili centrifugalne. Kada takve sile prelaze toplinsko gibanje kapljica (engl. *Brownian motion*), povećava se gradijent koncentracije u sustavu, u kojem se kapljice pomiču prema vrhu (ako je njihova gustoća niža od gustoće medija) ili prema dnu (ako je njihova gustoća veća od gustoće medija) spremnika. U ograničenim slučajevima, kapljice mogu formirati blisko (slučajno ili uređeno) polje na vrhu ili dnu sustava s ostatkom volumena kojeg zauzima kontinuirana tekuća faza.

Flokulacija

Taj se proces odnosi na agregaciju kapljica u veće jedinice. To je rezultat van der Waalsovih privlačnih sila između kapljica. Flokulacija se događa kada odbijanje kapljica nije dovoljno da suzbije van der Waalsove privlačne sile. Flokulacija može biti "jaka" ili "slaba", ovisno o jačini privlačnih sila.

Ostwaldovo zrenje

Tekućine koje su nemješljive često imaju međusobne topljivosti koje nisu zanemarive. U emulzijama, koje su obično polidisperzne, manje kapljice imaju veću topljivost u usporedbi s većim. S vremenom, manje kapljice nestaju i njihove molekule difundiraju do većih kapljica i talože se na njima, te se tako raspodjela veličina čestica pomiče na veće vrijednosti.

Koalescencija (srastanje)

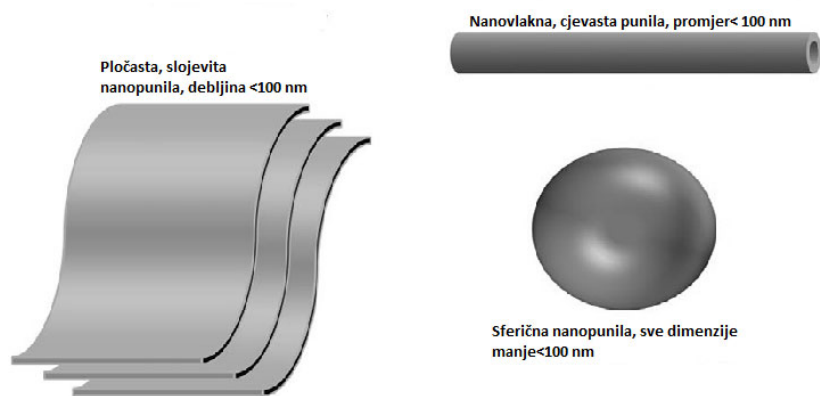
Proces ujedinjavanja kapljica kako bi se postigla površina manja od dvije matične kapljice zajedno. Konačni rezultat koalescencije je razdvajanje faza, a uzrok tendencija kapljica da smanje površinu i povećaju volumen. Emulzija u kojoj dolazi do koalescencije je nepovratno uništena i ne može se redispergirati.

Inverzija faza

Inverzija faza se odnosi na proces u kojem će doći do razmjene između disperzne faze i medija. Na primjer, emulzija o/w može s vremenom ili promjenom uvjeta postati w/o emulzija [41].

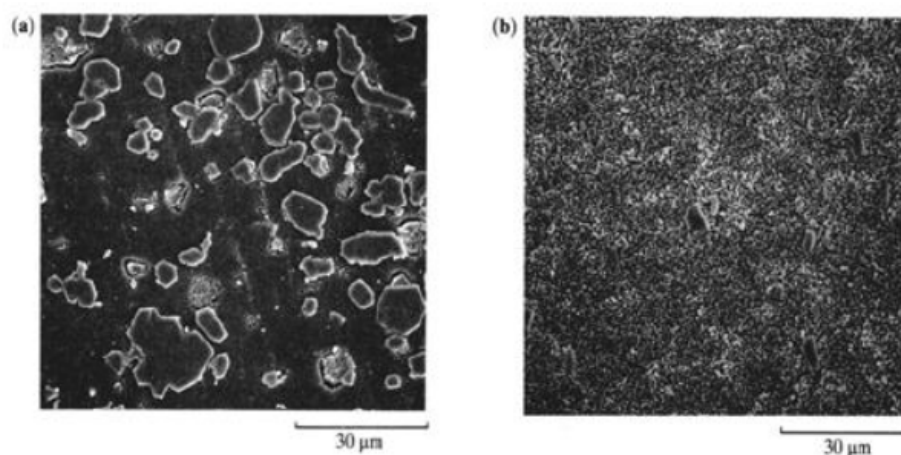
2.4. Nanokompozitni materijali

Polimerni materijali koji sadrže punila nazivaju se polimerni kompoziti i definiraju se kao višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta odnosno punilo diskontinuirana faza sustava (slika 8). Osnovni cilj dodatka punila polimernim materijalima bio je sniženje cijene materijala i gotovog proizvoda, a kasnije se spoznalo da se dodatkom punila mogu poboljšati svojstva polimernog materijala. Dodatkom mikropunila narušavaju se mehanička svojstva, prozirnost polimera te dolazi do porast gustoće i krutosti. Stoga je u primjeni i razvoju polimernih kompozita s mikropunilima dosegnut maksimum, a istraživanja su usmjerena u područje nanokompozita. Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadrže punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Najčešće korištena punila u polimernim nanokompozitima su pločasta ili slojevita, nanovlakna ili ugljikove nanocijevi i sferična ili istoosna punila. Najčešće korištena istoosna nanopunila su iz skupine metalnih oksida (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 i dr.) ili metala (Ag, Au) [6].



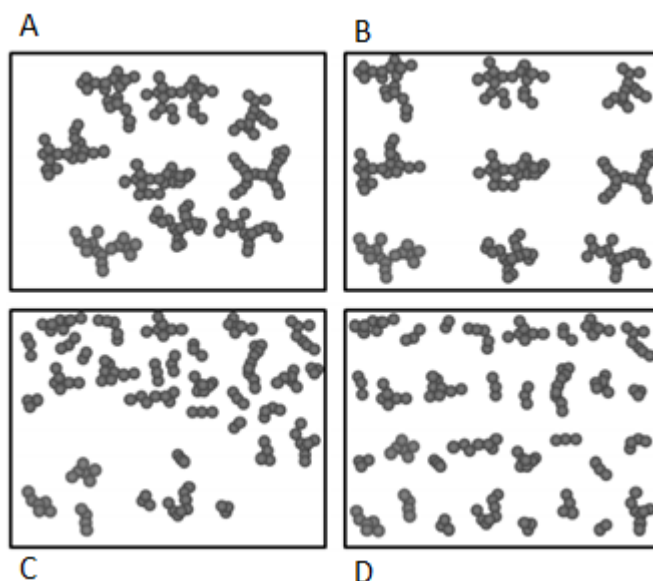
Slika 8. Vrste nanopunila.

Polimerni nanokompoziti mogu pokazati bolja svojstva u odnosu na čiste polimere, kao što su veća čvrstoća, veći modul, dobra dimenzijska i kemijska stabilnost i sl. Znatne razlike u svojstvima između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju (slika 9).



Slika 9. Primjer razlike u morfologiji između makrokompozita (a) i nanokompozita (b) [43].

Primarni cilj kod pripreve nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila u polimeru. Pojam dispergiranost punila opisuje razinu aglomeriranosti punila, a raspodjela punila homogenost punila u polimeru (slika 10).

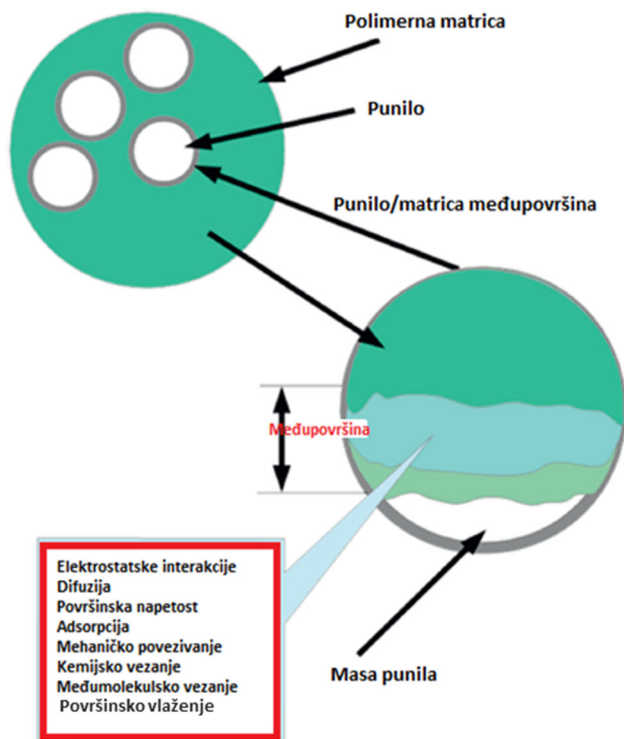


Slika 10. Moguće morfologije nanokompozita: a) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, c) slaba raspodjela ali dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila [44].

2.4.1. Svojstva međufaze

Mehanička, toplinska i električna svojstva polimernog nanokompozita ovise o interakcijama između nanopunila i polimera. Na primjer, čvrstoća i modul elastičnosti znatno ovise o sposobnosti prijenosa naprezanja između polimera i punila, odnosno o međupovršinskoj adheziji. Kada se punilo inkorporira u polimernu matricu, površina punila stvara „interakcijsku zonu“ što dovodi do nekoliko učinaka poput promjena u svojstvima kompozita, promjena u morfologiji, promjena u raspodjeli naboja [45].

Nanopunila posjeduju visok omjer površine prema volumenu u usporedbi s mikropunilima. To znači da za isti volumni udio punila, nanokompozit ima veće međufazno područje u usporedbi s kompozitima s mikropunilima. Veće međufazno područje podrazumijeva i veliku interakcijsku zonu, a time i promjene u svojstvima polimera i velike promjene u morfologiji. Fenomeni interakcija između punila i polimera uključuju nekoliko interakcijskih mehanizama koji su prikazani na slici 11.



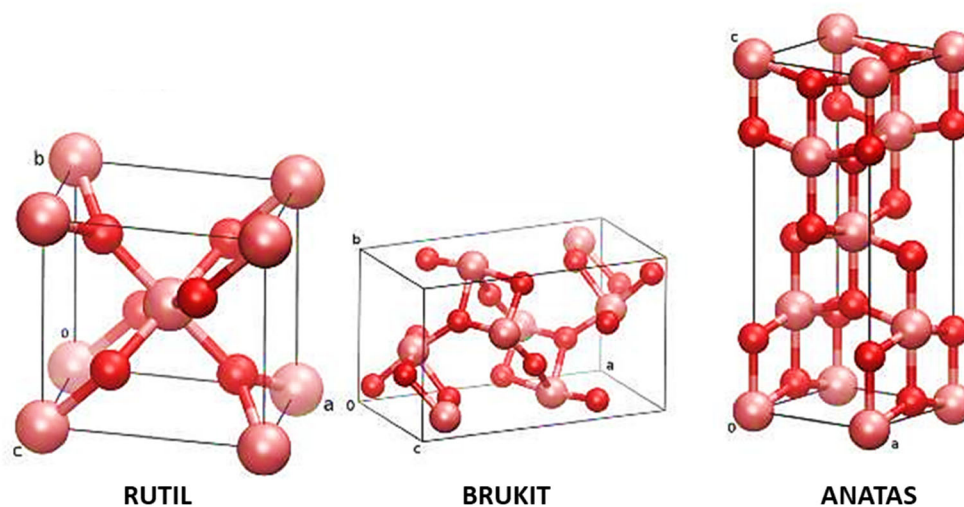
Slika 11. Interakcijski mehanizmi na međupovršini punilo-polimerna matrica [45].

Ovi mehanizmi interakcije ovise o vrsti, veličini, obliku punila i polimeru koji se koriste. Vlaženje određuje afinitet dviju faza u kontaktu, odnosno predstavlja sposobnost polimera da prekrije površinu punila i eliminira prisutnost zraka. Mehaničko vezanje ovisi o hrapavosti površine i uvelike pridonosi čvrstoći polimera. Elektrostatske interakcije djeluju između skupina (molekula) koje imaju trajan električni naboj, npr. dipola ili iona. One mogu biti privlačne ili odbojne, kada naboji imaju isti predznak, interakcije su odbojne, ali kada imaju različite predznake one su privlačne [46]. Neki polimeri uspostavljaju kovalentne veze s punilom, s druge strane neki polimeri mogu difundirati na površinu punila. Priroda interakcija može upućivati na jaku ili slabu adheziju između punila i polimera [45].

Organsko-anorganski nanonkompoziti nazivaju se još i hibridima. Tijekom proteklih desetljeća znanost o polimerima snažno ulazi u područje organsko-anorganskih hibrida, s ciljem kombiniranja svojstava polimera s anorganskom komponentom. Anorganski materijali pokazuju superiorna toplinska i mehanička svojstva kao i optička, električna, katalitička i magnetska svojstva, osobito kad je anorganski materijal u nano dimenzijama [47].

2.5. Svojstva TiO₂

TiO₂ je netoksičan materijal, kemijski stabilan, biokompatibilan i snažno oksidirajuće sredstvo. To je jeftin materijal s visokom dielektričnom konstantom te ima nisku cijenu proizvodnje. Kristal TiO₂ u prirodi se nalazi u tri polimorfne modifikacije tj. brukit, anatas, rutil [48]. Rutil je među njima termodinamički najstabilnija faza. Anatas i brukit su metastabilne faze koje se pretvaraju u rutilnu fazu u temperaturnom rasponu 973 K – 1173 K, ovisno o veličini, uvjetima okoline i prisutnim nečistoćama. Anatas i rutil imaju tetragonske kristalne strukture i sadrže 6 atoma u jediničnoj ćeliji ali pripadaju različitim prostornim skupinama. Za anataznu fazu, distorzija TiO₆ oktaedra je nešto veća od rutilne faze. U rutilnoj strukturi svaki oktaedar je u kontaktu s 10 susjednih oktaedara, dok je u anataznoj strukturi svaki oktaedar u kontaktu s osam susjednih (četiri dijele rub i četiri dijele ugao). Te razlike u strukturama rešetke čine dva oblika TiO₂ različitih gustoća i elektronskih vrpca. Brukit ima ortorompski kristalni sustav. Njegova jedinična ćelija je sastavljena od 8 jedinica formule TiO₂ i formirana je oktaedrima koji dijele rubove TiO₆. Međutim, ovo je nestabilna faza i stoga nije od nekog znanstvenog interesa [49]. Kristalne strukture TiO₂ u različitim polimorfnim modifikacijama prikazane su na slici 12.



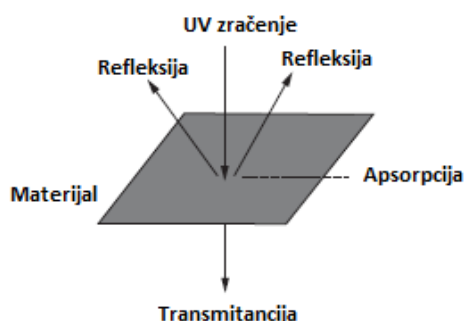
Slika 12. Kristalna struktura rutilne, anatazne i brukit faze TiO₂ [50].

TiO₂ ima različita svojstva koja ga čine potencijalnim kandidatom za različite upotrebe:

- ❖ kemijska: kemijska stabilnost, otpornost na koroziju/fotokoroziju, fotokatalitički potencijal
- ❖ električna: visoka dielektrična konstanta ($\epsilon_r \approx 60 - 100$), električna vodljivost
- ❖ optička: UV-aktivan, veliku širinu zabranjene zone, visok indeks loma
- ❖ biološka: netoksičnost, biokompatibilnost
- ❖ ekonomičan: niski troškovi proizvodnje

2.5.1. TiO₂ kao UV-apsorber

Ultraljubičasto zračenje je dio sunčevog spektra s nižim valnim duljinama od vidljive svjetlosti i predstavlja elektromagnetsko zračenje od 100 do 400 nm. UV-svjetlo uključuje UV-A područje (315 – 400 nm), UV-B područje (280 – 315 nm) i UV-C područje (280-100 nm). Mala količina UV-svjetla, koja sadrži UV-A i dio UV-B može doći do Zemlje ali glavni dio UV-zračenja (oko 98%) blokira zemaljski ozonski omotač. Nažalost, dugotrajnija izloženost suncu dovodi do štetnih utjecaja na zdravlje ljudi i pogoršanje svojstava mnogih materijala. Kad UV-zračenje dođe na površinu materijal, ono se može reflektirati, apsorbirati te transmitirati kroz materijal (slika 13). Relativna količina zračenja reflektirana, apsorbirana ili transmitirana ovisi o mnogim čimbenicima [51].

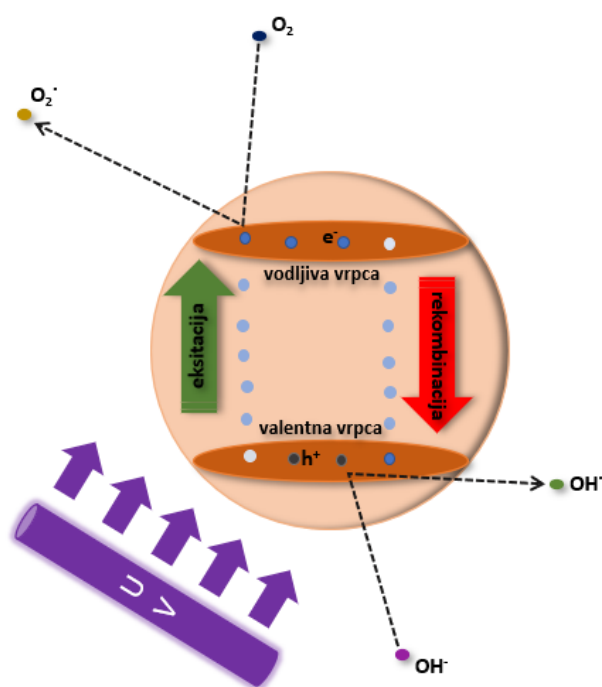


Slika 13. Refleksija, apsorpcija i transmitancija UV-zračenja.

Točan mehanizam TiO₂ blokiranja UV-zračenja još uvijek nije u potpunosti jasan, a postoji nekoliko različitih pogleda na ovo pitanje. Po nekim istraživanjima [52], TiO₂ daje dobru UV-zaštitu zbog refleksije i/ili raspršenja većeg dijela UV-zraka zahvaljujući visokom indeksu loma. Drugi istraživači pokazali su da apsorbira UV-zračenje zbog poluvodičkih svojstava [53]. Treća skupina istraživača pretpostavlja da je njegova UV-apsorpcijska snaga povezana s veličinom i da samo čestice nano veličine apsorbiraju UV-zračenje dok čestice mikro veličine vrlo malo apsorbiraju [54]. Istraživanja Yanga i suradnika [10] ukazala su da bez obzira na veličinu, čestice TiO₂ apsorbiraju UV-zračenje, međutim nano dimenzije TiO₂ apsorbiraju puno više UV-zračenja u odnosu na čestice mikro dimenzija.

Apsorpcija UV-zračenja je svojstvo TiO₂ koje se može objasniti teorijom elektronskih vrpce. TiO₂ je vrsta poluvodiča sa širokom zabranjenom zonom između valentne vrpce niske energije i vodljive vrpce visoke energije. Energija zabranjene zone za rutil i anatas iznosi 3,0 i 3,2 eV, što odgovara apsorpcijskim rubovima 413 nm i 388 nm. Kada je TiO₂ osvijetljen UV-zračenjem veće energije od energije zabranjene zone (npr. valnim duljinama manjim od valnih duljina

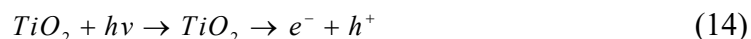
apsorpcijskog ruba) elektron apsorbira energiju fotona i dolazi do skoka (ekscitacije) elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpce te se generiraju parovi elektron (e^-) – praznina (h^+). Ovi ekscitirani elektroni i praznine će se natjecati ili za rekombinaciju s ostalim prazninama i elektronima ili će reagirati s okolinom i inicirati reakcije redukcije i oksidacije (slika 14). Reakcije oksidacije i redukcije su karakteristične za fotokatalitičku aktivnost anatasa. Energije zabranjene zone anatasa i rutila razlikuju se zbog strukture. Udaljenost Ti-Ti u strukturi anatasa je veća nego u rutilnoj fazi dok su Ti-O udaljenosti kraće. Ove strukturne razlike utječu na gustoću i dovode do različitih elektronskih konfiguracija. Gustoća rutila ($4,25 \text{ g/cm}^3$) je veća od gustoće anatasa ($3,89 \text{ g/cm}^3$), a zabranjena zona rutila uža je nego kod anatazne faze.



Slika 14. Mehanizam apsorpcije svjetlosti pomoću TiO_2 [55].

Kao rezultat, rutil ima znatno veću vjerojatnost rekombinacije ekscitiranih parova elektron – praznina i znatno nižu fotokatalitičku aktivnost od anatasa. Dakle, rutil je pogodniji za upotrebu kao UV-apsorber, dok je anatas pogodniji za upotrebu kao fotokatalizator. Znanstvenik Gesenheus [56] je bolju fotokatalitičku aktivnost anatasa pripisao nižem energetske nivo praznina u valentnoj vrpce kod anatasa u usporedbi s rutilom. Prema njegovim istraživanjima energetske nivo praznine anatasa je 210 mV niži nego kod rutilne faze, te je zbog toga oksidacijski potencijal pozitivnih praznina u kristalu anataza veći u usporedbi s oksidacijskim potencijalom praznina u rutilnoj fazi. Pozitivno nabijena praznina može oksidirati vodu kako

bi nastali hidroksilni radikali (jednadžba 16). Negativni elektroni će reagirati s kisikom stvarajući superoksidne radikale [57], [58].



2.5.2. TiO_2 u polimerima kao UV-apsorber

Nanočestice TiO_2 dodaju se u polimer kako bi se povećala UV-zaštitna svojstva polimera. Istraživanja El-Dessouky i suradnika [59] ukazala su da polipropilen (PP) u rasponu od 300 do 450 nm transmitira sve valne duljine i ne apsorbira niti blokira UV-zračenje ali dodatkom TiO_2 u PP UV-apsorpcija se povećala, a transmitancija smanjila. Ranija istraživanja [60] ukazala su da UV-apsorberi u količini od 0,6 – 2,5 mas.% u polimerima kao što je polietilen tereftalat (PET) i poliamid 6,6 štite materijal od sunčeve svjetlosti odnosno UV-zračenja. Istraživanja Yu i suradnika [61] ukazala su da dobro dispergirane TiO_2 nanočestice u poli(metil-metakrilata) (PMMA) nemaju utjecaj na transmitanciju zračenja u vidljivom dijelu spektra, ali povećavaju apsorpcijska svojstva PMMA, odnosno snižavaju transmitanciju u UV-dijelu spektra.

2.6. Modifikacija površine TiO_2

Nanokompoziti se odlikuju jako dobrim svojstvima, a da bi se postigla takva svojstva, punilo unutar polimera mora biti dobro dispergirano i raspodijeljeno te se mora postići dobra adhezija između punila i polimera, te se stoga provodi modifikacija površine TiO_2 .

Modifikacijom površine TiO_2 postiže se:

- uvođenje novih skupina na površinu TiO_2 koje su sposobne ostvariti dobre interakcije s organskim komponentama (polimerima)
- poboljšanje adhezije na međupovršini između TiO_2 i polimera
- poboljšanje dispergiranosti i raspodjele TiO_2 u polimeru
- povećanje hidrofobnosti površine TiO_2
- smanjenje fotokatalitičke aktivnosti TiO_2

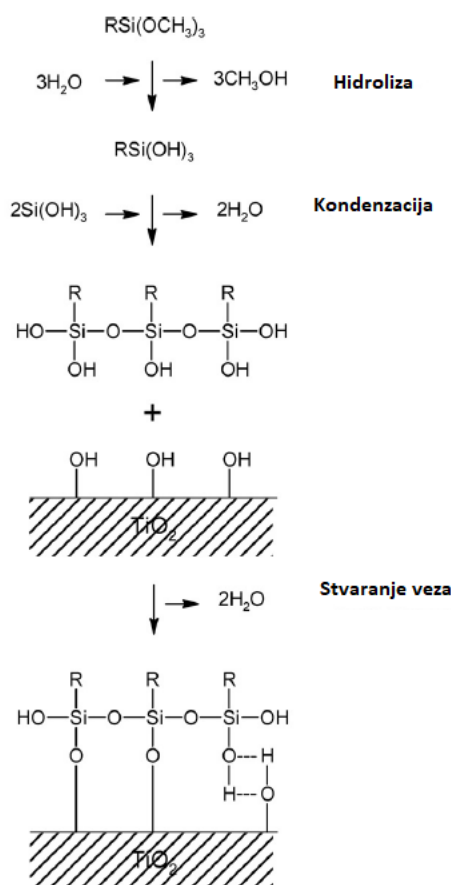
2.6.1. Modifikacija površine TiO₂ sa silanima

Sredstva za vezanje kao što su silani koriste se kao promotori adhezije kako bi poboljšali adheziju između organske i anorganske površine u kompozitu. Organski i anorganski materijali se razlikuju u kompatibilnosti, reaktivnosti, svojstvima površine te je stoga teško postići dobru adheziju između ova dva materijala. Silani kao promotori adhezije na međupovršini organske/anorganske komponente imaju ulogu povezati fizikalno ili kemijski organsku i anorgansku komponentu. Silani su organometalni spojevi i sadrže dvije različite funkcionalne skupine, jedna koja reagira s organskom komponentom odnosno polimerom i druga koja reagira s anorganskom komponentom odnosno punilom [62]. Opća formula silana je:



gdje je X-organofunkcionalna skupina kao amino, metakrilo, epoksi, glicidoksi itd., a R-alkoksi skupina, koja može hidrolizirati poput metoksi, etoksi itd.

Alkoksi skupina može poboljšati kompatibilnost anorganskog punila s nepolarnom polimernom matricom zbog slične polarnosti, a reaktivna organofunkcionalna skupina reagira s polimernom matricom pri čemu može doći do kemijskog vezanja ukoliko je organofunkcionalna skupina reaktivna s polimernom matricom. Hidroksilne skupine (–OH) koje se uobičajeno nalaze na površini TiO₂ predstavljaju reakcijska mjesta. Vezanje se može ostvariti kemijskom reakcijom između trialkosi skupina na silanu i hidroksilnih skupina na površini TiO₂ [63]. Shema vezanja silana za TiO₂ površinu prikazana je na slici 15.



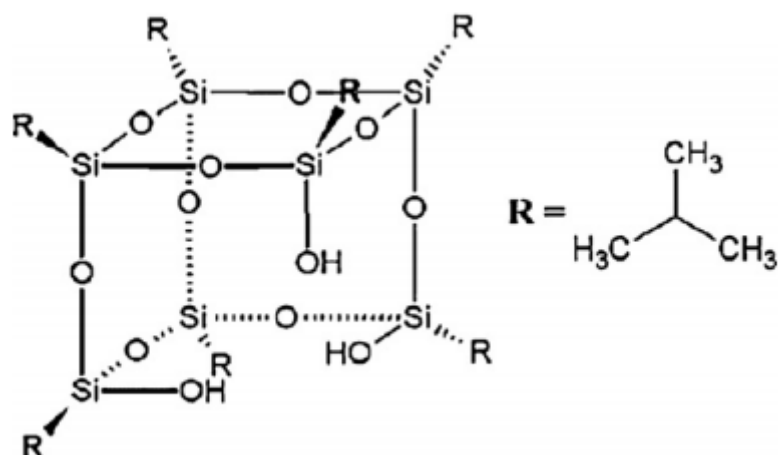
Slika 15. Vezanje silana za površinu TiO_2 [63].

Alkoksi skupine na silanu hidroliziraju u silanole, sa dodatkom vode ili sa zaostalom vodom na površini anorganske čestice TiO_2 . Silanoli se vežu s hidroksilnim skupinama na površini TiO_2 i stvaraju oksanske veze uz izdvajanje vode [64]. Na površini TiO_2 može doći do kondezancije silanola s drugim silanolima te se na međupovršini stvara umrežena struktura silana. Takva umrežena struktura na površini anorganske čestice omogućuje prodiranje ili difuziju polimera u strukturu silana, te se ostvaruju dobre elektrostatičke sile koje povezuju polimer i silan. Prilikom odabira silana za modifikaciju TiO_2 potrebno je također uskladiti reaktivnost silana sa reaktivnosti polimera. Prema literaturi [62] najbolji silani za modifikaciju površine anorganske čestice su silani s tri alkoksi skupine. Organofunkcionalne skupine silana se vežu na polimer i njihov odabir ovisi o prirodi polimera na koji se vežu, pa se tako za akrilate najčešće koriste aminopropiltrietskisilan, diaminopropiltrietskisilan, 3-metakrilopropiltrimetoksisilan, 3-glicidopropiltrimetoksisilan.

2.6.2. Modifikacija površine TiO_2 trisilanolnim POSS-om

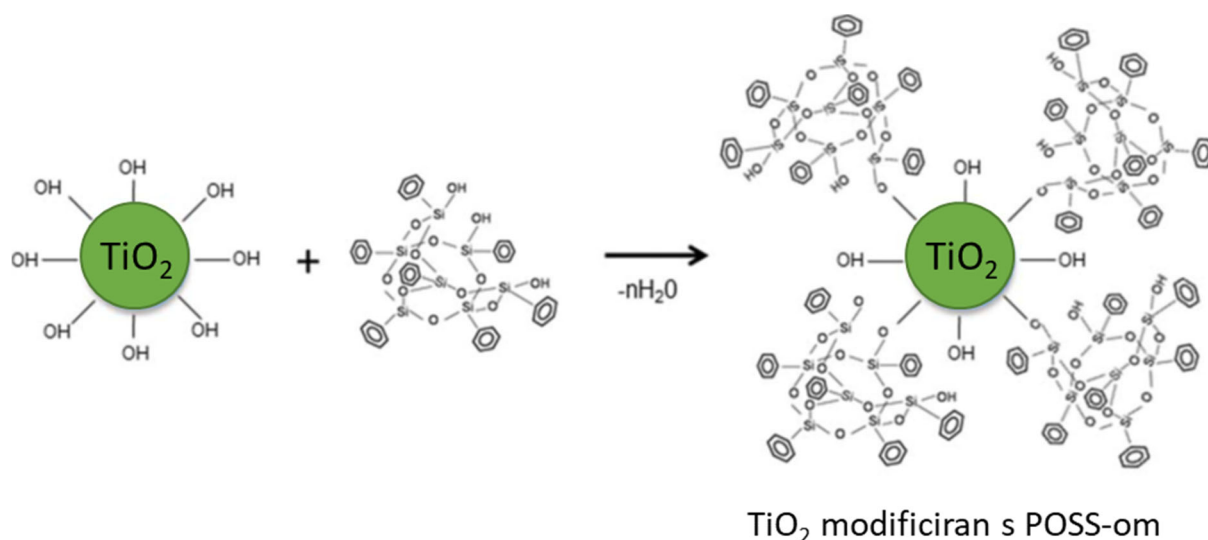
Trisilanolni POSS je novije sredstvo za dispergiranje i koristi se kao modifikator površine pigmenta u bojama i premazima [65]. Molekule poliedarnog oligomernog silseskvioksana POSS-a su hibridi između SiO_2 i silikona (R_2SiO). Oni sadrže Si-O-Si skupine na koje su vezani R supstituenti. Opća formula oligomernih silseskvioksana je $(\text{RSiO}_{1,5})_n$. Najčešći su oktasilsekvoksani gdje je $n=8$. Trisilanolni POSS (heptaizobutiltrisilanol poliedarni oligomerni silseskvioksan) ima strukturu otvorenog kaveza s reaktivnim silanolnim skupinama koje ne mogu reagirati međusobno stvarajući Si-O-Si siloksanske veze kao što je slučaj kod trialkoksisilana (slika 16). Trisilanolna POSS molekula prikazana na slici 16, sadrži nepotpuno kondenzirani kavez koji ima hibridnu anorgansko-organsku vezu, trodimenzionalnu strukturu i sadrži tri silanolne (Si-OH) skupine.

Razumijevanje formiranja i strukture sloja POSS-a oko čestice pigmenta (punila) od velike je važnosti kako bi se povećala stabilnost pigmenta odnosno smanjila aglomeracija. Na slici 16 prikazana je struktura trisilanolnog POSS-a koji sadrži reaktivne skupine -OH na jednom kraju kaveza, a na drugom izobutilne skupine te se očekuje da će ponajprije ostvariti interakcije s površinom punila, a ne međusobno [66]. Ranija istraživanja [67] učinka modifikacije TiO_2 s trisilanolnim POSS-om ukazala su da je modifikacija smanjila veličinu aglomeriranih TiO_2 u polipropilenu (PP) s veličine 70 na 33 nm te da su se silanolne skupine POSS-a vezale za TiO_2 . Istraživanja Zazouma i suradnika [68] također su ukazali na bolju raspodjelu i dispergiranost TiO_2 modificiranog s POSS-om u polietilenu niske gustoće (LDPE) u odnosu na dodatak nemodificiranog TiO_2 .



Slika 16. Struktura heptaizobutiltrisilanol poliedarnog oligomernog silseskvioksana (trisilanol POSS) [66].

Istraživanja Anh-a i suradnika [69] ukazala su da se trisilanol-fenil POSS veže na površinu TiO_2 uslijed kemijskih reakcija između silanola i OH skupina na površini TiO_2 (slika 17). Kao rezultat kemijske reakcije, nastaje kovalentna veza između TiO_2 i POSS-a, što dovodi do smanjenja aglomerata TiO_2 te povećanja međufazne površine između nanočestica i polimera, a naposljetku i do poboljšanja svojstava nanokompozita LDPE/ TiO_2 .



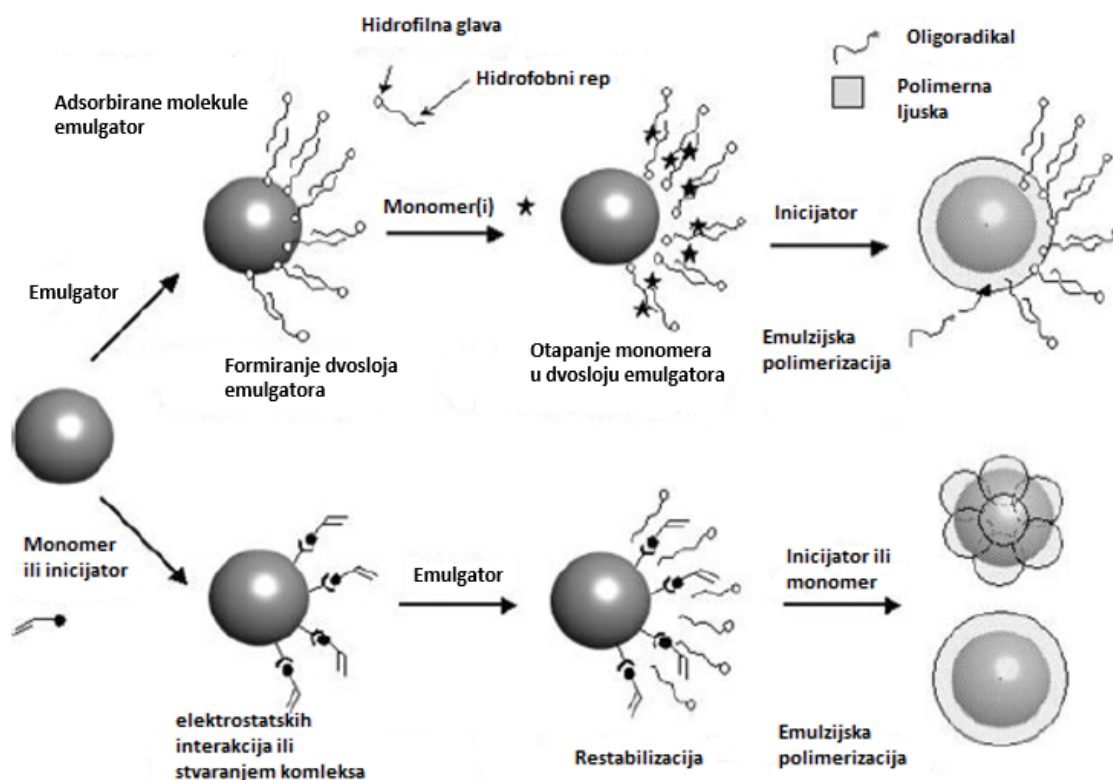
Slika 17. Vezanje trisilanolnih skupina POSS-a s OH skupinama na TiO_2 [69].

2.6.3. Modifikacija površine TiO_2 tijekom procesa emulzijske polimerizacije

Punila kao što je TiO_2 dodaju se u polimernu matricu, međutim anorganska punila kao TiO_2 pokazuju slabu kompatibilnost s polimernom matricom što obično dovodi do fazne aglomeracije i pogoršanja svojstava krajnjeg produkta. Stoga se polimer dovodi na površinu TiO_2 nanočestice kako bi se postigla jezgra ljuska struktura u kojoj je TiO_2 jezgra, a polimer ljuska. Tako se postiže bolja raspodjela punila u polimernom filmu, a time i poboljšanje svojstava, prozirnost, mehanička svojstva itd.

Kako bi se postiglo učinkovito stvaranje polimera na površini punila, površina punila se modificira spojevima koji su reaktivni u polimerizacijskom procesu kao što su inicijator, monomeri, sredstva za prijenos lanca. Prethodno navedeni spojevi su vezani kemijski ili su fizikalno adsorbirani na površini punila, te se mogu uvoditi tijekom same polimerizacije i prije polimerizacije.

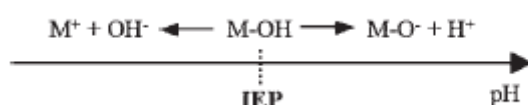
Adsorpcija monomera ili inicijatora na površinu punila većinom se odvija putem elektrostatskih interakcija ili reakcijom kompleksa [70],[71]. Adsorpcija emulgatora na površini TiO_2 ostvaruje se putem elektrostatskih interakcija, vodikovim vezama ili hidrofobnim interakcijama. Ovisno o prirodi emulgatora i punila te interakcijama između njih, amfifilne molekule mogu stabilizirati anorgansku česticu ili izazvati znatnu agregaciju. Pozitivno nabijene čestice punila flokuliraju dodatkom anionskog emulgatora, međutim daljnjim dodatkom emulgatora čestice se redispergiraju zbog formiranja dvosloja emulgatora (slika 18).



Slika 18. Postupak enkapsulacije modifikacijom površine punila s emulgatorom, monomerom i inicijatorom [72].

Površina metalnih oksida kao što je TiO_2 sadrži $-\text{OH}$ skupine i reaktivnost samog oksida ovisi o količini OH skupina koje mogu reagirati s okolnim medijem stvarajući jake ili slabe veze. Koncentracija OH skupina na površini punila ovisi o mnogo parametara npr. o načinu pripreme samog punila, toplinskim tretmanima, pH , ionskoj snazi vodene suspenzije metalnih oksida. pH vodene suspenzije metalnih oksida je jako važan budući da kontrolira stupanj ionizacije OH skupina odnosno ovisi o bazno-kiselom karakteru površine metalnog oksida.

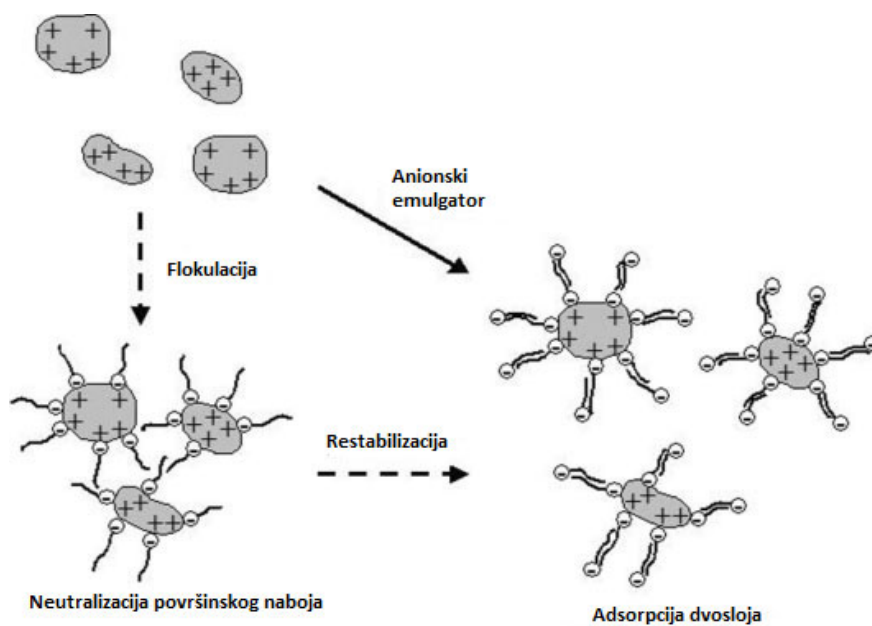
Bazno-kiseli karakter metalnih oksida može se odrediti mjerenjem izoelektrične konstante (IEP) površine metalnog oksida koja odgovara pH vrijednosti vodene suspenzije u kojoj je površinski naboj jednak nuli. Niske vrijednosti IEP ukazuju na kiselinsku površinu dok visoke vrijednosti ukazuju na bazičnu površinu metalnog oksida (slika 19). Površinski naboj oksida se stoga mijenja iz pozitivnog u negativni pri visokim vrijednostima pH .



Slika 19. Reakcije ionizacije površine metalnog oksida kao funkcija pH .

Adsorpcijom neionskog, anionskog ili kationskog emulgatora dolazi do formiranja snažnih interakcije između punila i emulgatora, a interakcije ovise o pH. Blok kopolimeri ili neionski emulgatori kao što je PEO (poli(etilen-oksidi)) adsorbiraju se na površinu metalnih čestica putem interakcija između eterskih kisika na polimeru i kiselih odnosno H^+ mjesta na površini metalne čestice.

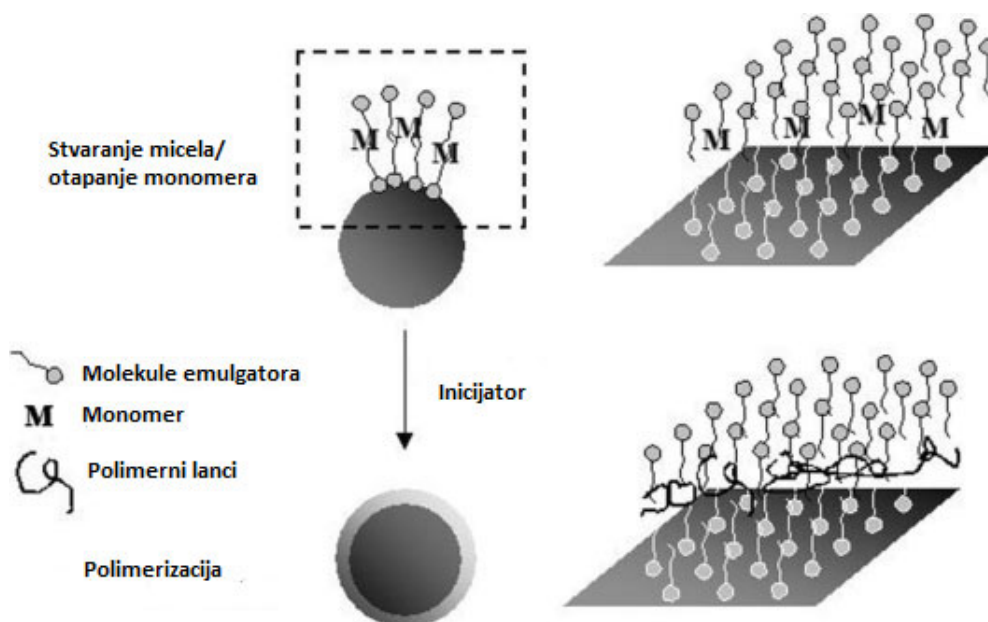
Pri visokoj koncentraciji emulgatora, adsorbirani agregati emulgatora tvore micle na površini punila. Količina adsorbiranog emulgatora ovisi o pH jer pH kontrolira gustoću hidroksilnih skupina na površini punila. Međutim, pH je ponajviše dominantan parametar kada se adsorpcija odvija elektrostatskim interakcijama između glave emulgatora i površinskog naboja punila. Ionski emulgatori poput natrijevog dodecil sulfata (SDS), alkil benzen sulfonata ili dugolančanih organskih amonijevih iona snažno se adsorbiraju na hidrofilne anorganske čestice suprotnog naboja, tvoreći adsorbirani dvosloj emulgatora. Adsorpcija male količine ionskog emulgatora uzrokuje taloženje anorganskog koloida budući da se površinski naboj neutralizira dodatkom emulgatora. Restabilizacija se događa pri većim koncentracijama emulgatora gdje se formira dvosloj emulgatora (slika 20).



Slika 20. Shema flokulacije punila i redispergiranja u vodi nakon adsorpcije emulgatora suprotnog naboja [73].

Prema slici 21. dvosloj emulgatora na međufazi punilo/voda tvori hidrofobna mjesta za otapanje monomera ili radikala pri čemu dolazi do polimerizacije s površine čestice odnosno do enkapsulacije punila polimerom. Tri koraka su važna pri polimerizaciji s površine odnosno

oblaganju anorganske čestice polimerom. Prvi korak je adsorpcija emulgatora na površinu punila i formiranje micelarnih agregata odnosno dvosloja. Drugi korak je otapanje monomera u adsorbiranoj miceli i u konačnici polimerizacija u monomerom nabubrenoj miceli [73].



Slika 21. Shema enkapsulacije punila u emulzijskoj polimerizaciji [73].

2.7. UV-razgradnja polimera

UV-razgradnja ili fotorazgradnja je razgradnja molekula uzrokovana apsorpcijom fotona svjetlosti. Fotorazgradnja uključuje proces foto disocijacije odnosno raspad molekula na manje dijelove (fragmente) pomoću fotona. UV-zračenje izaziva fizikalne i kemijske promjene u polimeru. U nekim polimerima postoje kromoforne skupine kao što su ketoni, kinini i peroksidi koji apsorbiraju svjetlost te potiču fotokemijske reakcije u polimeru. Fotorazgradnja se može odvijati u prisutnosti kisika (foto oksidativna razgradnja) i u odsutnosti kisika (kidanje lanaca ili umreženja) [7]. U određivanju primjene i vijeka trajanja polimernih sustava jako je bitno odrediti njihovu otpornost prema UV i vidljivom zračenju. Polimetakrilati i poliakrilati su strukturno slični, međutim mehanizam razgradnje je znatno različit. Mehanizam razgradnje njihovih kopolimernih sustava stoga je izuzetno zanimljiv i odražava kako različite tendencije razgradnje polimetakrilata mogu djelovati na razgradnju poliakrilata i obrnuto. Znanstvenik Grassie [74] je istraživao mehanizam UV-razgradnje poli(metil metakrilata) i uvidio da su oni skloniji cijepanju lanca te im se molekulska masa intenzivno smanjuje, dok poli(metil akrilati) postaju netopljivi u otapalima zbog nastalih umreženja u polimeru. Hlapljivi produkti nastali

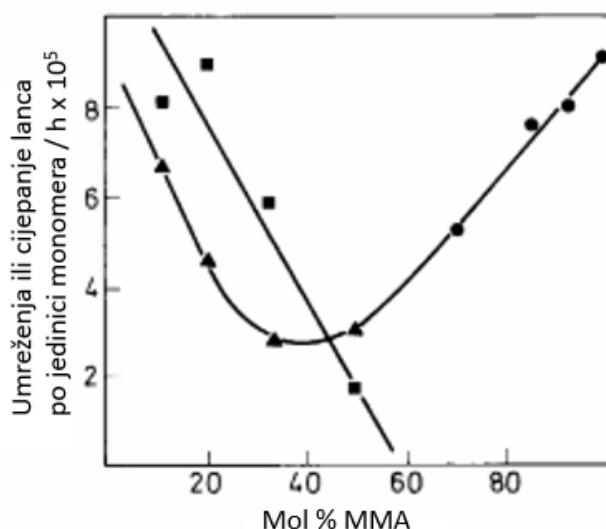
reakcijama UV-razgradnje kao metil-metanoat, metanol, metan, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid nastaju i UV-razgradnjom polimetakrilata i UV-razgradnjom poliakrilata.

Chiantore [20] i njegovi suradnici ustanovili su da je temperatura staklastog prijelaza kontrolirajući parametar da li će u polimeru doći do kidanja lanaca ili do umreženja, tako da se polimerni lanci iznad T_g sa velikom pokretljivošću lanca uglavnom umrežavaju. Kada su alkilne skupine u metakrilatima ili u akrilatima kratke, kidanje lanaca je zastupljenije od umreženja. Jako je bitno naglasiti da su prve reakcije UV-razgradnje kidanje lanaca i/ili rekombinacija makroradikala. Također treba istaknuti da su akrilatne skupine više sklone oksidaciji u odnosu na metakrilne skupine. Brzina cijepanja lanca poliakrilata i polimetakrilata varira s valnom duljinom UV-izlaganja, pa je tako pri 280 nm najveća brzina kidanja lanaca, a pri valnim duljinama iznad 320 nm brzina cijepanja lanaca je jednaka nuli. Apsorpcija UV-zračenja pri 277 nm je povezana s polimernim esterskim grupama pri čemu dolazi do nastanka aldehidnih i ketonskih skupina. Pri UV-izlaganju većem od 300 nm fotostabilnost akrilatnih i metakrilatnih polimera ovisi o nedefiniranim fotoaktivatorima u polimeru. Pri valnim duljinama iznad 320 nm fotoksidacija npr. PMMA zahtjeva puno veće vrijeme izlaganja UV-zračenju kako bi došlo do UV-razgradnje pri čemu dolazi do ograničenog nastanka hidroksilnih skupina i karbonilnih skupina polimera. Ranija istraživanja [75] UV-razgradnje poli(metil-akrilata) (PMA) i poli(etil-akrilata) (PEA) pri 254 nm u vakuumu ukazala su da ovi polimeri podliježu kidanju lanca bočnih esterskih skupina pri čemu dolazi do nastanka hlapljivih molekula i intenzivnog umreženja. UV-izlaganjem poliakrilata u prisutnosti O_2 nastaju radikali u polimernim lancima koji reagiraju s O_2 i stvaraju nove karbonilne i hidroksilne skupine.

Grassie [74] je ustanovio da UV-razgradnja prvo uzrokuje kidanje bočnih esterskih skupina gdje nastaje radikal:



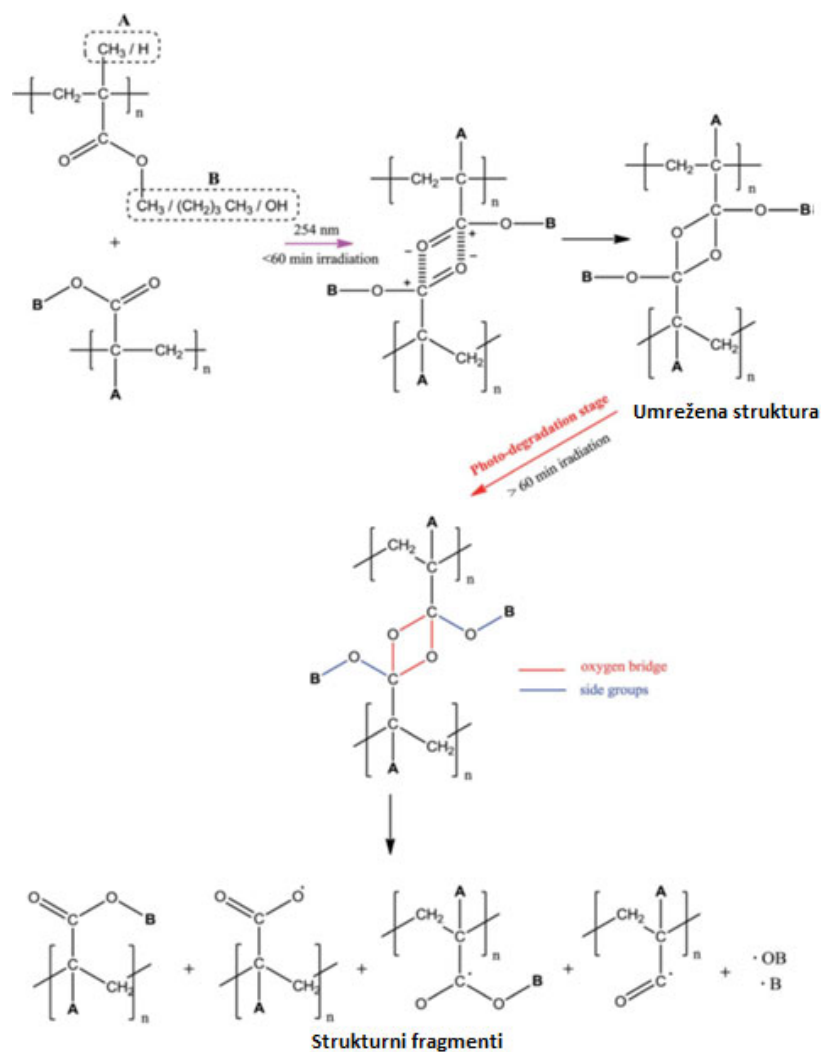
te naknadne reakcije ovog radikala određuju daljnji tijek UV-razgradnje poliakrilata i polimetakrilata. Grassie je pratio brzinu cijepanja lanaca i umreženja o udjelu polimera u kopolimernim filmovima metil-metakrilat (MMA) / metil-akrilat (MA) (slika 22).



Slika 22. Ovisnost brzine cijepanja lanaca i umreženja o omjeru MMA/MA u kopolimeru nakon UV-izlaganja kopolimernog filma, kidanje lanca (kružić i trokut), umreženja (kvadratić) [74].

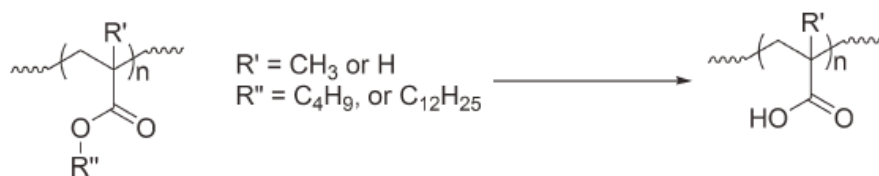
Samo kopolimeri koji sadrže MMA u količinama većim od 50% će ostati topljivi. Stupanj umreženja se smanjuje smanjenjem količine akrilata u kopolimeru što je i očekivano, te stoga gotovo nema umreženja kada je količina MA dostigne 45%. Krivulja brzine cijepanja lanca ukazuje da je količina cijepanja lanca ista i u čistom PMMA i PMA, a pretpostavljalo se da će se smanjenjem udjela MMA u kopolimeru smanjiti cijepanje lanca.

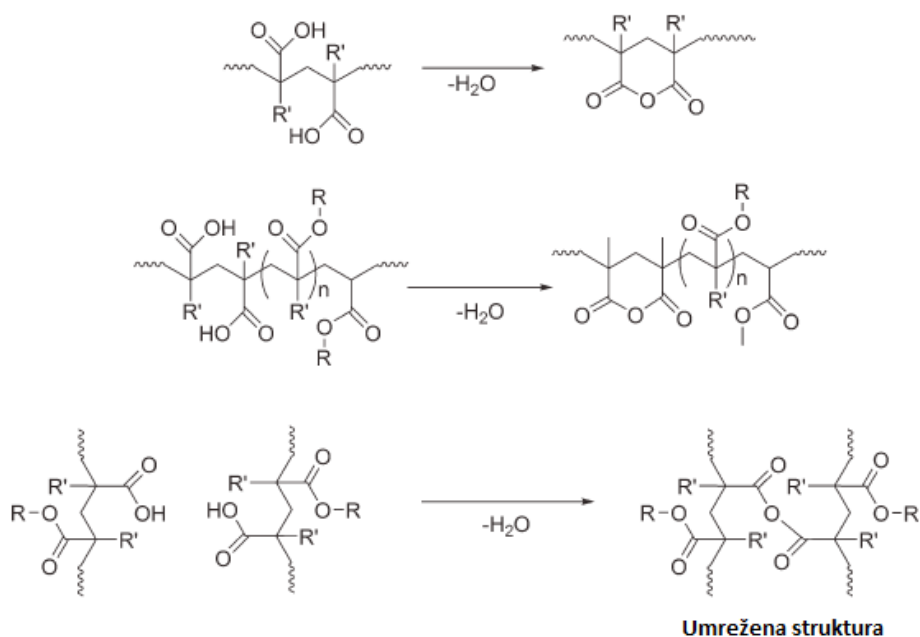
Ranija istraživanja [76] utjecaja UV-zračenja na fotorazgradnju kopolimera P(MMA-*co*-BA-*co*-AA) su na temelju rezultata GPC kromatografije, FTIR i UV-VIS analize predložili shemu UV-razgradnje navedenog kopolimera u određenom periodu izlaganja (slika 23). Tijekom UV-zračenja nastaju dvije različite strukture, umrežena struktura ispod 60 min UV-izlaganja i fragmentne strukture (kraće strukture) pri dužem UV-izlaganju. Formiranje umrežene strukture pri UV-izlaganju ispod 60 minuta ustanovljeno je povećanjem M_w pri čemu su nastale veze između susjednih karbonilnih skupina. Umreženja se često događaju pri vremenski kraćem UV-izlaganju zbog rekombinacije primarnih radikala što utječe na ograničenu pokretljivost polimernih lanaca. Pri dužem UV-izlaganju, polimerni lanci se kidaju, a to je ustanovljeno smanjenjem M_w kopolimera. Kidanje polimernih lanaca dovodi do „defekata“ u strukturi koji doprinose razgradnji kopolimera. Mjesta kidanja veza ustanovljena su na oksidnim, esterskim i metilenskim skupinama. Samo bočni lanci kopolimera sudjeluju u reakcijama nastajanja i kidanja dok je glavni lanac kopolimera stabilan tijekom UV-izlaganja. Fotoproducti koji nastaju tijekom razgradnje ograničeni su na produkte koji nastaju kidanjem bočnih lanaca.



Slika 23. Shema fotorazgradnje P(MMA-*co*-BA-*co*-AA) [76].

Soeriyadi i suradnici [77] su u svojim istraživanjima razgradnje akrilatnih i metakrilatnih polimera predložili mehanizam razgradnje koji uključuje cijepanje esternih bočnih skupina i nastanaka metakrilne kiseline te u konačnici i umreženja. Shema mehanizma prikazana je na slici 24.





Slika 24. Mehanizmi UV-razgradnje metakrilata [77].

Tijekom UV-razgradnje u polimerima tipa metakrilata dolazi do cijepanja bočnih esterskih skupina pri čemu nastaje metakrilna kiselina. Zatim nastala metakrilna kiselina tvori šesteročlane anhidride te potom slijedi intra- ili inter-molekulsko umrežavanje.

2.8. Dosadašnja istraživanja razvoja transparentnog premaza za drvo s dobrim UV- zaštitnim svojstvima

Drvene površine su izrazito osjetljive na utjecaj UV-zračenja, stoga se pri dugotrajnijoj izloženosti UV-zračenju odvija proces UV-razgradnje odnosno promjena u kemijskoj i fizikalnoj strukturi drva koje se u konačnici očituju promjenom boje i narušavanjem svojstava drva [78]. Kako bi se drvo zaštitilo od negativnog utjecaja UV-zračenja premazuje se premazima. Međutim, kako je drvo samo po sebi atraktivnog izgleda poželjno je da premaz bude transparentan. Anorganske čestice imaju znatnu primjenu kao pigmenti odnosno UV-apsorberi u neprozirnim premazima. Pretpostavlja se da će se transparentnost premaza povećati smanjenjem veličine anorganskih čestica na nano dimenzije. Ranija istraživanja Nikolica i suradnika [79] ukazala su da anorganske nanočestice mogu biti učinkoviti UV-apsorberi u premazima, međutim njihova učinkovitost znatno ovisi o vrsti, količini, veličini i raspodjeli nanočestica u premazu. Aloui i suradnici [80] pronašli su da čestice cerijeva(IV) oksida CeO_2 i TiO_2 ne povećavaju UV-zaštitu transparentnog premaza na uzorcima hrastovine i jelovine, te da dodatak anorganskih čestica smanjuje fleksibilnost premaza. U kasnijim istraživanjima,

Aloui i suradnici [80] ustanovili su da su anorganske čestice TiO_2 i Fe_2O_3 manje učinkovite u usporedbi s organskim apsorberima kao što je HALS (eng. *Hindered Amine Light Stabilizers*) koji su tijekom UV-izlaganja smanjivali promjenu boje i pucanje premaza na uzorcima hrastovine i jelovine. Istraživanja Allena i suradnika [81] ukazala su da je rutilni oblik TiO_2 učinkovit UV-stabilizator u premazu na uzorku drva bora, s jednakim ili čak boljim učinkom od organskih apsorbera. Ustanovili su također da su čestice dimenzija 70 nm bile učinkovitije od čestica 90 nm. Cristea i suradnici [82] ustanovili su da nanočestice ZnO i TiO_2 poboljšavaju trajnost premaza na drvu smreke izloženom ubrzanom UV-zračenju. Schaller i suradnici [83] su uspoređivali sposobnost UV-zaštite različitih organskih i anorganskih UV-apsorbera u akrilatnom premazu i ustanovili su da je između anorganskih punila najbolji TiO_2 , a najbolji od svih testiranih i anorganskih i organskih punila je triazin. Evans i suradnici [84] su u svom preglednom istraživanju iz 2015. godine o razvoju transparentnog premaza za drvo s dobrim UV-zaštitnim svojstvima, ustanovili da dosadašnji naponi da se proizvede dugotrajni transparentni premaz koji bi pružao istu UV-zaštitu kao neprozirni premaz nisu uspjeli.

2.9. Dosadašnja istraživanja nanokompozitnih sustava PAK/ TiO_2

Ranija istraživanja [85] utjecaja *ex situ* i *in situ* načina pripreme na svojstva nanokompozita poliakrilat (PAK)/ TiO_2 ukazala su da se *in situ* načinom pripreme postiže kemijska veza između TiO_2 i poliakrilata. *In situ* načinom pripreme postiže se homogena raspodjela punila u PAK-u, dobra toplinska stabilnost i veća apsorpcija u UV-dijelu spektra u usporedbi sa *ex situ* pripremljenim nanokompozitima. Osim toga, dodatak nemodificiranog TiO_2 poboljšava čvrstoću PAK premaza, a ne utječe na njegovu adhezivnost i fleksibilnost. Nasuprot tome, *ex situ* način pripreme odnosno dodatak nanočestica PAK premazu rezultirao je lošom dispergiranošću punila u premazu i znatnom vodopropusnosti. Dodatkom čestica TiO_2 modificiranih sa 3-metakriloksipropilmetoksisilanom (MPS-om) PAK premazu, postignuta je znatno manja apsorpcija vode te propusnost na vodenu paru premaza u odnosu na premaz s nemodificiranim TiO_2 . Rezultati upućuju da premaz s modificiranim TiO_2 omogućava bolju zaštitu od korozije [86]. Ranija istraživanja [87], [88] utjecaja dodatka nemodificiranog rutilnog TiO_2 ukazala su da se dodatkom 2 mas.% punila postiže najbolja morfologija, te najbolja UV-stabilnost. Dodatkom veće količine TiO_2 , postaje dominantna fotokatalitička aktivnost TiO_2 , koja povećava UV-razgradnju polimera. Aloui i suradnici [89] uspoređivali su utjecaj dodatka organskih UV-apsorbera i mineralnih odnosno TiO_2 i željezovog(III) oksida (Fe_2O_3) na svojstva akrilatnog premaza na drvu. Ustanovili su da dodatak TiO_2 i Fe_2O_3 , odnosno mineralnih punila, smanjuje promjenu boje premaza uslijed UV-zračenja, a time i

promjene boje drva na koji su ti premazi nanесeni. Međutim, rezultati UV-VIS mjerenja ukazali su da premazi s TiO_2 imaju veliku apsorpciju u UV-dijelu spektra ali i u vidljivom dijelu što utječe na transparentnost premaza. Organski UV-apsorberi imaju veliku apsorpciju u UV-dijelu spektra, a nisku u vidljivom dijelu što ukazuje da se dodatkom organskih UV-apsorbera održava transparentnost premaza.

Dosad su provedena brojna istraživanja učinka modifikacije površine nanočestica TiO_2 na svojstva PAK-a. Kao sredstva za modifikaciju površine TiO_2 korišteni silicijev dioksid, aluminiјev oksid, silani, POSS, emulgatori i inicijatori.

Ranija istraživanja [12], [13], [90] utjecaja dodatka površinski modificiranog TiO_2 sa silicijevim dioksidom (SiO_2) i aluminiјevim(III)oksidom (Al_2O_3) PAK premazu ukazala su da se modifikacijom površine smanjuje fotokatalitička aktivnost TiO_2 . Modifikacijom površine TiO_2 postiže se bolja UV-apsorpcija PAK filma, te se smanjuje transmitancija u UV-dijelu spektra u usporedbi sa sustavom koji sadrži nemodificirani TiO_2 . Međutim, dodatkom modificiranog punila, transmitancija se smanjuje i u vidljivom dijelu spektra te dolazi do smanjenja transparentnosti filma.

Istraživanja [14], [91], [92] površinske modifikacije TiO_2 sa silanima (viniltriетoksisilan (VTES), 3-metakriloksiрopilmetoksisilan (MPS), 3-glicidopropiltrimetoksisilan (GLYMO)) ukazala su da se modifikacijom površine nanočestica smanjuje agregacija nanočestica TiO_2 te da se raspodjela punila u polimeru znatno poboljšava. Osim toga dodatkom TiO_2 modificiranog s VTES-om i MPS-om poboljšava se toplinska stabilnost PAK-a. Rezultati su također ukazali da se dodatkom male koncentracije 1,5 mas. % modificiranog TiO_2 postiže niska transmitancija do 350 nm, a ne narušava se znatno transparentnost premaza.

Godnjavec i suradnici [15] istraživali su utjecaj površinske modifikacije TiO_2 s poliedarskim oligomernim silseskvioksanom (POSS) na svojstva PAK premaza te su ukazali da se modifikacijom smanjuje prosječna veličina agregata TiO_2 , a time se poboljšava i transparentnost PAK premaza. UV-Vis rezultati su pokazali da se dodatkom TiO_2 modificiranog POSS-om povećava UV-zaštita akrilatnog premaza. Ranija istraživanja [73], [93] ukazuju da se površina TiO_2 može modificirati emulgatorom. Emulgator kao što je SDS (natriјev dodecil sulfat) adsorbira se na površinu nanočestice te stvara hidrofobni sloj oko čestice i tako potiče polimerizaciju monomera s površine nanočestice. Istraživanja [94] su također ukazala da se inicijatori, poput APS-a, mogu adsorbirati na površinu te tako poticati polimerizaciju s površine nanočestice. Iniciranjem polimerizacije s površine nanočestice TiO_2

poboljšava se raspodjela i dispergiranoš nanočestica, te se uspostavljaju bolje interakcije između punila i polimera, a time se postižu i bolja svojstva nanokompozita.

2.10. Obrazloženje teme

Pregledom literature ustanovljeno je da dosadašnji transparentni premazi za drvo ne pružaju dovoljnu zaštitu od UV-zračenja. Ustanovljeno je također da način pripreme *in situ* i *ex situ* utječe na svojstva krajnjeg proizvoda u ovom slučaju nanokompozita PAK/TiO₂ te je potrebno istražiti koji način pripreme je bolji za određenu primjenu. U literaturi nije pronađena usporedba kako različiti oblici TiO₂ (npr. praškasti i vodena disperzija) utječu na morfologiju i svojstva nanokompozita. Utjecaj UV-zračenja na svojstva PAK/TiO₂ je ranije istraživao, međutim mehanizam razgradnje nanokompozita nije praćen te je potrebno istražiti koje kemijske promjene se odvijaju u nanokompozitu prilikom UV-zračenja te kako i u kojoj količini TiO₂ utječe na mehanizam UV-razgradnje PAK-a. Povrh svega, poželjno je postići transparentnost zaštitnog premaza, budući da je namijenjen za očuvanje drvnih površina koje su izgledom atraktivne, međutim izrazito osjetljive na UV-zračenje. Pregledom literature ustanovljeno je da je za transparentnost premaza važno da su čestice punila nanodimenzija te da je optimalna raspodjela i dispergiranoš punila u polimeru kako ne bi dolazilo do refleksije svjetlosti na česticama punila. Budući da su nanočestice sklone aglomeraciji, jako je bitno smanjiti aglomeraciju TiO₂, a pretpostavka je da je to moguće postići modifikacijom površine TiO₂, odnosno uvođenjem novih skupina na površinu TiO₂. Također od velikog je značaja istražiti da li modifikacija utječe na UV-apsorpcijsku moć TiO₂ nanočestica.

Glavni ciljevi ovog istraživanja su:

1. Istražiti utjecaj dodatka vodene disperzije i praškastog TiO₂ na svojstva poli(BA-co-MMA).
2. Istražiti učinak *ex situ* i *in situ* načina pripreme emulzija i optimirati količinu TiO₂ na morfologiju i svojstva poli(BA-co-MMA)/TiO₂ premaza.
3. Istražiti utjecaj modifikacije površine TiO₂ na svojstva poli(BA-co-MMA)/TiO₂ premaza.
4. Istražiti utjecaj UV-zračenja na svojstva poli(BA-co-MMA)/TiO₂ premaza.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Faze istraživanja

3.1.1. Utjecaj dodatka različite vrste TiO_2 i načina pripreme na svojstva poliakrilata (PAK), 1. faza istraživanja

U okviru ovog istraživanja pripravljene su PAK i PAK/ TiO_2 emulzije postupkom *ex situ* i *in situ* emulzijske polimerizacije s udjelom punila 1,0 mas. %. U radu su korištene četiri različite vrste TiO_2 punila. Iz dobivenih emulzija pripremljeni su filmovi te su ispitivana njihova svojstva prije i nakon UV-izlaganja.

Materijali korišteni za *ex situ* i *in situ* emulzijsku polimerizaciju prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Materijali korišteni u emulzijskoj polimerizaciji.

Monomeri	Metil-metakrilat (MMA) Butil-akrilat (BA)
Nanopunilo	Titanijev dioksid (TiO_2)
Disperzijski medij	Demineralizirana voda
Emulgator	Disponil FES 77 (Natrijev dodecil sulfat- SDS)
Inicijator	Amonijev persulfat (APS)

Butil-akrilat (BA), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, proizvođača Sigma Aldrich, molekulske mase 128,7 g/mol, gustoće 0,894 g/mL pri 25 °C, vrelišta 145 °C, bezbojna je tekućina netopljiva u vodi (toplјivost BA u vodi pri 20 °C iznosi 1,4 g/l), stabiliziran inhibitorom hidrokinon monometil eterom. Metil-metakrilat (MMA), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, proizvođača Acros Organics, molekulske mase 100,12 g/mol, gustoće 0,930 g/mL, vrelišta 100 °C, bezbojna je tekućina male toplјivosti u vodi (toplјivost u vodi pri 20 °C iznosi 15,9 g/l), stabilizirana inhibitorom hidrokinon monometil eterom. Amonijev persulfat (APS), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ je u obliku bijelih kristala, molekulske mase 228,18 g/mol, toplјiv u vodi, a temperatura njegova raspada je >80°C. Anionski emulgator natrijev dodecil sulfat komercijalnog naziva DISPONIL FES 77, proizvođača BASF, bezbojna je tekućina, molekulske mase ~420 g/mol, gustoće 1,05 g/mL pri 25 °C, a kritična micelarna koncentracija u čistoj vodi pri 25°C iznosi 8,2 mmol/l.

Nanopunila korištena u radu su četiri različita uzorka titanijevog dioksida, TiO₂, proizvođača US Resarch Nanomaterials. Karakteristike TiO₂ punila navedene su u tablici 4.

Tablica 4. Oznake i karakteristike TiO₂ punila.

Punilo	Karakteristike
DN	TiO ₂ , 40 mas. % vodena disperzija, rutilni oblik, prosječna veličina čestica 30 nm, raspon veličina čestica velik (10 – 120 nm)
DW	TiO ₂ , 20 mas. % vodena disperzija, potpuno dispergiran u vodi, rutilni oblik, prosječna veličina čestica 30 nm, raspon veličina uzak (15 – 80 nm)
PN	TiO ₂ prašak, rutilni oblik, visoke čistoće 99,9 %, prosječna veličina čestica 30 nm
PM PVP	TiO ₂ , prašak, rutilni oblik, visoke čistoće 99,9 %, prosječna veličina čestica 30 nm, modificiran s 1 – 2 mas. % PVP (poli vinil pirolidon)

PAK emulzije s 1 mas. % nanopunila prikazanih u tablici 4 pripremljene *ex situ* i *in situ* postupcima. Oznake uzoraka dane su u tablici 5.

Tablica 5. PAK/TiO₂ premazi s različitom vrstom punila i načinom pripreme.

	Premazi
1.	PAK
2.	PAK+DN EX SITU
3.	PAK+DW EX SITU
4.	PAK+PN EX SITU
5.	PAK+PM PVP EX SITU
6.	PAK+DN IN SITU
7.	PAK+DW IN SITU
8.	PAK+PN IN SITU
9.	PAK+PM PVP IN SITU

3.1.2. Utjecaj dodatka različite količine TiO₂ i načina pripreme na svojstva PAK-a, 2. faza istraživanja

Iz prve faze kao najbolje punilo pokazao se uzorak DW punila te je u sljedećoj fazi istraživao utjecaj količine ovog punila u sustavu. U okviru ove faze ispitan je učinak načina pripreme *ex situ* i *in situ* te dodatka različite koncentracije 0–2 mas.% DW punila u odnosu na masu monomera na svojstva PAK-a. Iz dobivenih emulzija pripremljeni su filmovi premaza. Korišteni su isti materijali kao u 1. fazi istraživanja.

3.1.3. Utjecaj modifikacije površine TiO₂ na svojstva PAK-a, 3. faza istraživanja

U 2. fazi istraživanja određena je optimalna količina TiO₂ koja je iznosila 0,75 mas.% te se kao bolji način pripreme emulzija pokazao *in situ* postupak. Stoga su u završnoj fazi provedena istraživanja utjecaja modifikacije površine TiO₂ u udjelu 0,75 mas. % na svojstva PAK sustava pripravljenog *in situ* te na UV-zaštitni učinak TiO₂ na svojstva filma.

Dodatni materijali koji su korišteni u ovoj fazi su različiti modifikatori površine TiO₂ navedeni u tablici 6.

Tablica 6. Karakteristike modifikatora površine TiO₂.

	Modifikatori
1.	2,2'-azobis(2-metilpropionamid) dihidroklorid; AIBA , molekulske mase 271,19 g/mol, granule
2.	Dietil-fenol-etilen-oksid; TX-100 , molekulske mase 647 g/mol, bezbojna tekućina
3.	(3-aminopropil)trimetoksi silan; AMPTS , molekulske mase 179,29 g/mol, bezbojna tekućina
4.	1,3,5,7,9,11,14-heptaizobutylciklo[7.3.3. ^{15,11}]heptasiloksan-endo-3,7,14-triol; POSS , molekulske mase 791,41 g/mol, bijeli prašak

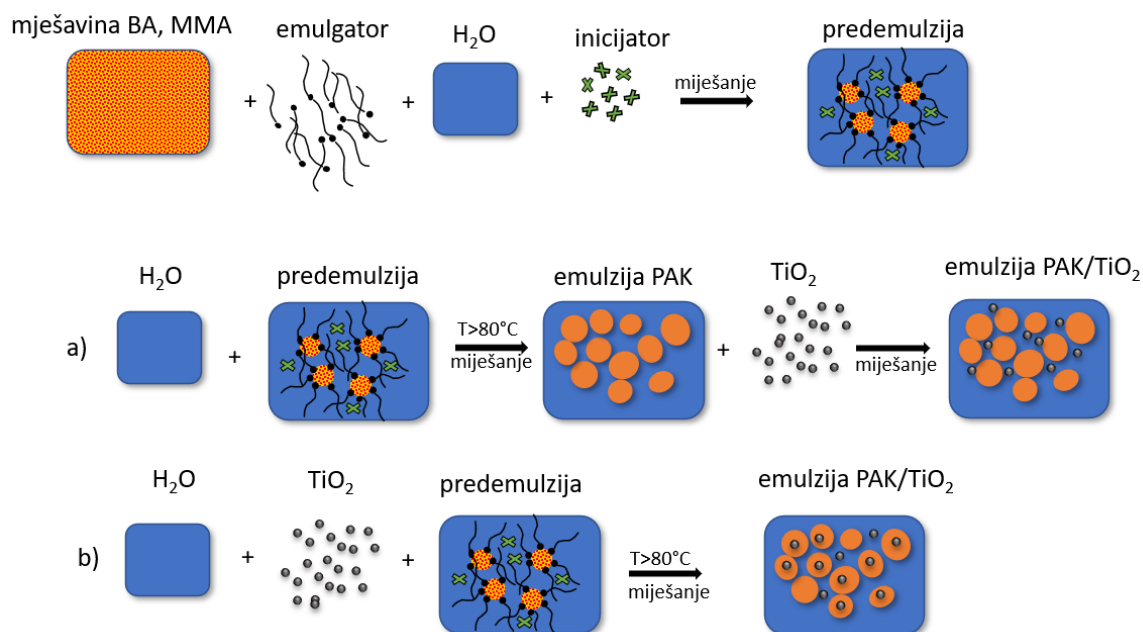
Emulzije pripremljene *in situ* načinom pripreme s različitim modifikatorima površine su prikazane u tablici 7.

Tablica 7. PAK/TiO₂ emulzije s različitim modifikatorima površine.

	Emulzije
1.	PAK
2.	PAK+0,75 % TiO ₂
3.	PAK+0,75 % TiO ₂ +AIBA
4.	PAK+0,75 % TiO ₂ + TX-100
5.	PAK+0,75 % TiO ₂ + AMPTS
6.	PAK+0,75 % TiO ₂ +POSS

3.2. Postupci pripreve PAK i PAK/TiO₂ emulzija

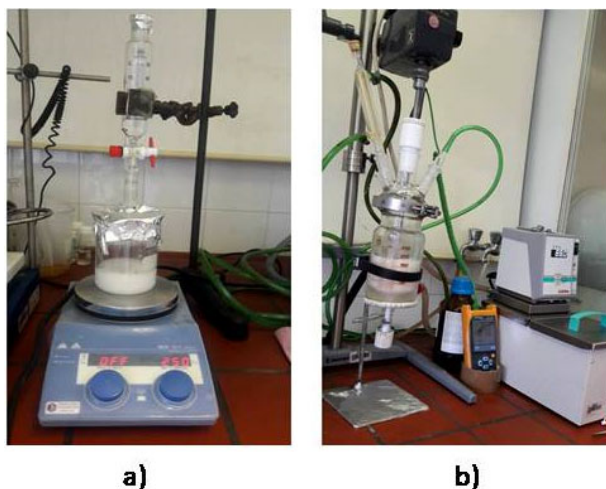
PAK/TiO₂ emulzije pripravljene su emulzijskom polimerizacijom *ex situ* i *in situ* postupkom (slika 25).



Slika 25. Shema *ex situ* a) i *in situ* b) emulzijske polimerizacije.

Navedenim postupcima sintetizirane su emulzije u 1. i 2. fazi, dok se u 3. fazi emulzijska polimerizacija provodila samo *in situ* postupkom u prisutnosti različito modificiranih punila.

Postupak *in situ* emulzijske polimerizacije (slika 26a) započinje pripremom predemulzije (PE) koju čine emulgator (Disponil FES 77), voda, monomeri (metil-metakrilat i butil-akrilat u omjeru 1:1) i inicijator (APS).



Slika 26. a) Priprema predemulzije i b) aparatura za *in situ* emulzijsku polimerizaciju.

Aparatura za *in situ* emulzijsku polimerizaciju (slika 26b) sastoji se od trogrlog reaktora zapremnine 250 ml, povratnog hladila, miješala, cijevi za uvođenje inertnog plina, uljne kupelji, osjetila temperature te lijevka za dokapavanje. Reaktor se zagrijava pomoću sintetskog ulja koje struji kroz plašt reaktora. Dva praškasta tipa punila (PN i PM PVP) su pripremljeni kao 20% vodene disperzije TiO_2 , a 40% vodena disperzija (DN) je razrijeđena na 20% vodenu disperziju, te kao takve su dodane u reaktor. Prije početka reakcije polimerizacije u reaktor se doda 20% vodena disperzija TiO_2 , koja je prethodno na ultrazvučnoj sondi homogenizirana 2 min, te se grije na temperaturu 82 – 85°C uz konstantno miješanje u reaktoru pri 250 rpm. Nakon toga slijedi dodatak predemulzije kap po kap u struji dušika te dolazi do polimerizacije. Dokapavanje predemulzije tj. polimerizacija traje oko 2,5 sata. Nakon što je dodana sva predemulzija dodaje se još mala količina vodene otopine APS-a u reaktor te se emulzija miješa 45 minuta pri temperaturi 82 – 85°C kako bi sav neizreagirani monomer polimerizirao. Pri završetku emulzija se ispušta i hladi uz miješanje.

Čista poliakrilatna emulzija dobiva se dodavanjem destilirane vode u reaktor nakon čega slijedi zagrijavanje na temperaturu 82 – 85°C, potom se predemulzija dokapava u reaktor te je daljnji postupak isti kao u prethodno opisanoj *in situ* emulzijskoj polimerizaciji.

Ex situ postupak priprave PAK/ TiO_2 emulzija jednostavniji je postupak od *in situ* emulzijske polimerizacije. Postupak se sastoji od umješavanja komponenata čiste poliakrilatne emulzije

dobivene postupkom emulzijske polimerizacije i 20% vodene disperzije TiO_2 na ultrazvučnoj sondi snage 200 W u trajanju od 2 min te zatim na magnetnoj miješalici 1 h pri 250 rpm.

3.2.1. Sinteza emulzija s modificiranom površinom TiO_2 nanopunila

Sintezi PAK/ TiO_2 sustava s modificiranim punilima koji su pripremani u trećoj fazi istraživanja prethodila je modifikacija TiO_2 nanopunila DW postupcima koji su niže opisani. Nakon faze modifikacije daljnji tijek sinteze PAK/ TiO_2 emulzija isti je ranije opisanom *in situ* postupku s nemodificiranim punilom.

3.2.1.1. Modifikacija TiO_2 sa silanima i POSS-om

Suspenziji TiO_2 doda se 0,02 g emulgatora Disponil FES 77 i 1 kap silana ili POSS-a pri sobnoj temperaturi. Amonijevim hidroksidom NH_4OH se podesi pH na oko 9,5 te se sustav stabilizira 24 h. Suspenzija se potom na ultrazvučnoj sondi homogenizira 2 min zatim se stavlja u reaktor i zagrijava do 70°C kako bi se promoviralo vezanje silana ili POSS-a i TiO_2 . Nakon toga slijedi zagrijavanje na temperaturu polimerizacije, $80\text{--}85^\circ\text{C}$. Kad je postignuta temperatura $>80^\circ\text{C}$ u reaktor se dodaje mala količina inicijatora APS-a, mala količina monomera te anionskog emulgatora SDS-a. Ova faza naziva se „zrnata faza“ polimerizacije i traje 1 h. Zatim se dodaje predemulzija i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

3.2.1.2. Modifikacija TiO_2 s kationskim inicijatorom AIBA

Vodenoj suspenziji TiO_2 doda se 0,0493 g otopine inicijatora AIBA-e i pH se podesi na oko 10 s NH_4OH . Zatim se sustav homogenizira na ultrazvučnoj sondi 2 min te stabilizira 15 min na magnetskoj miješalici kako bi se postigla adsorpcija kationskog inicijatora na negativno nabijenu površinu TiO_2 . Nakon toga u reaktor se doda mala količina neionskog emulgatora, Triton X-100 i sustav se zagrijava na temperaturu iznad 63°C . Slijedi dodatak male količine monomera te stabilizacija u trajanju od 1 h nakon koje se sustavu još doda anionski emulgator Disponil FES 77. Daljnji postupak sinteze emulzije isti je kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

3.2.1.3. Modifikacija TiO_2 s neionskim emulgatorom TX-100

Sustav u kojem je površina TiO_2 punila modificirana neionskim emulgatorom (Triton X-100), sintetiziran je postupkom u vodenoj suspenziji TiO_2 koja se u reaktoru grije na temperaturi oko 70°C te se doda 0,0041 g neionskog emulgatora i APS-a nakon čega slijedi stabilizacija 15 minuta. Nakon stabilizacije, prilikom koje dolazi do adsorpcije neionskog emulgatora, u reaktor se dodaje mala količina monomera. Zatim se otopina u reaktoru zagrijava na

temperaturu od 82 do 85°C i stabilizira jedan sat kako bi došlo do polimerizacije dodanog monomera. Prije dodatka predemulzije doda se još mala količina anionskog emulgatora Disponil FES 77 i daljnji postupak je isti kao u sustavu s nemodificiranim punilom.

3.2.1.4. Karakterizacija modificiranih punila

FTIR analiza modificiranih TiO₂ nanočestica provedena je kako bi se potvrdilo vezanje modifikatora na površinu TiO₂. Disperziji DW su dodani modifikatori potom je modificirana disperzija miješana na ultrazvučnoj sondi 2 min, te zatim 24 h. Nakon toga uslijedilo je ispiranje u metanolu i vodi, centrifugiranje i sušenje modificiranih nanočestica TiO₂. Disperzija DW koja je modificirana sa silanima i POSS-om je ispirana u metanolu, a disperzije DW modificirane s inicijatorom i emulgatorom ispirane su s destiliranom vodom. Sušenje je provedeno u sušioniku 24 h pri temperaturi oko 100°C.

3.2.2. Priprava filmova premaza

Filmovi iz emulzija pripremljeni su nanošenjem emulzija debljine 300 µm pomoću aplikatora na staklenu površinu, sušenjem pri sobnoj temperaturi 24 h te zatim u sušioniku pri 50°C tijekom 24 h kako bi došlo do formiranja filma. Nakon sušenja izmjerena je debljina filmova i iznosila je 50±10 µm.

3.2.2.1. Test ubrzanog UV-starenja

Test ubrzanog starenja premaza PAK i PAK/TiO₂ izveden je u UV-komori SUNTEST CPS (slika 27) opremljenoj ksenonskim lampama koje najviše emitiraju valne duljine 290 nm, količine zračenja 1,75 W/(m² nm), koje su korištene kao izvor umjetne sunčeve svjetlosti. Premazi su udaljeni 15 cm od izvora zračenja. Filmovi premaza bili su kontinuirano u trajanju od 144 h izloženi UV-zračenju pri konstantnoj temperaturi (25 °C) i stalnoj relativnoj vlažnosti (65%).



Slika 27. SUNTEST uređaj za UV-izlaganje premaza.

3.3. Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ emulzija

Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ emulzija pripremljenih *ex situ* i *in situ* polimerizacijom bila je usmjerena na određivanje raspodjele veličina čestica i reoloških svojstava emulzija.

3.3.1. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica značajna je karakteristika emulzija koja utječe na svojstva poput reologije, stvaranje filma, raspršenje svjetla te izgleda premaza. Veličina čestica i raspodjela veličina čestica u emulzijama se može kontrolirati ovisno o željenoj primjeni emulzije, pa se tako u premazima veličine čestica kreću između 50–500 nm.

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

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta d_H} \quad (19)$$

gdje je D difuzijski koeficijent, k_B Boltzmannova konstanta, η viskoznost otapala, d_h hidrodinamički promjer čestice, T apsolutna temperatura [95].

Hidrodinamički promjer čestice obuhvaća uz radijus same čestice i sloj otapala te se definira kao vrijednost koja se odnosi na to kako se čestica giba unutar tekućine. Budući da se mjeri hidrodinamički promjer, veličina nanočestica određena DLS-om uvijek će biti veća u odnosu na veličinu određenu mikroskopskim metodama. DLS se koristi za određivanje veličine nanočestica. Relativno je jednostavna za primjenu i ne zahtijeva pripremu uzorka (osim eventualno razrjeđenja) [96].

Raspodjela veličina čestica određivana je pomoću metode dinamičkog raspršenja svjetlosti na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS (slika 28) opremljenim "zelenim" laserom ($\lambda = 532 \text{ nm}$) pri sobnoj temperaturi. Služi za određivanje veličine čestica i molekula metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti (područje veličina $0,6 \text{ nm} - 6 \text{ }\mu\text{m}$). Intenzitet raspršene svjetlosti mjereno je pri kutu detekcije od 173° . Raspodjela veličina čestica i hidrodinamički promjer čestica analizirani su uz pomoć programskog paketa MALVERN. Dobiveni rezultati prikazani su kao srednje vrijednosti šest mjerenja raspodjele veličina čestica po intenzitetu.



Slika 28. Malvern Zetasizer Nano ZS.

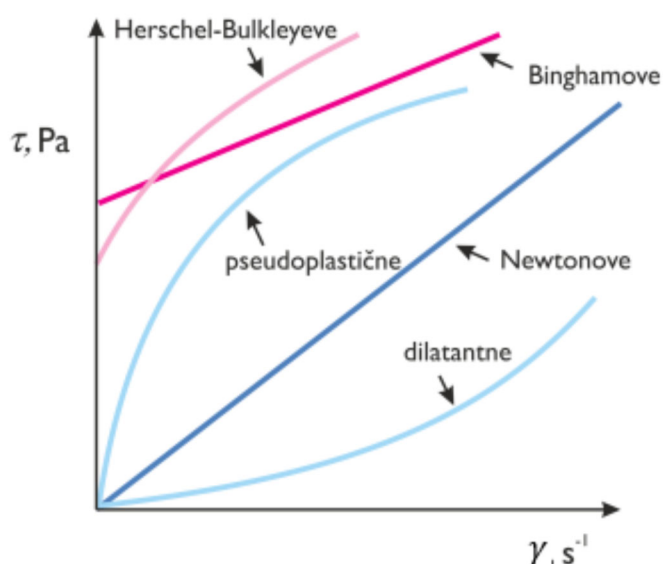
3.3.2. Reološka svojstva

Ispitivanjem reoloških svojstva dobivaju se podaci kako pojedini materijal odgovara na određenu deformaciju. Deformacija se ostvaruje primjenom sile na materijal i time dolazi do deformiranja samog materijala i/ili tečenja materijala. Stupanje deformacije i/ili tečenja ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima materijala.

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

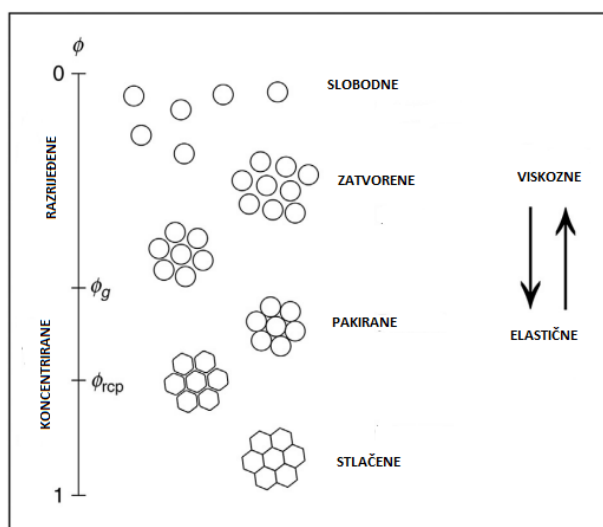
$$\tau = \gamma \cdot \eta \quad (20)$$

Postoje fluidi koji se ne ponašaju po njutnovom zakonu, pošto njihova viskoznost ovisi o smičnoj brzini, odnosno o smičnom naprezanju. U nenjutnovskim kapljevinama odnos između sile i deformacije nije konstantan, te se one mogu podijeliti u dvije skupine. U prvu skupinu spadaju Ostwald de Waeleove kapljevine koje mogu biti pseudoplastične ili dilatantne. Drugu skupinu čine viskoplastične kapljevine koje mogu imati Herschel-Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za različite tipove fluida prikazuje se tzv. reološkim krivuljama koje su prikazane na slici 29.



Slika 29. Reološke krivulje različitih fluida.

Reološka svojstva u emulzijama ovise o sastavu, međufaznim interakcijama, strukturi i veličini čestica. Ovisno o volumnom udjelu čestica emulzije mogu biti koncentrirane ili razrijeđene. Razrijeđene emulzije se ponašaju kao viskozne tekućine, a koncentrirane kao elastične čvrste tvari. Promjene iz jednostavne viskozne tekućine u elastičnu krutinu ovise o volumnom udjelu čestica ϕ što je i prikazano na slici 30. Raspored čestica ovisi o volumenu čestica u odnosu na ukupni volumen emulzije [97].



Slika 30. Shematski dijagram strukture i morfologije čestica monodisperznih emulzija u ovisnosti o volumnom udjelu čestica [97].

U razrijeđenim emulzijama pri niskim koncentracijama ne dolazi do smicanja, pa čestice imaju sferični oblik. U koncentriranim emulzijama elastičnost je rezultat otpora površinskoj napetosti, te kako se smicanje povećava, površina čestica koje su već komprimirane počinje rasti. Kod malog volumnog udjela čestica, radijus čestica je mali u usporedbi sa srednjom udaljenosti između njih, dakle čestice su pod utjecajem Brownovih sila te se kreću slobodno kroz medij. Kad se volumni udio čestica poveća, Brownove sile počinju gubiti svoj učinak zbog blizine drugih čestica, te stoga postaju važne hidrodinamičke interakcije i vjerojatnost sudara između čestica. Uslijed prethodno navedenih učinaka čestice mijenjaju oblik te postaju komprimirane. Znanstvenik Van Megen [98] je uveo pojam koloidnog staklastog prijelaza ϕ_g u reologiji emulzija koji ne ovisi o temperaturi, već o koncentraciji čestica u emulziji. Kada volumni udio čestica dosegne volumeni udio staklastog prijelaza ($\phi_g = 0,58$) čestice postaju zarobljene zbog blizine drugih čestica (slika 30) [97], [99].

Kako se volumni udio povećava, čestice poprimaju oblik kubičnog položaja. Sve većim povećanjem volumnog udjela ($\phi_{rcp} = 0,64$), čestice postaju komprimirane s deformiranim

površinama. Kako se volumeni udio približava 1 može se primjetiti heksagonalno zatvoreni raspored čestica [97].

Brojni faktori utječu na reološka svojstva emulzija kao što je koncentracija, interakcije, svojstva na površinama, veličina čestica te raspodjela veličina čestica. Međutim za razrijeđene emulzije, veličina čestica neće imati utjecaj na viskoznost, ako ne postoje privlačne i odbojne interakcije između čestica. Koalescencija čestica dovodi do stvaranja većih čestica i tako do promjene u viskoznosti emulzija. Reologija koncentriranih emulzija najviše ovisi o veličini čestica i indeksu polidisperznosti. Veći stupanj polidisperznosti ukazuje na širok raspon veličina u uzorku, što omogućava učinkovitije pakiranje čestica u uzorku, a time i niže vrijednosti viskoznosti u usporedbi s uzorcima koji imaju manji stupanj polidisperznosti [100], [101].

Prije mjerenja viskoznosti emulzije su homogenizirane na magnetskoj miješalici 15 minuta pri brzini od 250 okretaja u minuti. Reološka ispitivanja provedena su pri sobnoj temperaturi u dva ciklusa. U prvom ciklusu smična brzina je povećavana od 0 do 196 s^{-1} , a u drugom smanjivana od 196 do 0 s^{-1} . Mjerenja su provedena na rotacijskom reometru Anton Paar Rheolab QC (slika 31).



Slika 31. Reometar Anton Paar Rheolab QC.

3.4. Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ premaza

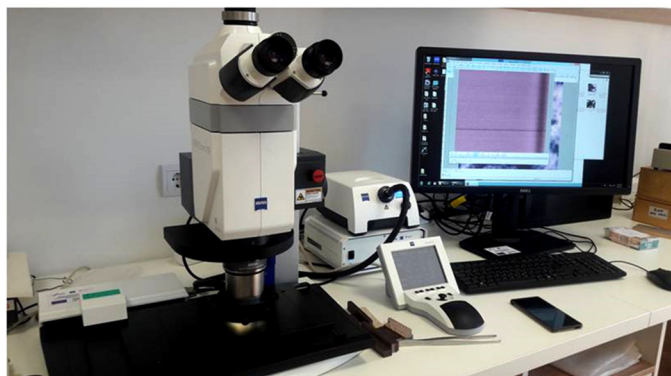
Karakterizacija PAK i PAK/TiO₂ nanokompozitnih premaza bila je usmjerena na određivanje morfologije, transmitancije, toplinske stabilnosti, mehaničkih svojstava filmova prije UV-izlaganja te na određivanje strukturnih promjena, temperature staklastog prijelaza i promjene raspodjele molekulskih masa prije i nakon UV-izlaganja.

3.4.1. Morfologija

Morfologija općenito označava oblik i organizaciju iznad reda veličine atoma, ali ispod veličine i oblika cijelog uzorka. Istraživanje morfologije polimernih nanokompozita od velike je

važnosti kako bi se objasnila pojedina svojstva nanokompozita. Morfologija polimernih nanokompozita uključuje veličinu, oblik i raspodjelu pojedinih faza u sustavu, a ovisi o koncentraciji čestica punila te metodama pripreve [102].

Morfologija filmova PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza istraživana je optičkim mikroskopom Axio Zoom V16 (slika 32). Filmovi su mikroskopirani pri povećanju od 100x.



Slika 32. Optički mikroskop Axio Zoom V16.

U 1. fazi istraživanja morofologija premaza ispitivana je također pretražnim elektronskim mikroskopom SEM FEI FEG250QUANTA (slika 33). Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od pretraživanja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisionoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeravaju pomoću elektromagnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udara snopa elektrona na površinu uzorka, događaju se razni efekti koje se koriste za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u.

SEM analiza PAK, PAK/TiO₂ premaza provedena je u visokom vakuumu s 10 – 20 kV izmjeničnim naponom elektronskog snopa pri različitim povećanjima. Za bolju analizu razlika u morfologiji i kemijskom sastavu upotrijebljeni su i sekundarni detektori elektrona i detektor povratnog raspršenja. Za bolje snimanje i veću rezoluciju u Hi-Vac SEM-u, na uzorke je nanesen tanki sloj Pt/Pd postupkom napanjanja u trajanju 30 sekundi.



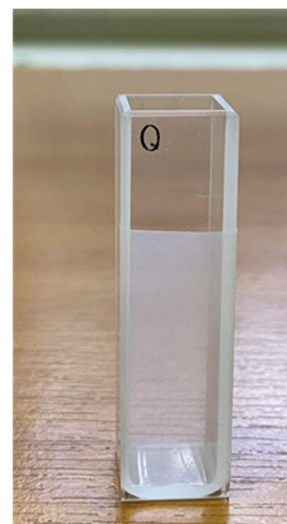
Slika 33. Pretražni elektronski mikroskop SEM FEI FEG250QUANTA.

3.4.2 Prozirnost premaza

Spektroskopija vidljivog i ultraljubičastog zračenja (UV/Vis spektroskopija) koristi vidljivu i ultraljubičastu svjetlost. Ultraljubičasto zračenje u ovom slučaju obuhvaća valne duljine od 200 – 400 nm, a vidljivo od 400 – 800 nm. Djelovanjem zračenja tih valnih duljina apsorbira se energija koja prebacuje elektrone neke molekule iz njihova osnovnog stanja u pobuđeno stanje. Transparentnost premaza izmjerena je UV-Vis spektrofotometrom SHIMADZU UV-1650PC u rasponu valnih duljina 200 – 800 nm (slika 34a). UV-Vis spektrofotometar registrira prolazak svjetlosti kroz premaze odnosno transmitanciju premaza. Uzorci filmova premaza lijepili su se na kvarcne kivete tako da su rubovi filma zalijepljeni ljepljivom trakom na brušenu stranu kivete, a ispitivana površina filma bila je na nebrušenoj strani kivete (slika 34b). Prije lijepljenja filmova premaza na kivetu izmjerena je transmitancija kivete kako bi se ona odbila od transmitancije slobodnih filmova tijekom mjerenja.



a)



b)

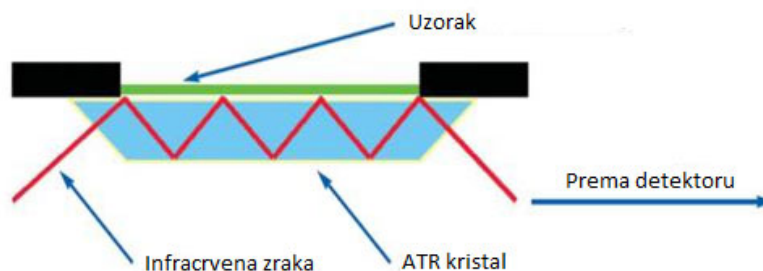
Slika 34. UV-Vis spektrofotometar SHIMADZU UV-1650PC (a), premaz zalijepljen na kivetu (b).

3.4.3. FTIR spektroskopska analiza

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od valne duljine radiovalova, a većim od valne duljine vidljivog dijela spektra. Raspon valnih duljina infracrvenog zračenja je od 780 nm do 1 mm. Za spektroskopsku analizu koristi se raspon valnih brojeva $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. FTIR tehnika koristi infracrvene zrake koje ili uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Rezultirajući spektar predstavlja molekulska apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekulski otisak uzorka. Kao i otisak prsta ne postoje dvije različite molekulske strukture koje proizvode isti infracrveni spektar, što čini infracrvenu spektroskopiju korisnu za mnoge analize. Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom može se identificirati nepoznati materijali, odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka, te odrediti količinu komponenata u mješavini.

Prigušena totalna refleksija ili ATR tehnika (engl. *Attenuated Total Reflectance*) revolucionalizirala je analizu krutih i kapljevitih uzoraka u pogledu pripreme uzorka i reproducibilnosti spektra. ATR tehnika zasniva se na mjerenju promjena koje se javljaju u unutarnjoj potpuno reflektiranoj IR zraci koja je u kontaktu s uzorkom. IR zraka je usmjerena na optički gusti kristal s visokim indeksom refrakcije pri određenom kutu. Ova unutarnja refleksija stvara kratkotrajni val koji se širi izvan površine kristala u uzorak, koji je u neposrednom kontaktu s kristalom. Kratkotrajni val prodire samo nekoliko mikrometara (0,5

$\mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$) izvan površine kristala u uzorak, što zahtijeva dobar kontakt između uzorka i površine kristala. U područjima IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju kratkotrajni val će biti prigušen ili izmijenjen. Prigušena energija iz svakog kratkotrajnog vala vraća se natrag prema IR zraci, koja izlazi na suprotnom kraju kristala i zatim prema detektoru u IR spektrometru (slika 35).



Slika 35. Princip rada FTIR-ATR spektroskopske analize.

Da bi tehnika bila uspješna nužno je da uzorak bude u izravnom kontaktu s ATR kristalom i da indeks refrakcije kristala bude znatno veći od indeksa refrakcije uzorka. Tipični ATR kristali imaju indeks refrakcije između 2,38 i 4,01 pri 2000 cm^{-1} [103].

U ovom radu snimljeni su FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ premaza prije i nakon UV-zračenja na PerkinElmer, Spectrum One spektrometru (slika 36). Svi uzorci snimljeni su ATR metodom, mjernom području od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Da bi se povećao odnos signala prema šumu svaki uzorak snimljen je četiri puta.



Slika 36. PerkinElmer, Spectrum One spektrometar.

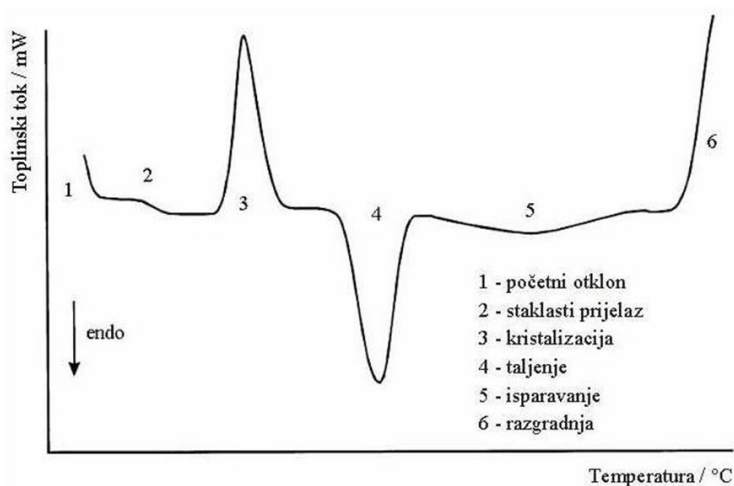
3.4.4. Temperatura staklastog prijelaza

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je instrumentalna tehnika koja služi za mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Načelo rada ove metode temelji se na zagrijavanju ili hlađenju ispitivanog uzorka i referentnog uzorka programiranom brzinom. Prilikom zagrijavanja i hlađenja uzorka javljaju se karakteristični prijelazi npr. staklasti prijelaz, taljenje, kristalizacija.

Staklasti prijelaz javlja se kod plastomera i elastomera u amorfnim područjima. Ispod temperature staklastog prijelaza T_g , materijal je tvrd i krt, a iznad T_g fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata polimera u amorfnim područjima. Temperatura staklastog prijelaza predstavlja pokretljivost polimernih lanaca, to je važna pojava koja utječe na svojstva polimera i moguće primjene polimera. Različite strukturne karakteristike kao npr. krutost lanca i međumolekulske sile utječu na temperaturu staklastog prijelaza [104].

Čimbenici koji utječu na T_g su molekulska masa i struktura polimera, količina vode, debljina polimernog filma te količina i priroda aditiva kao npr. plastifikatora [105].

Na slici 37 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene moguće toplinske promjene odnosno prijelazi u ispitivanom uzorku.



Slika 37. Opći DSC termogram.

Staklasti prijelaz je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. Ispitivanje temperature staklastog prijelaza provodi se kroz dva uzastopna zagrijavanja. Iz termograma drugog zagrijavanja očita se temperatura kao sjecište produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja ili kao temperatura na

polovini visine ukupne promjene toplinskog kapaciteta, c_p u prijelaznom području. Na slici 38 prikazan je uređaj na kojemu su ispitivana toplinska svojstva.



Slika 38. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823^e.

Izvagane količine uzoraka (~ 10 mg) PAK i PAK/TiO₂ filmova premaza prije i nakon UV-zračenja stavljanje su u zatvorene aluminijske posudice, te su zatim ispitivani uzorak i referentni uzorak (prazna aluminijska posudica) toplinski tretirani prema temperaturnom programu prikazanom u tablici 8. Brzina promjene temperature zagrijavanja/hlađenja uzoraka bila je 10°C/min. Ispitivanje je provedeno u inertoj struji dušika s protokom dušika 50 mL/min. Temperatura staklastog prijelaza određena je iz 2. ciklusa zagrijavanja.

Tablica 8. Program zagrijavanja i hlađenja uzoraka.

Redni broj ciklusa	Raspon temperatura
1.	25 °C do -30 °C
2.	izotermno 2 min na -30 °C
3.	Od -30 °C do 70 °C
4.	izotermno 2 min na 70 °C
5.	od 70 °C do -30 °C
6.	izotermno 3 min na -30 °C
7.	od -30 °C do 70 °C
8.	izotermno 3 min 70 °C
9.	70 °C do 25 °C

3.4.5. Toplinska stabilnost

Termogravimetrijska analiza (TGA) tehnika je ispitivanja toplinske stabilnosti kontinuiranim mjerenjem promjene mase u svrhu određivanja početka i kraja toplinske razgradnje te ostalih karakterističnih veličina procesa razgradnje. Mjerenja se mogu provoditi *izotermno* (uzorak se izlaže konstantnoj temperaturi i prate se promjene mase u vremenu) i *neizotermno* (uzorak se zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature). Također se mogu provoditi u inertnoj atmosferi dušika (sprječava oksidaciju i neželjene reakcije) ili u struji kisika (oponašanje procesa u prirodnom okruženju).

Ovom tehnikom ispitivana je toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ premaza na uređaju koji se sastoji od visoko precizne vage i električne peći s termoparom koji mjeri i kontrolira temperaturu (slika 39).



Slika 39. Termogravimetar TA Instruments Q500.

U ovom radu korištena je neizotermna termogravimetrijska analiza, odnosno ispitivana je promjena mase uzorka uslijed povećanja temperature. Mjerenje je provedeno zagrijavanjem od 25 do 600 °C brzinom od 10 °C min⁻¹ pri konstantnoj struji dušika 60 ml min⁻¹. Rezultati dobiveni termogravimetrijskom analizom prikazani su krivuljama promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (TG), te deriviranim termogravimetrijskim krivuljama (DTG) koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi.

3.4.6. Mehanička svojstva

Pod mehaničkim svojstvima podrazumijevaju se deformacije materijala pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Izmjerena mehanička svojstva ovise o vrsti primijenjenog opterećenja tijekom analize. Tri osnovna, najvažnija tipa opterećenja su: rastezna (eng. *tensile*), pritisna (eng. *compression*) i smična (eng. *shear*). Također važna, ali puno kompleksnija su: savojna (eng. *bending*) i torzijska (eng. *torsion*) opterećenja.

Pripravljene filmovi PAK i PAK/TiO₂ premaza izrezani su na trakice širine 10 mm zatim je mikrometrom izmjerena debljina uzorka na 3 različita mjesta te je iz toga izračunata prosječna debljina uzorka. Rastezno ispitivanje provedeno je na kidalici Zwick 1445, prikazanoj na slici 40. Mjerenje je izvršeno testom jednoosnog istezanja korištenjem standardne metode (analogno DIN 52 445). U program računala se unose osnovni parametri koji definiraju materijal, vrstu testa, relativnu vlažnost zraka i temperaturu okoline. Na mehanička svojstva nanokompozita bitno utječu jačina interakcija na međupovršini polimer/punilo, karakteristike punila kao što su specifična površina i veličina čestica punila, te raspodjela i dispergiranoost punila u polimeru.



Slika 40. Kidalica Zwick 1445.

3.4.7. Raspodjela molekulskih masa (GPC analiza)

Raspodjele molekulskih masa polimera tijekom UV-izlaganja se mijenjaju. Promjene u molekulskoj masi se mogu ispitivati pomoću kromatografije na propusnom gelu (eng. *gel permeation chromatography*, GPC). GPC analiza je brza metoda izravnog dobivanja integralnih i diferencijalnih krivulja koja se temelji na svojstvu porasta ukupnog, hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo određuje mjerenjem brzine prolaza pojedinih polimernih molekula različite molekulske mase, odnosno hidrodinamičkog volumena kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija, ispunjenih nabubrenim, poroznim gelom ili silikagelom.

Molekule većeg hidrodinamičkog volumena, zbog velikih dimenzija prolaze kroz kolonu dok molekule manjeg hidrodinamičkog volumena ulaze u pore gela, te se zadržavaju duže u odnosu na molekule većeg hidrodinamičkog volumena. Veće molekule prve napuštaju kolonu te na taj način dolazi do odvajanja manjih od većih molekula. Za određivanje ovisnosti vremena zadržavanja o molekulskoj masi potrebno je prethodno provesti kalibraciju s uzorkom poznate i uske raspodjele molekulske mase poput uzorka polistirena, polietilena, poli(vinil-klorida) ili poli(metil-metakrilata).

U ovom radu promjene u molekulskoj masi PAK i PAK/TiO₂ premaza uslijed UV-izlaganja ispitivane su na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories koji je prikazan na slici 41. Razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PL gel Mixed-B kolone ispunjene kopolimernim gelom veličine čestica 3–100 µm. Osim razdjelne jedinice, osnovnu komponentu čine pumpa, detektor indeksa loma (RI) i računalni program za mjerenje i analizu. U ovom ispitivanju za provedu kalibracije korišten je uzorak polistirena. Kao eluens korišten je tetrahidrofur (THF) čija je brzina protjecanja kroz sustav iznosila 1 cm³ min⁻¹. U sustav se injektira oko 150 µl otopine polimera u THF-u. Signal detektora je funkcija vremena zadržavanja pojedinih polimernih molekula u koloni.



Slika 41. Kromatografski uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories.

4. REZULTATI I RASPRAVA

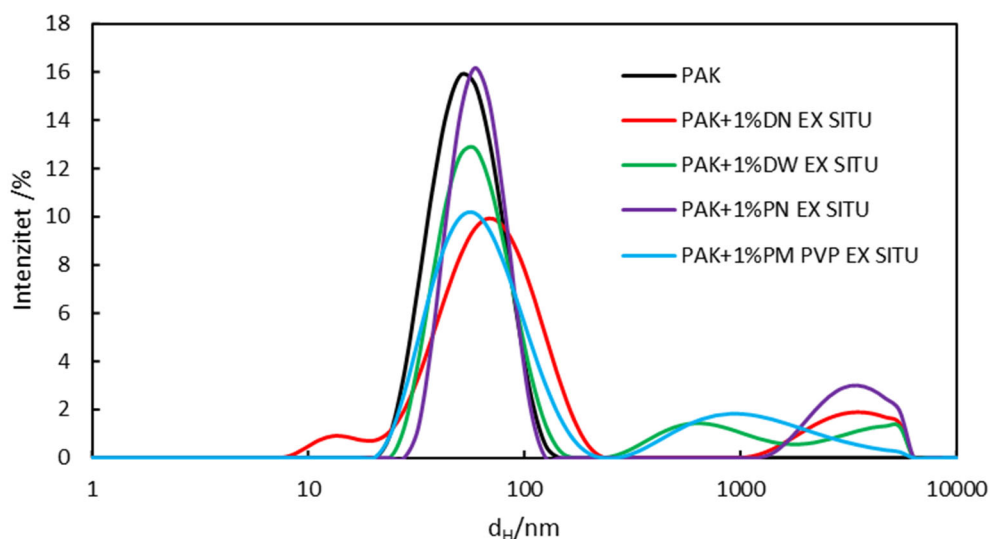
4.1. Utjecaj dodatka različitih vrsta TiO_2 punila i načina pripreme na svojstva PAK-a

U ovoj fazi istraživanja ispitivan je utjecaj dodatka različitih vrsta TiO_2 na svojstva PAK prije i nakon UV-zračenja. Vrste punila TiO_2 koje su korištene u ovom dijelu rada su praškasti oblici punila oznaka PN i PM PVP te dvije vodene disperzije TiO_2 oznaka DN i DW. Detaljniji opis navedenih punila obrazložen je u eksperimentalnom dijelu 3.1.1.

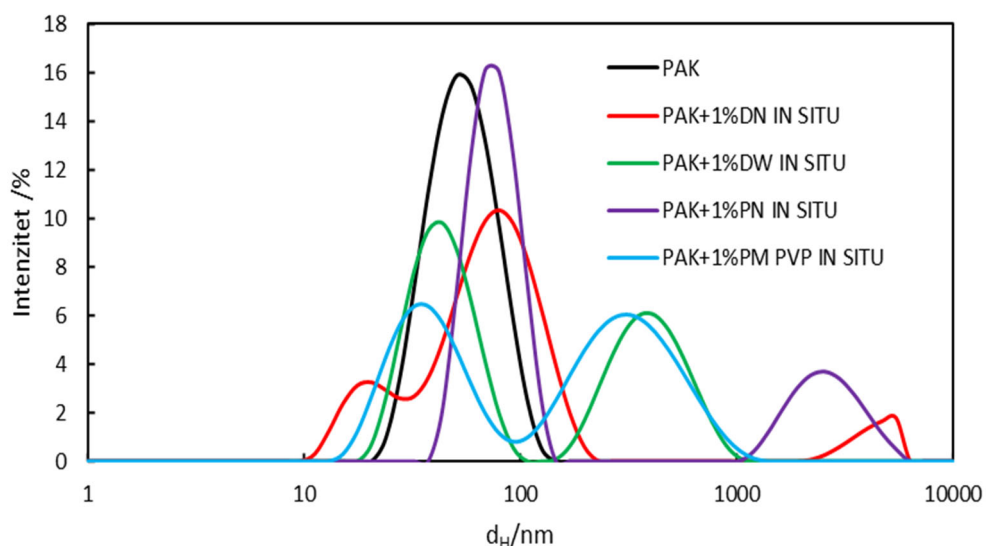
Karakterizacija emulzija usmjerena je na određivanje raspodjele veličina čestica i reoloških svojstava PAK/ TiO_2 *ex situ* i *in situ* pripremljenih emulzija. Karakterizacija PAK i PAK/ TiO_2 *ex situ* i *in situ* filmova premaza prije UV-izlaganja uključuje ispitivanje morfologije, prozirnosti, toplinskih svojstava, toplinske stabilnosti, mehaničkih svojstava, a nakon UV-izlaganja proučavane su strukturne promjene, promjene temperature staklastog prijelaza i promjene molekulskih masa premaza uslijed UV-izlaganja.

4.1.1. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/ TiO_2 emulzija

Raspodjela veličina čestica emulzija utječe na preradbena i uporabna svojstva. Emulzije se mogu pripremiti s definiranom veličinom čestica kako bi se dizajnirala određena uporabna svojstva emulzija. Poliakrilatne emulzije se koriste najviše kao premazi stoga je raspodjela veličina čestica i veličina čestica jedna od najvažnijih karakteristika. Širina raspodjele veličine čestica emulzija ovisi o procesu nukleacije, rasta i koalescenciji čestica tijekom emulzijske polimerizacije, te tako raspodjela može biti monomodalna, bimodalna ili višemodalna. Na slikama 42 i 43 prikazane su krivulje raspodjele veličine čestica po intenzitetu za emulzije PAK/ TiO_2 pripremljene *ex situ* i *in situ* postupkom.



Slika 42. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *ex situ* emulzijskom polimerizacijom.



Slika 43. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO₂ emulzija dobivenih *in situ* emulzijskom polimerizacijom.

Krivulja raspodjele veličina čestica za čisti PAK je monomodalna s pikom oko 56 nm. Dodatak punila utječe na raspodjelu veličina čestica pa tako *ex situ* i *in situ* pripremljene PAK/TiO₂ emulzije imaju bimodalne, dok su kod nekih emulzija prisutne su i višemodalne raspodjele. Tijekom procesa emulzijske polimerizacije može doći, uz nastanak primarnih čestica i do nastanka sekundarnih čestica. Nastanak sekundarnih čestica, odnosno odvijanje sekundarne nukleacije povezuje se s pojavom bimodalne i višemodalne raspodjele veličina čestica u emulziji [106]. Stvaranje čestica emulzije u prisutnosti topljivog inicijatora kao što je APS odvija se micelarnom, homogenom, čestičnom ili koagulacijskom nukleacijom. Novi radikal

koji je nastao raspadom inicijatora u vodenoj fazi može polimerizirati s monomerom u vodenoj fazi. Radikal može terminirati u vodenoj fazi, ući u već rastuću monomernu česticu ili stvoriti novu česticu. Do stvaranja novih čestica dolazi ako je brzina ulaska u već rastuću česticu manja od brzine stvaranja novih čestica [107]. Većina znanstvenika [38] smatra da se emulzijskom polimerizacijom djelomično vodotopljivih monomera kao što su MMA i BA polimerne čestice stvaraju ne samo micelarnom nukleacijom već i homogenom nukleacijom. Ranija istraživanja stvaranja čestica tijekom emulzijske polimerizacije stirena (St) iznad CMC (kritična micelarna koncentracija) u prisutnosti SDS emulgatora pokazala su da micelarna nukleacija dominira nad homogenom nukleacijom iznad CMC te da je koagulacijska nukleacija neznatna [35].

Uvjeti pri kojima dolazi do stvaranja sekundarnih čestica i koagulacije proučavani su emulzijskom polimerizacijom BA u polušaržnom procesu. Utvrđeno je da prekrivenost površine rastuće čestice emulgatorom znatno utječe na mehanizam nukleacije. Stvaranje sekundarnih čestica odvija se iznad kritične površinske prekrivenosti čestice emulgatorom ($>0,55$), što ukazuje da prisutnost micela u reaktoru nije jedini preduvjet micelarne nukleacije. Koagulacija čestica se odvija kada se površinska prekrivenost čestica emulgatorom smanji na vrijednosti manje od 0,25 [108]. Primarna i sekundarna nukleacija se mogu odvijati različitim nukleacijskim mehanizmima, budući da je prilikom sinteza PAK/TiO₂ emulzija koncentracija emulgatora dosegla CMC došlo je do stvaranja micela i stoga vjerojatno do micelarne nukleacije, no utjecaj ostalih nukleacijskih mehanizama ne može se isključiti.

Prema tome moguće je da prilikom procesa polimerizacije PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* emulzija dolazi do sekundarne nukleacije odnosno do nastanka sekundarnih čestica te zbog toga nanokompozitne emulzije imaju bimodalnu i višemodalnu raspodjelu. U tablici 9 navedene su vrijednosti hidrodinamičkog promjera PAK i PAK/TiO₂ emulzija. Hidrodinamički promjer d_{H2} označava promjer čestica koje količinski prevladavaju u emulziji, dok hidrodinamički promjer d_{H3} ukazuje na veličinu aglomeriranih čestica punila te tako može ukazivati na aglomerirane čestice PAK-a.

Tablica 9. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljenih emulzija.

Emulzije	d_{H1}/nm	%	d_{H2}/nm	%	$d_{H3/1}/nm$	%	$d_{H3/2}/nm$	%
PAK	-	-	56,6	100	-	-	-	-
PAK+DN EX SITU	14,7	4,45	74,7	81,7	-	-	3320	13,8
PAK+DW EX SITU	-	-	61,7	79,8	826	12,3	3730	7,85
PAK+PN EX SITU	-	-	75,5	74,6	-	-	2850	25,4
PAK+PM PVP EX SITU	-	-	65,9	79,2	-	-	1430	20,8
PAK+DN IN SITU	20,2	15,5	80,9	78,0	-	-	4330	6,54
PAK+DW IN SITU	-	-	44,8	57,7	418	42,3	-	-
PAK+PN IN SITU	-	-	76,6	76,1	-	-	2710	23,9
PAK+PM PVP IN SITU	-	-	42,2	50,2	393	49,8	-	-

Prema slici 42 i tablici 9 vidljivo je da PAK ima monomodalnu raspodjelu u kojoj prevladavaju čestice hidrodinamičkog promjera 56,6 nm.

Dodatak punila u vodenoj disperziji utječe na promjenu raspodjele veličina čestice PAK emulzije. Dodatak DN punila znatno utječe na promjenu raspodjele veličina čestica PAK-a. PAK+DN *ex situ* emulzija ima trimodalnu raspodjelu i udio aglomeriranih čestica 13,8 %. PAK+DN *in situ* emulzija ima trimodalnu raspodjelu s manjim udjelom aglomeriranih čestica (6,54 %) ali većim aglomeratima u usporedbi s *ex situ* pripremljenom emulzijom. Razlog tome može biti tendencija aglomeraciji nanočestica TiO₂, širok raspon veličina čestica TiO₂ (10 – 120 nm) u DN punilu te nepotpuna dispergiranoost punila TiO₂ u vodi što dovodi do nastanka aglomerata veličine 3320 nm i 4330 nm. Međutim, slike morfologije (slika 46), koje su prikazane u nastavku, ukazuju da tako veliki aglomerati nisu prisutni u *in situ* emulziji. Iz tablice 9 je vidljivo da je manji udio aglomeriranih čestica odnosno 6,54 % te je moguće da prilikom izvlačenja filmova aglomerirane čestice nisu bile prisutne u alikvotu prethodno homogenizirane emulzije te tako nisu vidljive ni u filmu, odnosno u morfologiji nanokompozitnog filma, dok su u emulziji prisutne. Hidrodinamički promjer čestica koje prevladavaju u emulziji u *in situ* emulziji s DN punilom je veći u odnosu na *ex situ* emulziju s DN punilom. Iz rezultata raspodjele veličina čestica za emulzije s DN punilom vidljivo je da

način pripreme nema velik utjecaj na raspodjelu veličina čestica, pa tako i *ex situ* i *in situ* pripremljene emulzije imaju trimodalnu raspodjelu.

PAK + DW emulzija pripremljena *ex situ* načinom pripreme ima trimodalnu raspodjelu veličina čestica. Veličina aglomeriranih čestica je 3730 nm, a udio aglomeriranih čestica u uzorku je 7,85 %. Prema rezultatima morfologije koji su prikazani u nastavku vidljivo je da su prisutni aglomerati u *ex situ* premazu s DW česticama. Također je vidljivo da nakon stajanja emulzije dolazi do aglomeracije čestica TiO₂ tijekom vremena što je prikazano na slici 47. *In situ* emulzija s DW česticama ima različitu raspodjelu u odnosu na *ex situ* emulziju s DW nanopunilom. *In situ* emulzija s DW ima bimodalnu raspodjelu sa česticama 44,8 nm i 418 nm. Veći aglomerati nisu prisutni u *in situ* emulziji s DW u usporedbi s *ex situ* pripremljenom emulzijom, što pokazuju i rezultati morfologije. Razlika u udjelima (količini) prisutnih čestica u emulziji (57,7% i 42,3 %) je znatno manja u usporedbi s *ex situ* pripremljenom emulzijom ali i u usporedbi s ostalim emulzijama. Veličine čestice koje prevladavaju u *in situ* pripremljenoj emulziji s DW su manje (reda veličina 44,8 nm) u usporedbi s čistim PAK-om.

Usporedbom ove dvije vrste punila može se utvrditi da dodatak obje vrste punila u suspenziji DN i DW mijenja raspodjelu veličina čestica PAK-a, te dobivene emulzije pokazuju prisutnost aglomerata. Izuzetak je jedino emulzija s DW punilom pripremljena *in situ* koja ne pokazuje prisutnost aglomerata.

Emulzije s praškastim PN punilom *ex situ* i *in situ* načinom pripreme imaju bimodalnu raspodjelu veličina čestica, s udjelom aglomerata koji je veći kod *ex situ* pripremljene emulzije. S obzirom na način pripreme *ex situ* i *in situ*, nema znatne razlike u raspodjeli veličina čestica. Iz rezultata morfologije (slika 46 f, g) koji su prikazani u nastavku vidljivi su aglomerati nanočestica TiO₂ te je vidljivo da tijekom stajanja emulzije dolazi do znatne aglomeracije punila i kod *ex situ* i *in situ* pripremljenih emulzija (slika 47) što ukazuje na smanjenje stabilnosti emulzije s vremenom.

Ex situ i *in situ* emulzije s PM PVP nanopunilom imaju bimodalnu raspodjelu. Čestice koje prevladavaju u *ex situ* emulziji s PM PVP su veličine 65,9 nm, te ova emulzija pokazuje aglomerirane čestice veličine 1430 nm koje su u usporedbi s ostalim emulzijama znatno manje. *In situ* emulzija s PM PVP punilom ne pokazuje znatnu razliku između udjela većih i manjih čestica, te dobivena *in situ* emulzija ne pokazuje aglomerirane čestice (čestice veće od 1000 nm). Prema tome može se zaključiti da način pripreme ima utjecaj na raspodjelu veličina čestica. Kada se usporede emulzije s PN i PM PVP nanočesticama vidljivo je da modifikacija

površine TiO_2 s PVP-om utječe na raspodjelu veličina čestica. *Ex situ* emulzija s PM PVP modificiranim punilom ima manje aglomerate u usporedbi s *ex situ* emulzijama s PN punilom. Također *in situ* emulzija s PM PVP punilom, prema rezultatima raspodjele veličina čestica nema prisutnih aglomerata dok *in situ* emulzija s PN punilom pokazuje prisutnost aglomeriranih čestica.

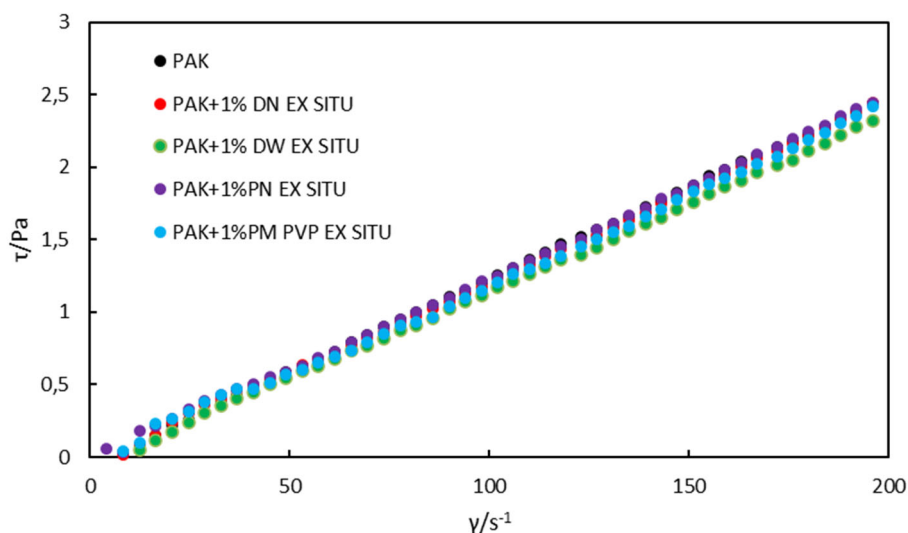
Usporedbom svih emulzija može se zaključiti da dodatak punila TiO_2 znatno mijenja raspodjelu veličina čestica. Kod nekih emulzija način pripreme nema utjecaja na raspodjelu što je slučaj kod emulzija s DN i PN punilom, dok emulzije s DW i PM PVP pokazuju različitu raspodjelu s obzirom na način pripreme. S obzirom na udio i veličinu aglomerata *in situ* emulzije imaju manji udio aglomerata dok emulzije s DW i PM PVP pripremljene *in situ* ne pokazuju prisutnost aglomerata.

4.1.2. Reološka svojstva PAK i PAK/ TiO_2 emulzija

Poznavanje reoloških svojstava od velikog je značaja za primjenu emulzija u raznim proizvodima kao što su boje, boje za printanje, adhezivi, brtvila, proizvodi za čišćenje. Praćenjem reoloških svojstava sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda moguće je utjecati na pojedine tehnološke parametre s ciljem dobivanja proizvoda optimalne kvalitete. Poliakrilatne emulzije mogu se koristiti kao premazi i stoga je važno da takve emulzije imaju dobro dizajnirana reološka svojstva kako bi se mogle lagano miješati, teći te jednoliko nanijeti na površinu [106]. Visoke vrijednosti viskoznosti emulzija koje se koriste kao premazi ili filmovi su nepoželjne sa stajališta primjene jer dovode do dugotrajnog sušenja filma i nanošenje emulzija takve viskoznosti može biti problematično. Osim toga, visoka viskoznost emulzija može znatno utjecati i na samo miješanje emulzije u reaktoru, te prijenos takve emulzije npr. iz reaktora u spremnik može biti otežano. Brojni su čimbenici koji utječu na reologiju emulzija, a to su interakcije među česticama, međufazna svojstva, veličina i raspodjela veličina čestica, koncentracija čvrstih čestica, postupci dobivanja emulzija, uvjeti skladištenja. Povećanjem koncentracije čvrstih čestica u emulziji viskoznost se znatno povećava. Pri istoj koncentraciji čvrstih čestica različite veličine, viskoznost može biti različita ovisno o veličini i omjeru veličina čestica [109].

Ispitivanjem reoloških svojstava PAK i PAK/ TiO_2 emulzija pripremljenih *ex situ* i *in situ* postupkom koji je opisan u eksperimentalnom dijelu, cilj je bio utvrditi utječe li i u kojoj mjeri dodatak TiO_2 punila na viskoznost PAK emulzije.

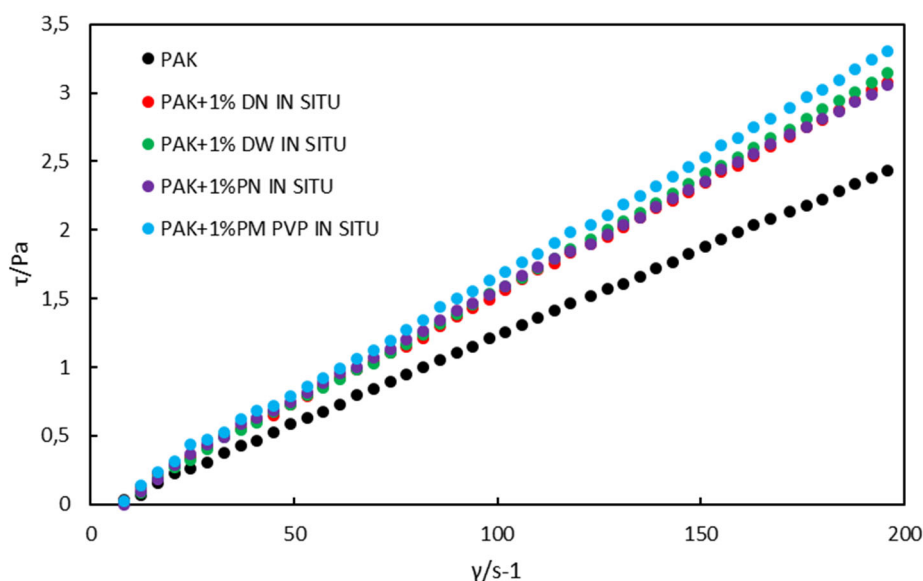
Na slici 44 i 45 prikazane su krivulje ovisnosti smičnog naprežanja (τ) o smičnoj brzini (γ) ispitivanih *ex situ* i *in situ* PAK/TiO₂ emulzija. Mjerenje je provedeno u području smičnih brzina od nule do 196 s⁻¹ i od 196 s⁻¹ do nule. Silazne krivulje poklapaju se s uzlaznima što znači da ispitivane emulzije nisu vremenski ovisne.



Slika 44. Ovisnost smičnog naprežanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za *ex situ* pripravljene PAK i PAK/TiO₂ emulzije.

Na slici 44 prikazana je ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini za emulzije dobivene *ex situ* načinom priprave. Sve emulzije pripravljene *ex situ* pokazuju njutnovsko ponašanje gdje je ovisnost smičnog naprežanja linearna u odnosu na smičnu brzinu. Osim toga, sve emulzije pokazuju vrlo sličnu ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini kao i čista PAK emulzija, iz čega se može zaključiti da se dodatkom punila kod *ex situ* načina priprave ne utječe na promjenu viskoznosti PAK-a. *Ex situ* način priprave provodi se umješavanjem punila u već dobivene PAK emulzije prema tome naknadni dodatak punila TiO₂ u emulzije ne utječe na viskoznost PAK-a.

Ranija istraživanja [110] pokazala su da se viskoznost povećava sa smanjenjem veličine čestica. Razlog tome je što se deformacije čestica smanjuju sa smanjenjem veličine čestica te se širina raspodjele veličina čestica sužava. Međutim, istraživanja disperznih praškastih sustava [110] pokazala su da se viskoznost smanjuje povećanjem širine raspodjele veličina čestica jer se postiže učinak maksimalnog pakiranja čestica.



Slika 45. Ovisnost smičnog naprezanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za *in situ* pripremljenje PAK i PAK/TiO₂ emulzije.

Iz slike 45 vidljivo je da dodatak punila u *in situ* načinima priprave utječe na reološka svojstva PAK emulzije. Sve emulzije pokazuju njutnovsko ponašanje, odnosno viskoznost ne ovisi o smičnoj brzini. *In situ* polimerizacija se odvija u prisutnosti TiO₂ čestica prema proceduri opisanoj u eksperimentalnom dijelu 3.2. Naime, tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije, molekule SDS-a se adsorbiraju na površini TiO₂ elektrostatskim interakcijama i tvore TiO₂-SDS micelle u koje tada ulaze molekule monomera. Stoga su mjesta nukleacije u *in situ* emulzijskoj polimerizaciji također TiO₂-SDS micelle. Drugi pristup [94] također sugerira da se tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije odvija adsorpcija APS inicijatora na površini TiO₂, a polimerizacija kreće s površine TiO₂. Ova saznanja [72], [73], [94], [111] ukazuju na to da PAK nastaje oko nanočestica TiO₂ tijekom *in situ* emulzijske polimerizacije odnosno dolazi do enkapsulacije TiO₂ s PAK polimerom.

Takvom strukturom uglavnom se postiže bolja raspodjela punila u polimeru, bolje interakcije između punila i polimera te veći otpor protjecanju odnosno veća viskoznost te prema tome za očekivati je da će *in situ* pripremljene emulzije imati bolja svojstva u odnosu na *ex situ* emulzije.

Vrijednosti viskoznosti dane su u tablici 10. Uočava se povećanje viskoznosti dodatkom punila u *in situ* emulzijama u odnosu na čisti PAK. Razlog povećanja viskoznosti u *in situ* emulzijama može biti zbog nemogućnosti kompaktnog pakiranja čestica manjeg i većeg hidrodinamičkog promjera. Međutim, neke emulzije poput emulzija s punilom DN imaju sličnu raspodjelu i *ex*

situ i *in situ* načinom pripreme, a različite vrijednosti viskoznosti. Prema tome može se zaključiti da raspodjela veličina čestica odnosno nemogućnost kompaktnog pakiranja čestica nema znatan utjecaj na viskoznost u ovom istraživanju. Interakcije među česticama također utječu na viskoznost, a već je ranije navedeno da se *in situ* načinom pripreme očekuju bolje interakcije između punila i PAK polimera. Prema tome može se zaključiti da kod *in situ* pripremljenih emulzija dolazi do povećanja viskoznosti zbog interakcija između TiO₂ i PAK polimera.

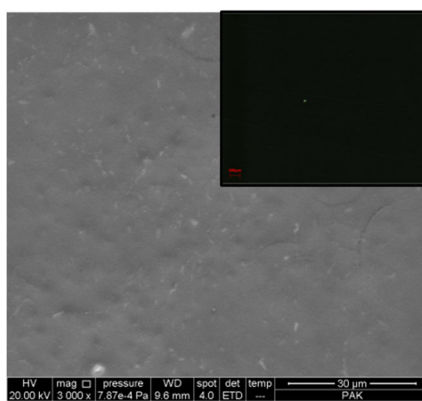
Tablica 10. Vrijednosti viskoznosti η za *ex situ* i *in situ* pripremljene emulzije.

Emulzija	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	Emulzija	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
PAK	12,8		
PAK+DN EX SITU	12,7	PAK+DN IN SITU	16,0
PAK+DW EX SITU	12,1	PAK+DW IN SITU	16,6
PAK+PN EX SITU	12,5	PAK+PN IN SITU	16,1
PAK+PM PVP EX SITU	12,3	PAK+PM PVP IN SITU	17,2

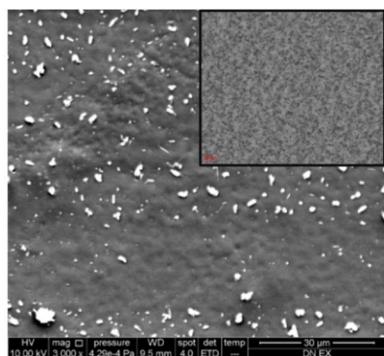
Prema svemu navedenom može se zaključiti da način priprave značajno utječe na reološka svojstva, pa tako dodatak punila kod *ex situ* emulzija ne utječe na promjenu viskoznosti, viskoznost je slična viskoznosti čistog PAK-a. Međutim kod *in situ* emulzija dolazi do znatnih promjena viskoznosti. Promjene dodatkom punila u *in situ* emulzijama mogu se pripisati enkapsulaciji TiO₂ s PAK polimerom odnosno uspostavljanju boljih interakcija između punila i PAK-a prilikom *in situ* emulzijske polimerizacije.

4.1.3. Morfologija PAK i PAK/TiO₂ premaza

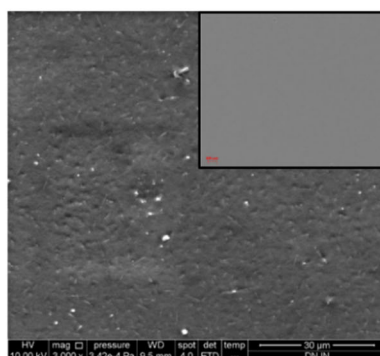
Morfologija *ex situ* i *in situ* pripremljenih PAK/TiO₂ premaza ispitivana je optičkim mikroskopom na tamnoj podlozi te SEM-analizom. Morfologija kao pojam označava oblik i organizaciju iznad reda atoma, ispod veličine čestica i oblika čitavog uzorka. Istraživanje morfologije polimernih sustava od iznimne je važnosti za objašnjenje svojstava jer uključuje raspodjelu, veličinu i oblik faza unutar makrostrukture. Mikrografije PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza prikazane su na slici 46. Kako je indeks refrakcije TiO₂ veći od indeksa refrakcije PAK-a, svijetle točke predstavljaju TiO₂ nanočestice, dok tamnija područja predstavljaju PAK polimer [112].



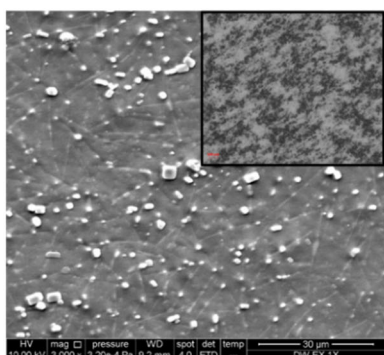
a) PAK



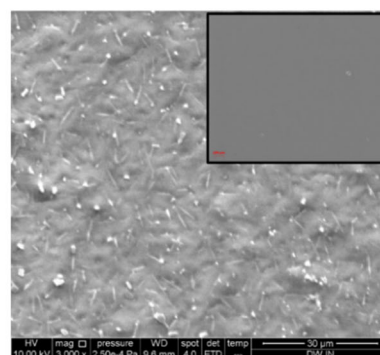
b) PAK + DN EX SITU



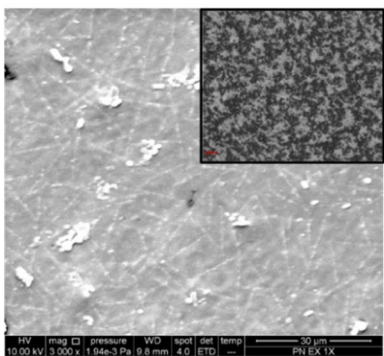
c) PAK + DN IN SITU



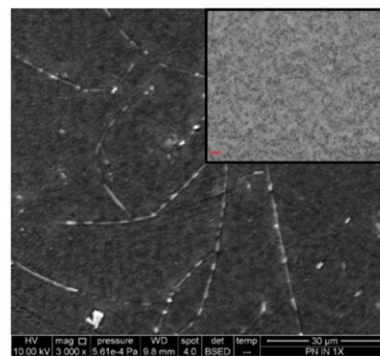
d) PAK + DW EX SITU



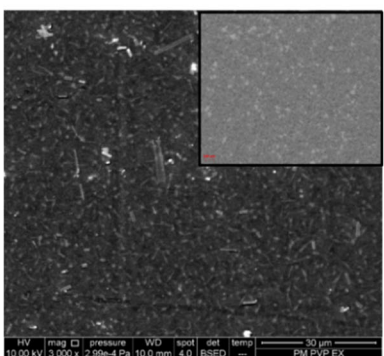
e) PAK + DW IN SITU



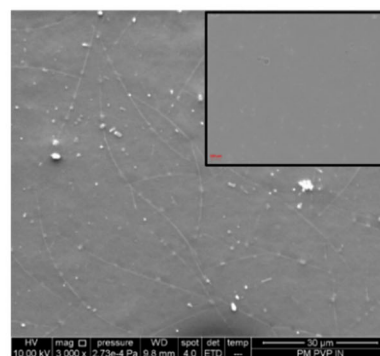
f) PAK + PN EX SITU



g) PAK + PN IN SITU



h) PAK + PM PVP EX SITU



i) PAK + PM PVP IN SITU

Slika 46. SEM morfologija (glavna slika) i optička mikrofotografija (umetnuta slika) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.

Čisti PAK je proziran, slika optičke mikrografije 46a ustvari prikazuje crnu podlogu/nosač uzoraka, na SEM slici vidljive su bijele sitne točke koje upućuju na sitne nečistoće. Nanočestice TiO_2 sklone su aglomeraciji unutar polimerne matrice zbog svoje specifične površinske aktivnosti što može utjecati na pogoršanje svojstava nanokompozita [113], [114], [115]. Prema morfološkim slikama vidljivo je da se raspodjela i dispergiranoost punila znatno razlikuje s obzirom na način pripreme.

U *ex situ* pripremljenim premazima s DN i DW, nanočestice su jasno vidljive i na optičkim i na SEM slikama dok kod *in situ* premaza na optičkim mikrografijama čestice punila nisu vidljive. Iz slika se može zaključiti da se punila u disperziji (DN i DW) bolje raspodjeljuju i dispergiraju u PAK sustavima pripremljenim *in situ* načinom nego u *ex situ*.

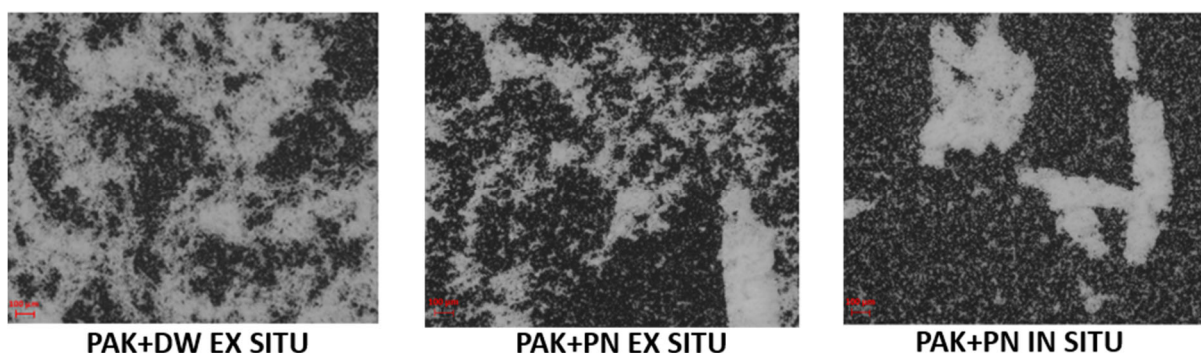
Rezultati raspodjele veličina čestica za *ex situ* emulzije s DN ukazuju na prisutnost aglomeriranih čestica veličine $3,32\text{ }\mu\text{m}$ (3320 nm) koje su vidljive u morfologiji ovog sustava. Međutim *in situ* emulzije s DN punilom imaju veličinu čestica $4,3\text{ }\mu\text{m}$, u manjoj količini nego *ex situ* sustav s DN, ali one nisu prisutne na slikama morfologije *in situ* premaza s DN punilom. Morfologija premaza s DW punilom također se razlikuje s obzirom na način pripreme. *In situ* premaz s DW punilom pokazuje dobru morfologiju, dok je kod *ex situ* premaza DW punilo lošije raspodjeljeno i dispergirano u PAK polimeru. Usporedbom *ex situ* premaza s DW i DN vidljivo je da *ex situ* premaz s DN pokazuje bolju morfologiju odnosno bolju raspodjelu i dispergiranoost punila u odnosu na *ex situ* premaz s DW punilom. Rezultati raspodjele veličina čestica *ex situ* premaza s DW ukazuju na prisutnost aglomeriranih čestica veličine $3,73\text{ }\mu\text{m}$ koje su vidljive u morfologiji ovog premaza, dok *in situ* premaz s DW punilom ne pokazuje prisutnost aglomeriranih čestica.

Morfologije premaza s praškastim punilima (PN, PM PVP) s obzirom na način pripreme ne razlikuju se znatno kao što je slučaj kod premaza s punilima u disperziji. *Ex situ* premaz s PN punilom ima dobru raspodjelu, ali nešto slabiju dispergiranoost punila u polimeru. Međutim *in situ* pripremljen premaz s PN punilom ima bolju morfologiju u odnosu na premaz s PN punilom pripremljen *ex situ*. Rezultati raspodjele veličina čestica ukazuju na prisutnost aglomeriranih čestica kod *ex situ* i *in situ* pripremljenih filmova s PN punilom veličine $2,71$ i $2,85\text{ }\mu\text{m}$.

U PM PVP punilu površina TiO_2 modificirana je PVP-om (polivinilpirolidon) čija je uloga povećanje stabilnosti TiO_2 [116]. Prekrivenost površine TiO_2 polimernim slojem PVP osigurava učinkovito odbijanje između čestica TiO_2 u vodenim suspenzijama, stoga je za očekivati bolju raspodjelu i bolju dispergiranoost PM PVP punila u PAK-u [117]. *Ex situ* premaz

s PM PVP česticama ima dobru raspodjelu punila, vidljivi su aglomerati, koji su uočeni i na krivulji raspodjele veličina čestica. Premaz s PM PVP punilom pripremljen *ex situ* pokazuje bolju raspodjelu punila u usporedbi s *ex situ* premazom s PN punilom, što ukazuje da se modifikacijom površine TiO₂ s PVP punilom u *ex situ* pripremljenim sustavima postiže bolja raspodjela punila. Također *in situ* premaz s PM PVP ima dobru raspodjelu i dispergiranost punila, znatno bolju u usporedbi s *in situ* premazom s PN punilom.

Kako bi se ispitala stabilnost emulzija nakon mjesec dana stajanja emulzija pri normalnim uvjetima, ponovo su izvlačeni filmovi premaza iz emulzija nakon 30 dana. Značajna aglomeracija punila zabilježena je kod premaza s DW punilom pripremljenim *ex situ* i premaza s PN punilom pripremljenim *ex situ* i *in situ*. Aglomeracija punila u emulziji ukazuje na znatno smanjenje stabilnosti emulzije tijekom vremena, što je vidljivo sa slika naknadno izvlačenih filmova prikazanih na slici 47.



Slika 47. Optička mikrografija pripremljenih filmova iz emulzija nakon 30 dana.

Može se primjetiti da *ex situ* premaz s DW ima lošiju dispergiranost nanopunila TiO₂ u usporedbi s premazom prije (slika 46d), dok je u premazima s PN punilom pripremljenim *ex situ* i *in situ* dispergiranost nanopunila TiO₂ znatno lošija u usporedbi s morfologijom premaza prije 30 dana, jer su vidljivi veliki kompaktni aglomerati. Osim toga, utvrđeno je da se aglomerati ne mogu ponovno dispergirati mehaničkim miješanjem niti upotrebom ultrazvučne sonde. Za sve ostale emulzije ovakav oblik nestabilnosti u smislu naknadne aglomeracije punila u emulziji nije uočen.

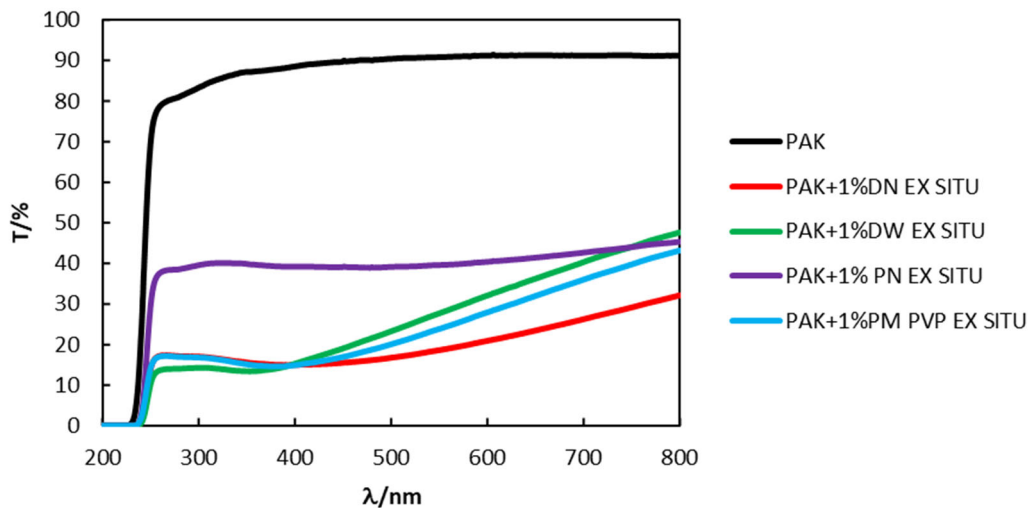
Prema svemu navedenom može se zaključiti da način pripreme znatno utječe na morfologiju premaza, pa tako *in situ* pripremljeni premazi imaju bolju morfologiju u odnosu na *ex situ* premaze što je u skladu s ranije provedenim istraživanjima [118]. Modifikacija površine praškastog punila PM s PVP-om doprinosi boljoj dispergiranosti i raspodjeli punila u PAK polimeru u odnosu na nemodificirano PN punilo. Međutim oba punila u vodenoj disperziji bez

modifikacije ukazuju na bolju morfologiju u odnosu na premaze s praškastim punilima te se može ustanoviti da priroda punila znatno utječe na morfologiju. Prema tome premazi koji daju najbolju morfologiju su *in situ* pripremljeni premazi s DN i DW.

4.1.4. Transmitancija PAK i PAK/TiO₂ premaza

Poliakrilati imaju dobra svojstva formiranja filma te se stoga koriste za različite primjene, uključujući premaze, ljepila, aditive za papir, tekstil, drvo i kožu. Dodatak punila može narušiti prozirnost PAK premaza što ima negativnu posljedicu, budući da se ispitivani premazi namjeravaju koristiti kao premazi za drvo.

Transmitancija PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza mjerena je UV-Vis spektrofotometrom kako bi se uvidjele promjene u prozirnosti premaza dodatkom različitih TiO₂ punila te kako bi se spoznala UV-apsorbirajuća svojstva navedenih premaza. U literaturi [119] istaknuto je da TiO₂ nanočestice imaju velik UV-apsorpcijski kapacitet. UV/Vis spektroskopija može dati informacije o vrijednosti najveće transmitancije/apsorpcije svjetlosti PAK premaza te o učinkovitosti dodatka punila PAK-u u filtriranju svjetlosti. Na slikama 48 i 49 prikazani su UV-Vis transmitancijski spektri PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljenih premaza.

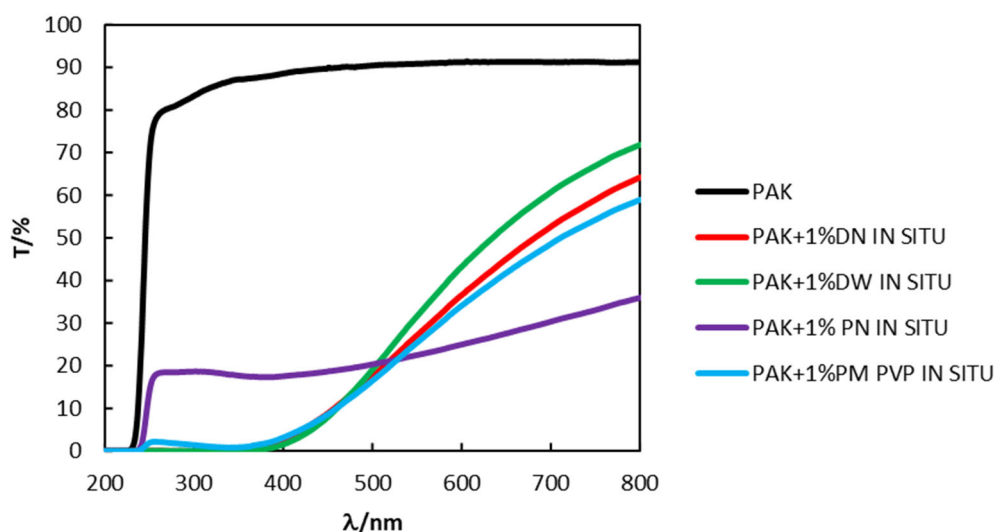


Slika 48. UV-Vis transmitancijski spektari PAK/TiO₂ *ex situ* premaza.

Iz slike 48 vidljivo je da svi premazi pokazuju transmitanciju u UV-dijelu spektra iznad 230 nm i u cijelom vidljivom dijelu spektra. Čisti PAK ima veliku transmitanciju u UV-području ali i u vidljivom području, što upućuje na proziran film ali i slabu UV-zaštitu. Dodatak punila TiO₂ znatno smanjuje transmitanciju PAK filmova u UV ali i vidljivom dijelu spektra što utječe na prozirnost premaza. Za metalne okside, kao što je TiO₂, ranija istraživanja upućuju da ima izraženu tendenciju apsorbaranja UV-zračenja posebno pri nižim valnim duljinama [120].

Dodatak DN i DW punila uzrokuje smanjenje transmitancije PAK premaza pripremljenog *ex situ* načinom pripreve u UV-dijelu spektra ali i u vidljivom dijelu spektra što znači da se prozirnost PAK filma dodatkom punila smanjila. Ranija istraživanja Aloui i sur. [89] ukazala su da dolazi do smanjenja transmitancije u vidljivom dijelu spektra koja uzrokuje zamućenje filma, a time i smanjenje prozirnosti. Usporedbom transmitancija premaza s DN i DW punilima u UV-području vidljivo je da premaz s DW ima manju transmitanciju dok premaz s DN punilom neznatno veću što upućuje da dodatak DW punila osigurava bolju UV-zaštitu u odnosu na *ex situ* premaz s DN punilom. Transmitancija u vidljivom području raste kod oba premaza, ali znatniji porast je vidljiv kod *ex situ* premaza s DW što ukazuje da dodatak DW punila manje narušava prozirnost PAK filma u odnosu na *ex situ* premaz s DN punilom.

Praškasta punila PN i PM PVP također smanjuju transmitanciju u UV-području ali i narušavaju prozirnost PAK filma. Dodatak PN punila smanjuje transmitanciju u UV-području ali manje u odnosu na ostale *ex situ* premaze što upućuje da PN punilo ima manja UV-zaštitna svojstva. Međutim *ex situ* premaz s PN punilom ima najveću transmitanciju u vidljivom području u usporedbi s ostalim *ex situ* pripremljenim premazima što upućuje da dodatak PN punila manje narušava prozirnost PAK filma u odnosu na ostale *ex situ* premaze. *Ex situ* premaz s PM PVP punilom ima nižu transmitanciju u UV-području u usporedbi s premazom s PN punilom što ukazuje da dodatak PM PVP pruža bolju UV-zaštitu PAK filmu. Prema tome može se zaključiti da modifikacija površine TiO_2 s PVP povećava UV-apsorbirajuću moć TiO_2 . Transmitancija *ex situ* premaza s PM PVP je niža u vidljivom dijelu spektra što ukazuje na manju prozirnost *ex situ* premaza s PM PVP u odnosu na *ex situ* premaz s PN punilom.



Slika 49. UV-Vis transmitancijski spektri PAK/ TiO_2 *in situ* premaza.

Prema slici 49 vidljivo je da dodatak punila snižava transmitanciju PAK-a u *in situ* pripremljenim premazima u UV i vidljivom dijelu spektra što upućuje da se smanjuje prozirnost PAK premaza dodatkom punila. Dodatak punila u disperziji DN i DW utječe na sniženje transmitancije PAK filma. Dodatak DN i DW punila u potpunosti blokira prolazak zračenja u cijelom UV-području (200 – 400 nm), dok transmitancija *in situ* premaza s DN i DW u vidljivom području raste, međutim ona je niža u odnosu na čisti PAK pa se može zaključiti da dodatak punila DN i DW zamućuje PAK premaz, odnosno narušava prozirnost PAK premaza. Usporedbom transmitancija *in situ* premaza s DW i DN u vidljivom području vidljivo je da *in situ* premaz s DW ima veću prozirnost u odnosu na *in situ* premaz s DN punilom.

Transmitancija PAK premaza pripremljenog *in situ* se smanjuje dodatkom praškastih punila PN i PM PVP u UV i vidljivom dijelu spektra. Uspoređujući *in situ* premaze s PN i PM PVP vidljivo je da je transmitancija PAK filma niža dodatkom PM PVP punila u UV-području nego dodatkom PN punila, što upućuje da modifikacija površine TiO₂ s PVP povećava UV-apsorbirajuću moć TiO₂ što je slučaj i kod *ex situ* premaza s PM PVP punilom. *In situ* premaz s PM PVP ima veću transmitanciju u vidljivom području što ukazuje na veću prozirnost u usporedbi s *in situ* premazom s PN punilom.

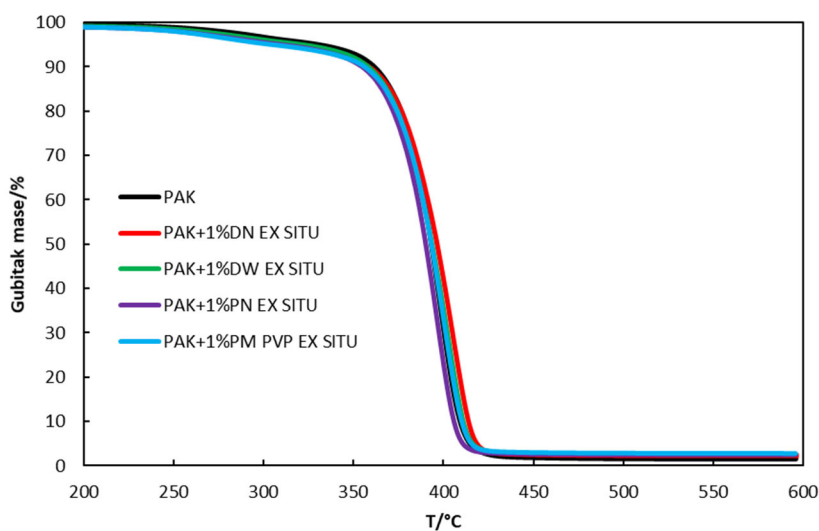
Usporedbom transmitancija *ex situ* i *in situ* pripremljenih premaza vidljivo je da bolju UV-zaštitu nude *in situ* pripremljeni premazi te imaju veću transmitanciju u vidljivom području odnosno veću prozirnost u usporedbi s *ex situ* premazima. Rezultati morfologije ukazali su na bolju raspodjelu i dispergiranost punila u *in situ* pripremljenim premazima pa je za očekivati bilo veću transmitanciju u vidljivom području kod *in situ* pripremljenih premaza u odnosu na *ex situ* premaze. Prema tome premaz koji nudi najveću prozirnost u vidljivom području i pruža najveću UV-zaštitu je *in situ* premaz s DW punilom.

4.1.5. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ premaza

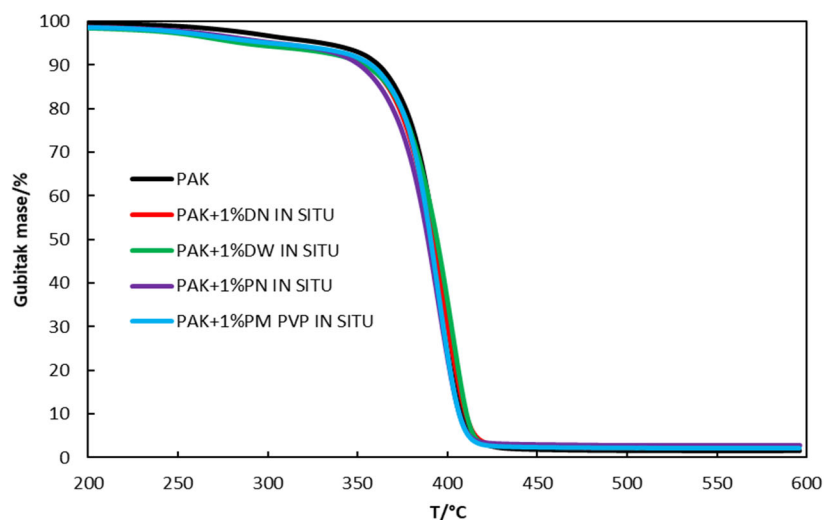
Toplinska stabilnost polimera definirana je kao sposobnost polimernog materijala da se ne mijenja djelovanjem topline te tako sačuva svojstava, kao što su čvrstoća, žilavost ili elastičnost pri zadanoj temperaturi [121]. Toplinska stabilnost polimera obično se određuje termogravimetrijskom analizom (TGA). Prati se gubitak mase kao funkcija povećanja temperature. Iz termogravimetrijske krivulje određuju se karakteristične temperature kao $T_x\%$ (gdje je x gubitak mase, npr. 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 %). Razgradnja polimernih lanaca zbog zagrijavanja može se objasniti različitim mehanizmima. Ona ovisi o temperaturi zagrijavanja,

brzini zagrijavanja i atmosferi u kojoj se odvija zagrijavanje (N_2 , ili N_2 i O_2 u određenom omjeru). Razgradnja polimera može biti izazvana toplinom (toplinska razgradnja) ili kisikom (oksidativna ili termooksidativna razgradnja). Reakcije toplinske razgradnje mogu se odvijati preko radikalskog, ionskog ili molekulskog mehanizma. Toplinska stabilnost polimera uvelike ovisi o kemijskoj strukturi, stupnju kristalnosti, molekulskoj masi polimera, te o dodanim aditivima. Dobro je poznato da aromatske strukture u polimeru i umreženja poboljšavaju toplinsku stabilnost polimera. S druge strane, dvostruke veze ili strukture koje sadrže kisik u glavnom lancu čine polimere manje otpornima na visoke temperature. Općenito vrijedi da slabije veze (npr. $C=O$) i neke krajnje skupine (kao hidroksilne skupine) doprinose smanjenju toplinske stabilnosti polimera. Polimeri koji sadrže jake veze, poput $Si-O$, $Si-N$, ali i $C-X$ veze (gdje je X atom halogena), obično su toplinski stabilniji [122], [123].

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka punila na toplinsku stabilnost PAK i PAK/ TiO_2 *ex situ* i *in situ* pripremljenih premaza. Određene su termogravimetrijske (TGA) krivulje za sve istraživane premaze u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}C$ do $600\text{ }^{\circ}C$ uz brzinu zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$ i prikazane su na slikama 50 i 51 u rasponu temperatura od $200\text{ }^{\circ}C$ do $600\text{ }^{\circ}C$.

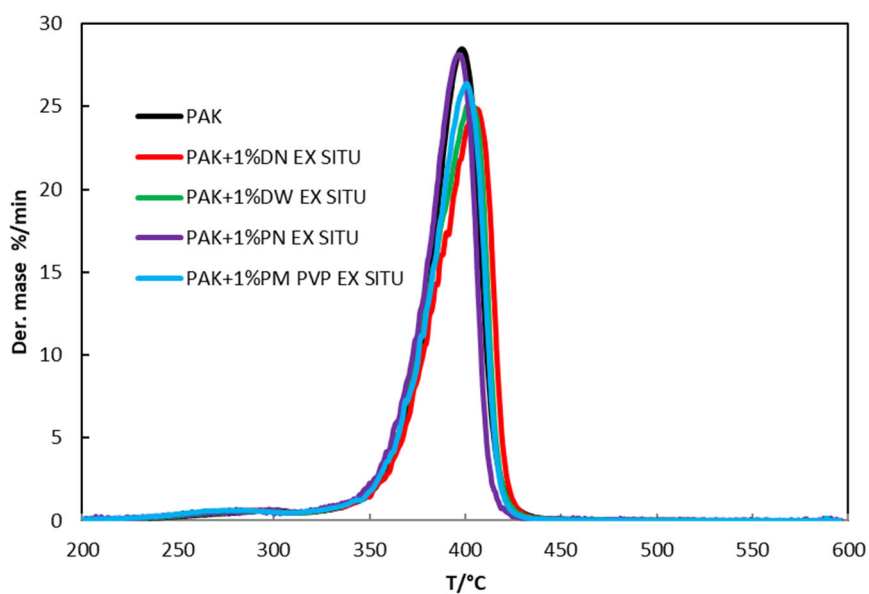


Slika 50. TGA krivulja PAK i PAK/ TiO_2 *ex situ* premaza.

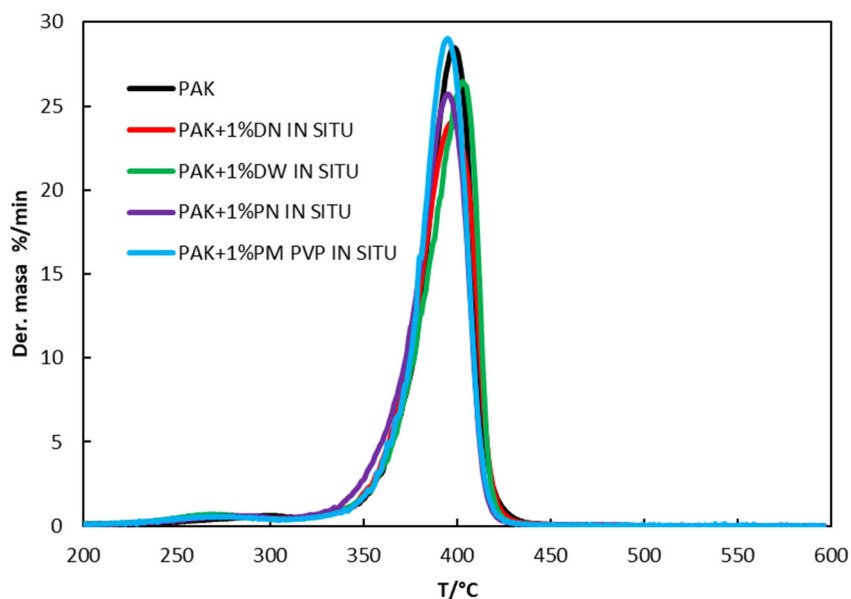


Slika 51. TGA krivulja PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza.

Iz TGA krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja svih uzoraka odvija u području od 350 do 425 °C u kojem se gubi glavina mase. Početna temperatura razgradnje je oko 250 °C. Diferencijalne TG krivulje (DTG) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza prikazane su na slikama 52 i 53.



Slika 52. DTG krivulja PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza.



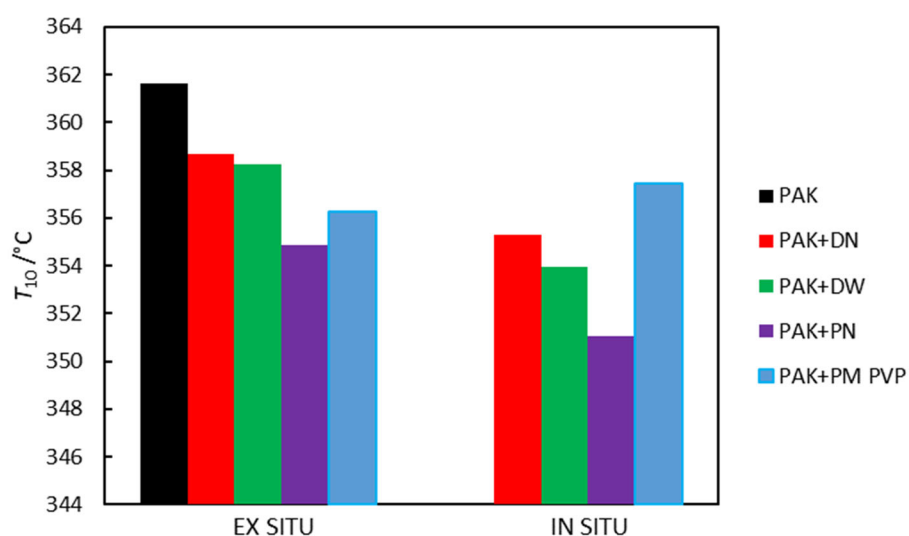
Slika 53. DTG krivulja PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza.

DTG krivulje PAK/TiO₂ *in situ* i *ex situ* premaza pokazuju dva stupnja razgradnje, prvi u području 220 do 320 °C i drugi u području od 350 do 450 °C. Prema ranijim istraživanjima [123] u prvom stupnju razgradnje dolazi do isparavanja zaostalih organskih tvari kao što su neizreagirani monomeri, ostatci emulgatora. Maksimum na DTG krivulji označava temperaturu pri kojoj je brzina razgradnje uzorka najveća. U prvom stupnju razgradnje maksimalne brzine razgradnje za sve uzorke se ne razlikuju, dok kod drugog stupnja ima znatnijih razlika, *in situ* pripremljeni premaz s PM PVP i *ex situ* pripremljen premaz s PN se najbrže razgrađuju.

Obradom TGA i DTG krivulja dobivene su temperature pri kojima uzorci izgube određenu količinu mase, u tablici 11 su navedene karakteristične temperature, tj. temperature pri kojima je gubitak mase uzorka 10, 30, 50, 70 i 90% početne mase, temperature maksimalne brzine razgradnje $T_{\max}$. Temperature koje prikazuju gubitak 10% mase, odnosno predstavljaju početak razgradnje dane su na slici 54.

Tablica 11. Rezultati TGA analize PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza

Premazi	Temperatura razgradnje za određeni gubitak mase/°C					
	$T_{10\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$	$T_{70\%}$	$T_{90\%}$	T_{max}
PAK	361,64	384,14	393,17	400,34	409,19	398,12
PAK+DN EX SITU	358,68	385,07	396,44	404,99	413,89	405,21
PAK+DW EX SITU	358,25	382,51	393,62	402,11	410,93	401,79
PAK + PN EX SITU	354,89	380,16	390,12	397,48	405,83	396,90
PAK+ PM PVP EX SITU	356,24	382,24	393,27	401,17	410,12	400,72
PAK + DN IN SITU	355,32	381,36	391,74	400,19	410,11	396,98
PAK + DW IN SITU	353,97	383,04	394,09	402,21	410,57	402,72
PAK + PN IN SITU	351,08	378,45	389,07	397,04	406,57	394,90
PAK + PM PVP IN SITU	357,46	381,83	390,60	397,60	406,47	394,64



Slika 54. Promjena temperature početka razgradnje (10%-tni gubitak mase) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.

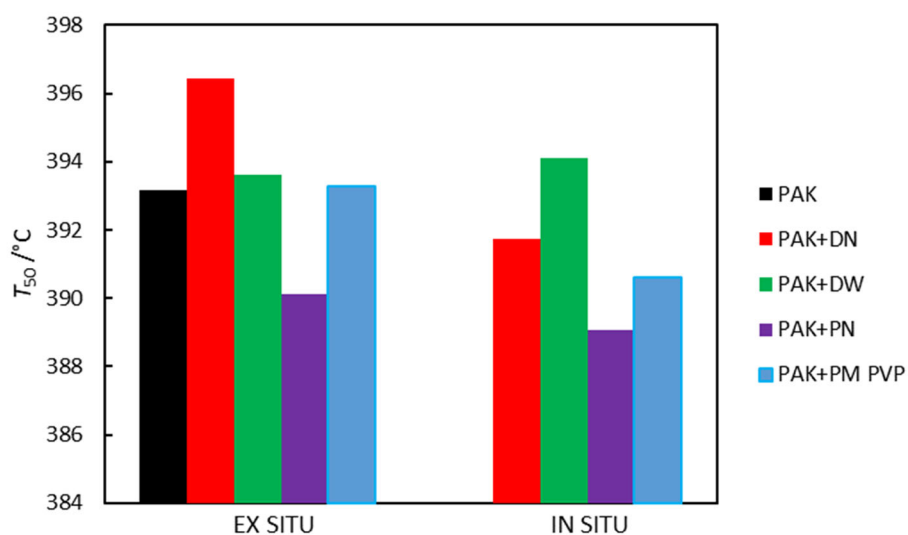
Općenito, poboljšanje toplinske stabilnosti polimera dodatkom punila može se objasniti pomoću nekoliko mehanizama. Dodatak punila smanjuje pokretljivost lanaca polimera te se tako smanjuje toplinski inducirano naprezanje osnovnog lanca polimera, a time i smanjenje cijepanja lanaca. Nanočestice poboljšavaju toplinsku stabilnost polimeru jer posjeduju

barijerna svojstva, odnosno usporavaju prijenos topline i prijenos mase te tako otežavaju izlazak produkata toplinske razgradnje iz polimera [124].

Istraživanja [125] dodatka CeO_2 i ZnO na toplinsku stabilnost PAK-a prije i nakon izlaganja UV-zračenju pokazala su da dodatak punila smanjuje toplinsku stabilnost kao i izlaganje UV-zračenju. Ranija istraživanja [126] utjecaja dodatka punila ZnO i Al_2O_3 na toplinsku stabilnost PMMA pokazala su poboljšanje toplinske stabilnosti PMMA, a učinci odgovorni za poboljšanje su smanjenje pokretljivosti lanaca i tendencija nanočestica da eliminiraju slobodne radikale odnosno uspore proces depolimerizacije. Raspodjela i dispergiranoost nanočestica punila također utječu na toplinsku stabilnost polimera, pa tako homogena raspodjela punila SiO_2 u polimernoj matrici poliamida 6 (PA6) utječe na povećanje temperature razgradnje odnosno dovodi do poboljšanja toplinske stabilnosti PA6 polimera [127].

Prema slici 54 vidljivo je da dodatak TiO_2 punila smanjuje toplinsku stabilnost PAK-a na početku toplinske razgradnje te je moguće da hidroksilne skupine na površini TiO_2 kataliziraju toplinsku razgradnju PAK-a, odnosno ubrzavaju početak toplinske razgradnje PAK-a.

Kako bi se istražio utjecaj punila u kasnijim fazama razgradnje analizirana je temperatura pri kojoj uzorak gubi 50% svoje mase (T_{50}), a rezultati su prikazani na slici 55.



Slika 55. Promjena temperature koja odgovara 50%-tnom smanjenju mase PAK i PAK/ TiO_2 *ex situ* i *in situ* nanokompozita.

U kasnijim fazama razgradnje odnosno pri 50% razgradnji, vidljivo je da se dodatkom punila ne mijenja znatno toplinska stabilnost odnosno temperature T_{50} za sve uzorke su unutar $393 \pm$

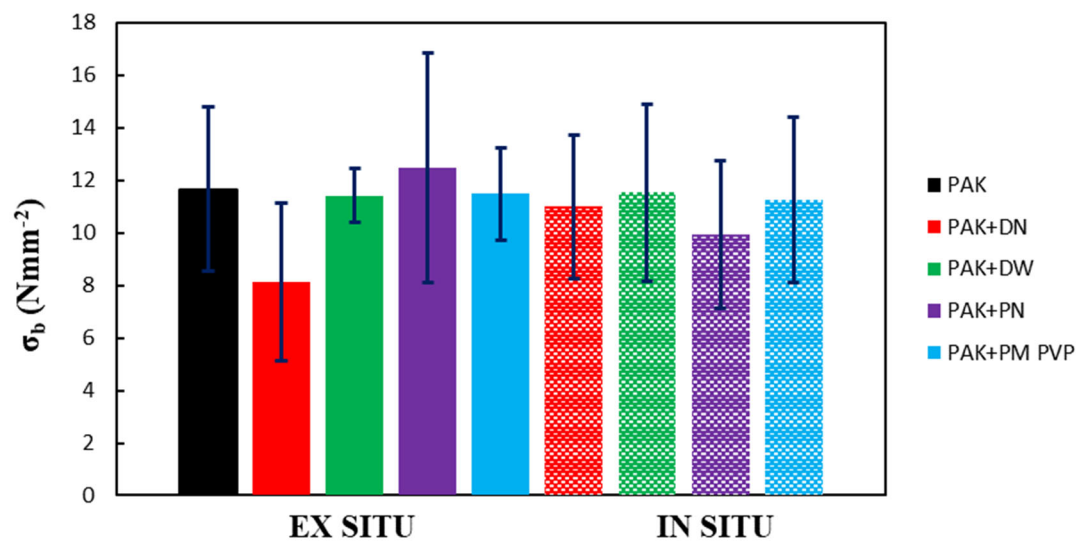
3 °C. Ovi rezultati upućuju da dodatak punila u kasnijim fazama toplinske razgradnje ne utječe na toplinsku stabilnost PAK-a. Moguće objašnjenje za dobivene rezultate su smanjene interakcija između PBA segmenta u PAK polimeru i TiO₂ pri visokim temperaturama [41]. PBA ima vrlo nisku temperaturu staklastog prijelaza (-49 do -53°C), pa stoga ne može ostvariti dobre interakcije s TiO₂ pri visokim temperaturama. Međufazne interakcije između PBA segmenta u polimeru i nanočestice TiO₂ mogu oslabiti na visokim temperaturama, što dovodi do sniženja toplinske stabilnosti PAK-a dodatkom nanopunila TiO₂ [128].

Prema svemu navedenom može se zaključiti da dodatak punila TiO₂ ne utječe na toplinsku stabilnost PAK-a, a mogući razlog je premala količina TiO₂ koja nije dostatna kako bi smanjila toplinski induciranu pokretljivost polimernih lanaca.

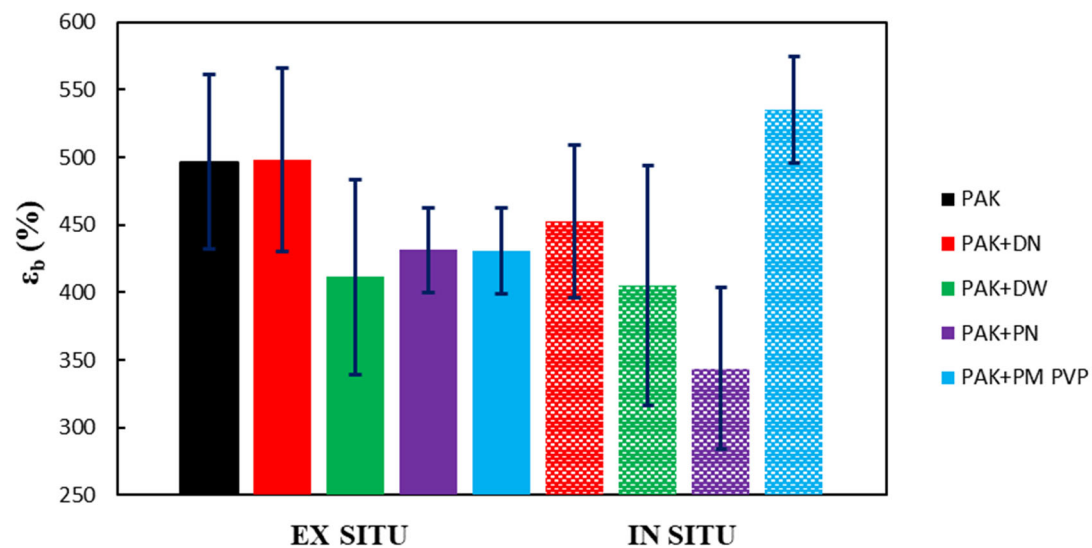
4.1.6. Mehanička svojstva PAK i PAK/TiO₂ premaza

Važan čimbenik za ocjenu uporabnih karakteristika materijala predstavljaju mehanička svojstva nanokompozita. Na mehanička svojstva nanokompozita znatno utječu karakteristike polimera, jačina interakcija na međupovršini polimer/punilo, karakteristike punila kao što su specifična površina i veličina čestica punila, te količina, raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici [129]. Teorija polimernih nanokompozita predviđa da dobre interakcije između polimera i punila dovode do poboljšanih mehaničkih svojstava, odnosno svojstva međufaze izravno utječu na mehanička svojstva nanokompozita [130]. Uloga međufaze je prijenos napreznja i elastične deformacije s polimera na punilo. Slabe interakcije u međufazi ukazuju na slab prijenos napreznja s polimera na punilo, a to dovodi do slabijih mehaničkih svojstava. Ranija istraživanja [131] utjecaja dodatka TiO₂ na mehanička svojstva epoksidne smole (EP) pokazala su da dodatak punila povećava modul elastičnosti i čvrstoću. Također je ukazano da dobra raspodjela TiO₂ ima znatnu ulogu u poboljšanju mehaničkih svojstava EP-a, jer dobra dispergiranoost punila rezultira jednolikom raspodjelom napreznja te se smanjuje koncentracija napreznja.

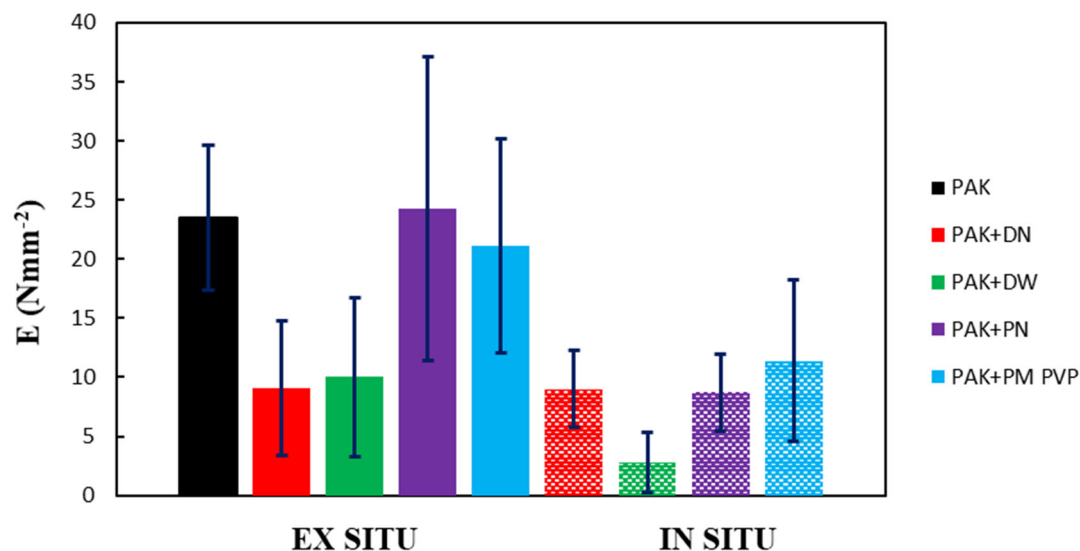
Vrijednosti prekidne čvrstoća (σ), prekidnog istežanja (ε) i modula elastičnosti (E) za PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaze dobivene iz krivulje napreznja-istežanja prikazane su na slikama 56, 57, 58.



Slika 56. Prekidna čvrstoća PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.



Slika 57. Prekidno istezanje PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.



Slika 58. Modul elastičnosti PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.

Iz rezultata prikazanih na slikama 56, 57, 58 vidljivo je znatno rasipanje rezultata što može biti posljedica male debljine filma premaza (50 μm) i/ili prisutnosti aglomerata u filmovima premaza. Prema rezultatima ispitivanja mehaničkih svojstava vidljivo je da dodatak punila nema znatnog utjecaja na prekidnu čvrstoću PAK-a. Prekidno istezanje se dodatkom punila kod većine premaza neznatno smanjuje, izuzetak je jedino *in situ* premaz s PM PVP punilom koji pokazuje veće istezanje u odnosu na PAK. Razlog tome može biti zbog modifikacije punila TiO₂ s PVP-om koja osigurava lakši prijenos naprezanja s PAK-a na punilo, a time i veće vrijednosti prekidnog istezanja. Modul elastičnosti PAK-a se također smanjuje dodatak punila TiO₂ što nije u skladu s ranijim istraživanjima [132], [133]. Za očekivati je bilo da će se modul elastičnosti, a time i prekidna čvrstoća povećati dodatkom krutih čestica jer je modul elastičnosti krutih čestica veći od modula osnovnog premaza. Međutim, budući da je mala koncentracija krutih čestica, odnosno u istraživanim sustavima 1 mas.%, porast modula elastičnosti nije postignut [134]. Značajnija razlika u mehaničkim svojstvima odnosno prekidnoj čvrstoći, prekidnom istezanju i modulu elastičnosti s obzirom na način pripreme nije uočena. Budući da je mala količina odnosno 1 mas.% dodanog punila TiO₂ nije za očekivati neke značajnije promjene u mehaničkim svojstvima PAK-a.

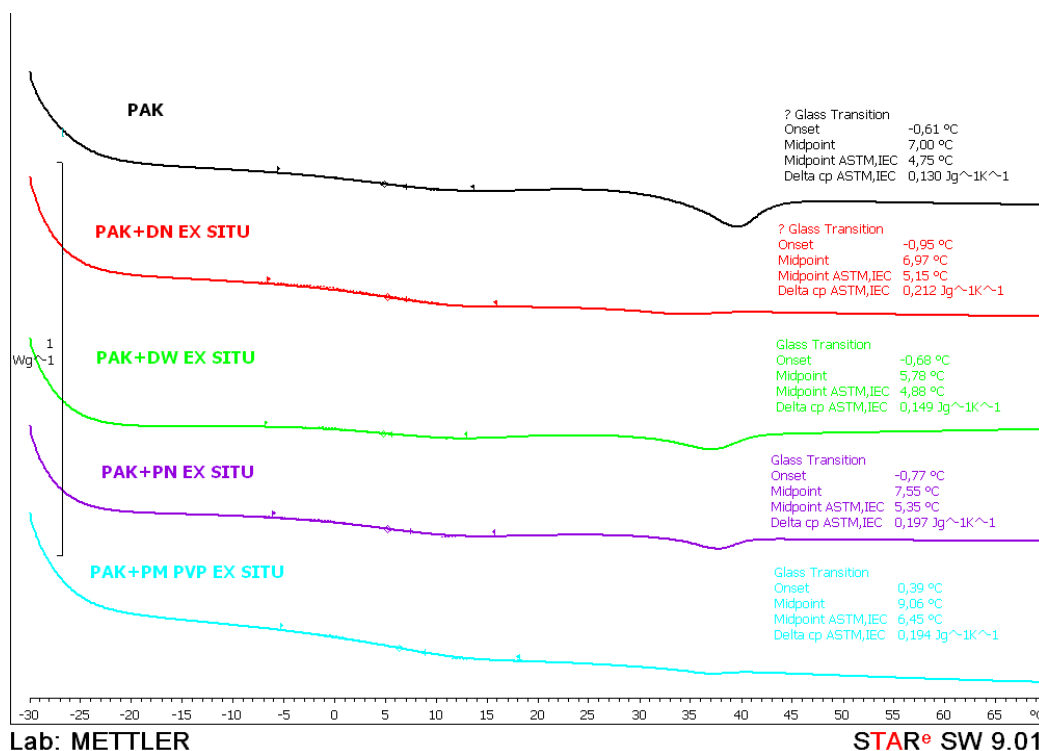
4.1.7. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja

Temperature staklastog prijelaza PAK i PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *ex situ* i *in situ* načinom pripreme istraživane su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).

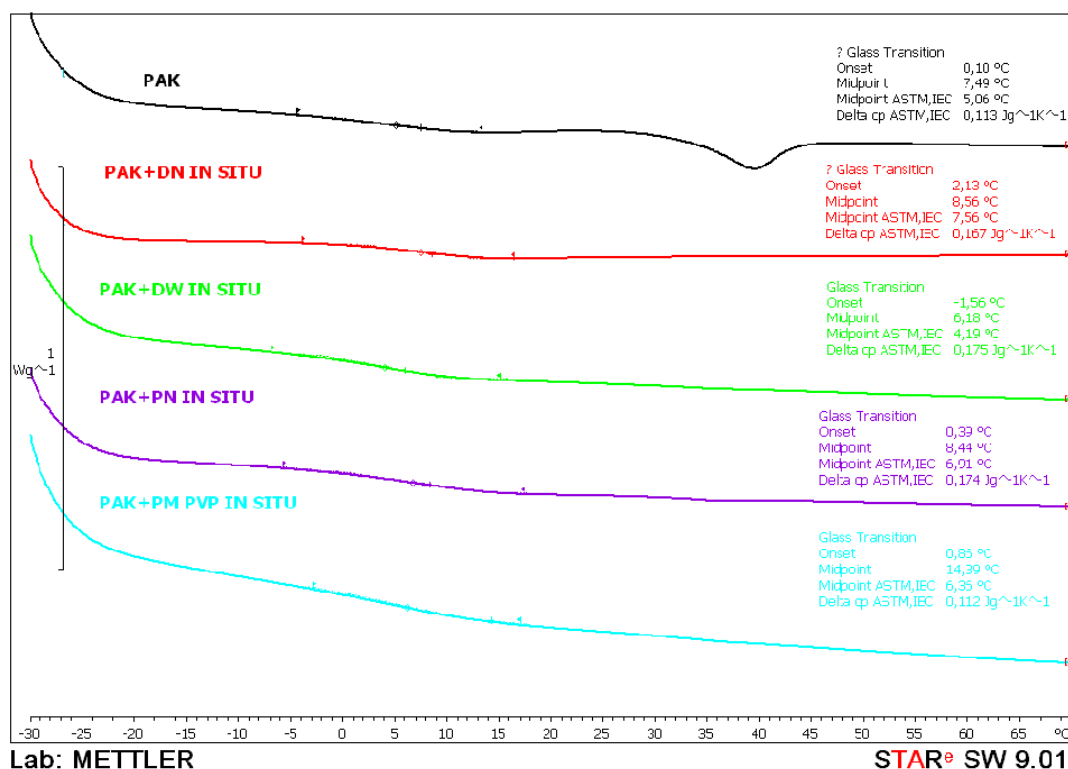
Temperatura staklastog prijelaza T_g , je važna karakteristična vrijednost polimernih sustava koja određuje njihovu konačnu uporabu. Ona ovisi o molekulskoj masi, molekulskoj strukturi, debljini filma polimera, količini vlage itd. Iz literature [135] su uzete T_g vrijednosti homopolimera PMMA i PBA te one iznose 109°C i -53°C, a vrijednost teorijske temperature staklastog prijelaza kopolimera P(MMA-co-BA) može se izračunati preko Gordon-Taylor jednadžbe ili Foxove jednadžbe.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{1 - x_1}{T_{g2}} \quad (21)$$

Ranija istraživanja [14], [91] pokazala su da se dodatkom punila, T_g polimerne matrice može povećati jer punilo ograničava pokretljivost polimernih lanaca. Dobiveni DSC termogrami za PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaze prikazani su na slikama 59 i 60.



Slika 59. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *ex situ* prije izlaganja UV-zračenju.



Slika 60. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *in situ* prije izlaganja UV-zračenju.

Teorijska vrijednost temperature staklastog prijelaza izračunata iz Foxove jednadžbe za kopolimer P(MMA-*co*-BA) iznosi 6,21 °C, dok je eksperimentalna vrijednost nešto niža i iznosi 4,75 °C.

Iz prikazanih DSC termograma vidljivo je da je procesom kopolimerizacije nastao statistički kopolimer jer je vidljiv samo jedan staklasti prijelaz odnosno jedan T_g . Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza za istraživane sustave dane su u tablici 12.

Tablica 12. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza T_g za PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaze.

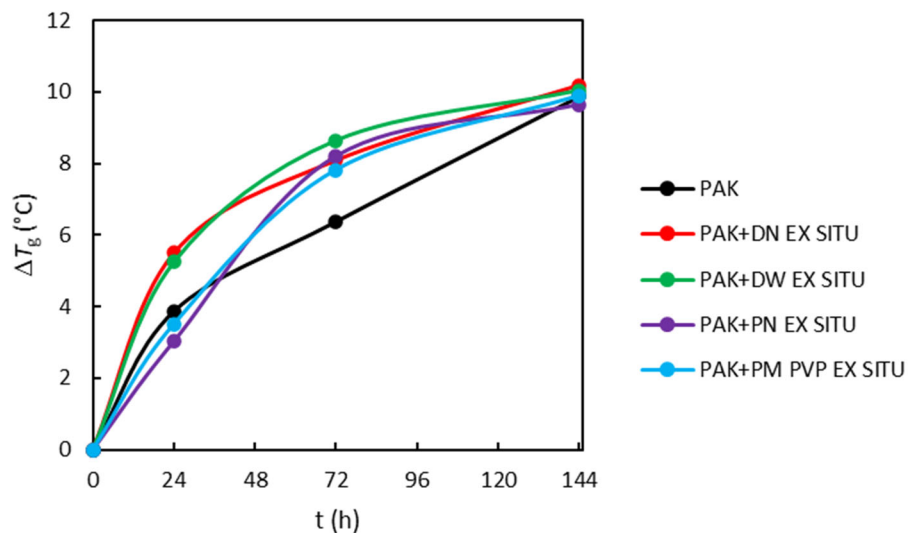
PREMAZ	$T_g/^\circ\text{C}$	PREMAZ	$T_g/^\circ\text{C}$
PAK	4,75		
PAK+DN EX SITU	5,15	PAK+DN IN SITU	7,56
PAK+DW EX SITU	4,88	PAK+DW IN SITU	4,19
PAK+PN EX SITU	5,35	PAK+PN IN SITU	6,91
PAK+PM PVP EX SITU	6,45	PAK+PM PVP IN SITU	6,36

Iz tablice 12 i iz DSC termograma vidljivo je da dodatak punila ne utječe znatno na temperaturu staklastog prijelaza PAK-a. Može se pretpostaviti da je taj rezultat posljedica male količine nanopunila TiO₂ i velike fleksibilnosti PAK-a uzrokovane BA ili zbog slabih interakcija između polimera i punila. Također nije vidljiva znatna razlika u T_g vrijednostima između PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *in situ* i *ex situ* načinom priprave.

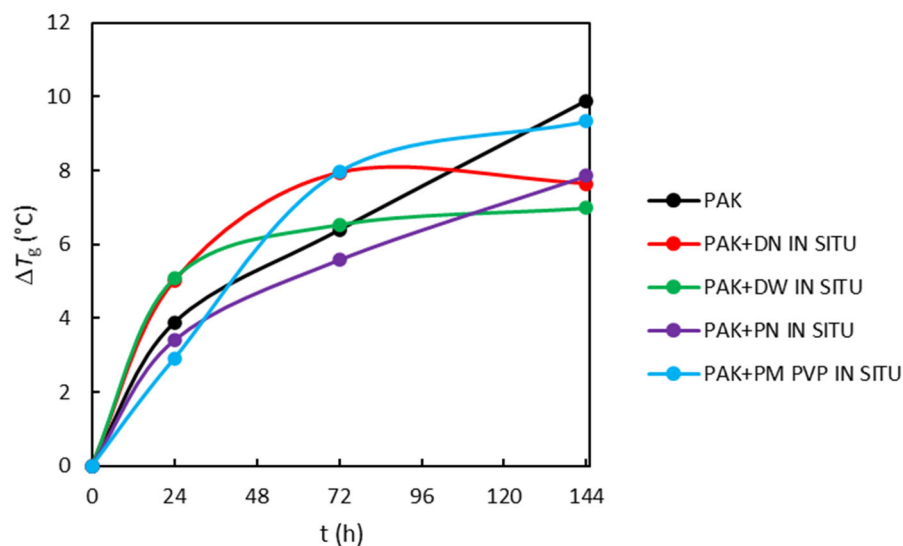
Razlika vrijednosti temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) nakon određenog vremena izlaganja UV-zračenju za PAK i PAK/TiO₂ prikazane su na slikama 61 i 62. Vidljivo je da UV-izlaganje povećava temperaturu staklastog prijelaza PAK i PAK/TiO₂ premaza. Ovaj trend povećanja T_g izlaganjem UV-zračenju pripisuje se stvaranju umreženih struktura, budući da umreženja dodatno ograničavaju pokretljivost polimernih lanaca te tako smanjuju pokretljivost i slobodni volumen polimernih lanaca [80], [82].

UV-apsorpcija nanočestica TiO₂ u polimernoj matrici može izazvati dva suprotna učinka: UV-zaštitu ili UV-razgradnju polimera zbog fotokatalitičke aktivnosti TiO₂. Fotokatalitički učinak proizlazi iz mogućnosti stvaranja parova pozitivnih elektronskih praznina, koje zajedno s negativnim elektronima mogu reagirati s vodom, molekulama kisika ili hidroksilnim skupinama na površini nanočestica TiO₂, što dovodi do stvaranja slobodnih radikala (slika 14). Nastali slobodni radikali odgovorni su za razgradnju polimera pokretanjem fotokatalitičkih reakcija.

Zanimljivo je primijetiti da premazi pripremljeni *ex situ* pokazuju veće povećanje temperature staklastog prijelaza u usporedbi s PAK-om. Ranija istraživanja [89] [12] također su ukazala da nakon UV-izlaganja PAK premazi s dodatkom TiO₂ pokazuju veći porast temperature staklastog prijelaza od čistog PAK-a, što se pripisuje fotokatalitičkom učinku nanočestica TiO₂. *In situ* pripremljeni premazi s dodatkom praškastih nanopunila (PN i PM PVP) imaju blagi učinak na temperaturu staklastog prijelaza na početku UV-razgradnje (nakon 24 sata UV-izlaganja), dok premazi s nanopunilima u vodenoj disperziji (DN i DW) pokazuju povećanje temperature staklastog prijelaza u usporedbi s PAK-om. Međutim, nakon daljnjeg izlaganja UV-zračenju do 144 h, svi ispitivani *in situ* pripremljeni premazi PAK/TiO₂ pokazuju manju promjenu temperature staklastog prijelaza u usporedbi s PAK-om, što ukazuje na UV-zaštitni učinak TiO₂.



Slika 61. Promjena temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza tijekom UV-izlaganja.



Slika 62. Promjena temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza tijekom UV-izlaganja.

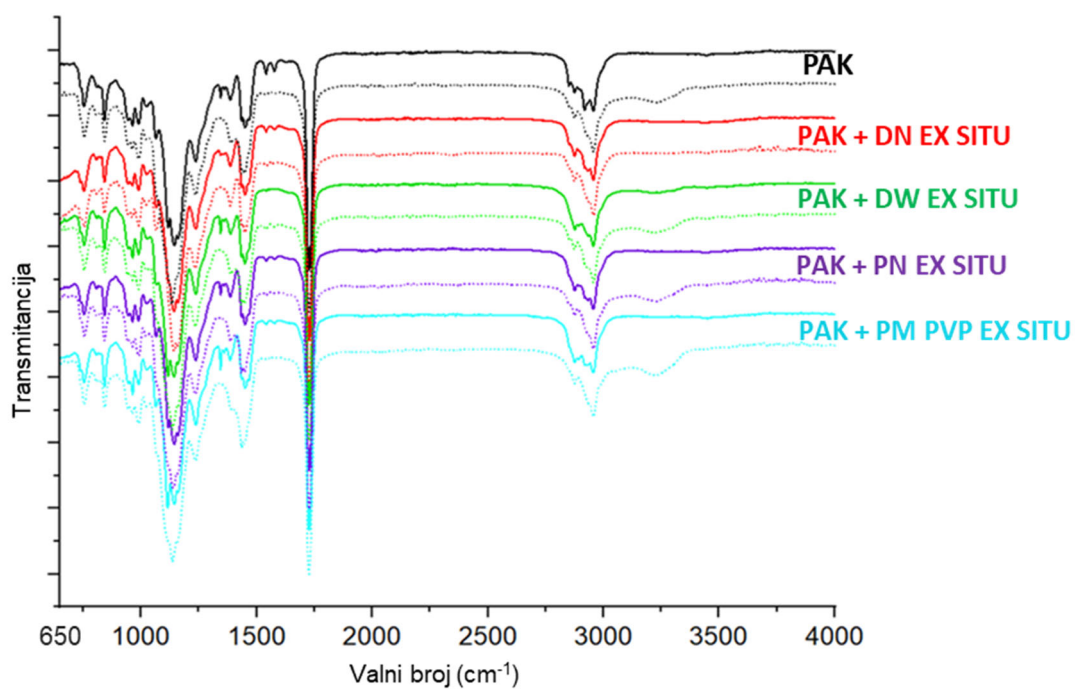
Rezultati ukazuju na to da način pripreme utječe na UV-zaštitna svojstva premaza. *Ex situ* premazi ne pokazuju UV-zaštitna svojstva, dok *in situ* premazi pokazuju bolju UV-zaštitu. Rezultati morfologije usporedno su pokazali veću aglomeraciju u *ex situ* premazima u odnosu na *in situ* pripremljene premaze. Aglomerirane nanočestice TiO₂ u *ex situ* premazima onemogućuju učinkovito isparavanje vode iz premaza prilikom sušenja te jedan dio vode zaostaje u premazu te se tako stvaraju područja bogata vodom u premazu koja iniciraju proces UV-razgradnju, odnosno ubrzavaju proces UV-razgradnje [87]. Također, rezultati mjerenja

transmitancije pokazali su nižu transmitanciju u UV-području kod *in situ* premaza u odnosu na *ex situ* premaze (slike 48 i 49).

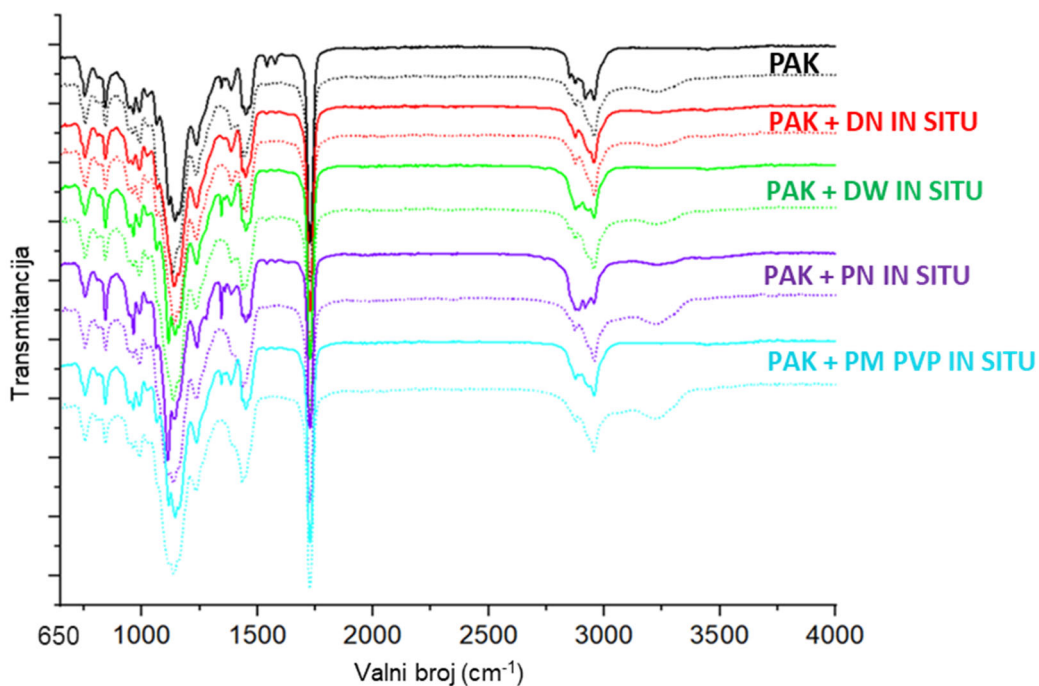
4.1.8. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO₂ premaza nakon UV-izlaganja

Infracrvena spektroskopija pouzdana je tehnika koja omogućuje određivanje kemijskih promjena uzrokovanih procesom UV-razgradnje. Proces UV-razgradnje polimernih premaza uključuje procese fotooksidacije polimera, poput cijepanja lanca, umrežavanja i stvaranja produkata oksidacije. Osim toga, UV-razgradnja polimera može biti posljedica cijepanja lanca i makroradikalne disproporcijacije, što rezultira terminalnim dvostrukim vezama [87]. U sustavima koji sadrže TiO₂, ova makroradikalna disproporcija može biti potaknuta zbog TiO₂ kao fotokatalizatora izloženog UV-zračenju. Makroradikalna disproporcija polimernih lanca izazvala bi stvaranje -OH i C=O skupina [76], [87], [88]. FTIR spektri PAK, PAK/TiO₂ premaza prikazani su na slikama 63 i 64. Dobiveni spektri svih uzoraka pokazuju vrpce koje se pripisuju poliakrilatima i dobro se slažu s literaturnim podacima [136], [137]. Vrpce vidljive u spektru u rasponu 2956–2873 cm⁻¹ odgovaraju C-H istezanju metilnih (-CH₃) i metilenskih (-CH₂) skupina. Posebno izražena vrpca pri 1727 cm⁻¹ ukazuje na vibracije istezanja karbonilne skupine, C=O. Nadalje, vrpce pri 1236 cm⁻¹ odgovaraju savijanju C-C-O, 1140 cm⁻¹ savijanju C-O-C i 755 cm⁻¹ savijanju skupine C-C. Dodatkom punila TiO₂, vrpce koje ukazuju na prisutnost TiO₂ očekuju se u rasponu 400-800 cm⁻¹ što odgovara istezanju Ti-O i pri 1600 cm⁻¹ koje se pripisuju savijanju Ti-OH skupina. Međutim, gore spomenute vrpce ne mogu se jednoznačno pripisati TiO₂ jer se na tim valnim brojevima nalaze i vrpce koje se pripisuju PAK-u te se stoga može ustanoviti da su vrpce TiO₂ prekrivene PAK vrpčama ili da je dodatak niske koncentracije odnosno 1 mas.% TiO₂ ispod granica detekcije FTIR instrumenta [138].

Iz dobivenog FTIR spektra (slike 63 i 64) premaza prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija), vidljivo je da se nakon UV-izlaganja pojavljuje -OH vrpca, koja se može povezati s oksidacijskim reakcijama koje nastaju tijekom UV-razgradnje [125], [139], [140], [141]. Promjene u vrpčama pri 2956 cm⁻¹ i 2873 cm⁻¹, koje su također vidljive, mogu ukazivati na stvaranje monomera uslijed cijepanja lanca PAK-a [12]. Neke od karakterističnih IR vrpce funkcionalnih skupina premaza i njihove promjene nakon izlaganja UV-zračenju prikazane su u tablici 13.



Slika 63. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija).



Slika 64. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija).

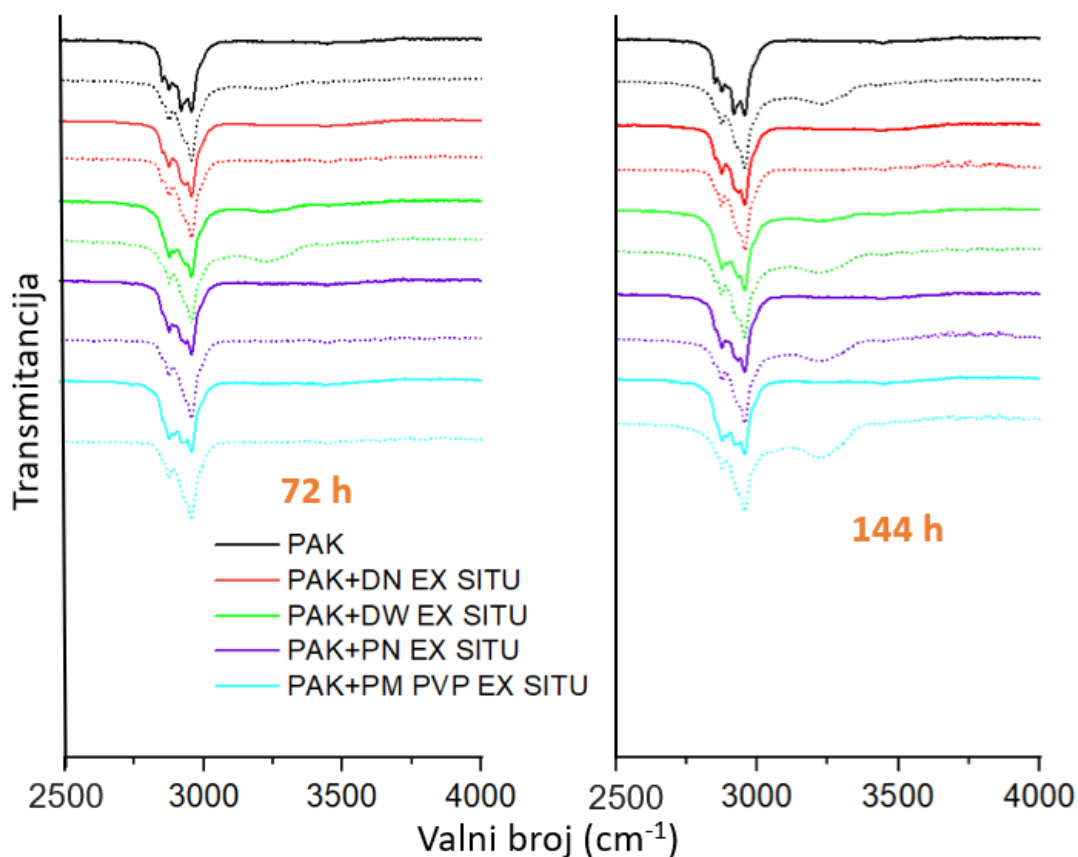
Tablica 13. Promjena IR apsorpcije karakterističnih funkcionalnih skupina PAK i PAK/TiO₂ premaza prije i nakon 144 h UV-izlaganja.

IR vrpca(cm ⁻¹)	Funkcionalne skupine	Prije UV-izlaganja	Poslije 144 h UV-izlaganja	Zapažanja	
				Intenzitet	Promjene
3228	O-H	-	+	slab	povećanje
2956	C-H istezanje metilnih skupina (-CH ₃)	+	+	jak	povećanje
2873	C-H istezanje metilenskih skupina (-CH ₂)	+	+	slab	smanjenje
1726	C=O istezanje u esterskim skupinama	+	+	izrazito jak	povećanje

Napomena: „+“: apsorpcija; "-": nema apsorpcije

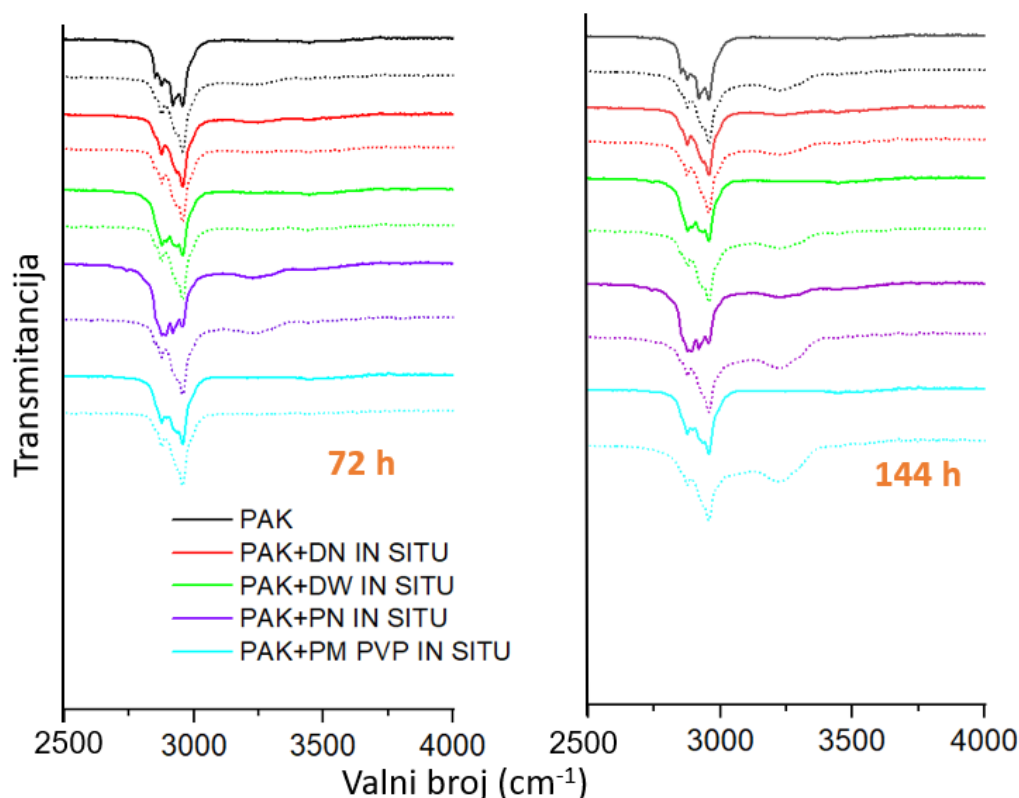
Uspoređujući intenzitet karakterističnih vrpca premaza prije i nakon UV-izlaganja iz tablice 13 može se vidjeti da se intenzitet vrpca koje odgovaraju istezanju metilenskih skupina (-CH₂) na 2873 cm⁻¹ smanjuje i vrpce koje odgovaraju istezanju metilnih skupina (-CH₃) na 2956 cm⁻¹ povećavaju tijekom izlaganja UV-zračenju, što može biti povezano sa stvaranjem monomera uslijed cijepanja lanca, kako je i ranije navedeno. IR vrpce koje odgovaraju hidroksilnoj skupini (-OH) i karbonilnoj skupini (C = O) obično su povećavaju, što se može povezati sa stvaranjem produkata oksidacije tijekom procesa UV-razgradnje [87], [88], [142].

Na slikama 65 i 66 prikazane su usporedno promjene u vrpcama -CH₂, -CH₃ i -OH nakon 72 h i 144 h UV-izlaganja za PAK, PAK/TiO₂ premaze. Vidljivo je da su promjene u istezanju -CH₂ i -CH₃ vidljive i nakon 72 h UV-izlaganja što ukazuje na nastanak monomernih jedinica već nakon 72 h. Nakon 72 h UV-izlaganja -OH vrpca nije tako izražena što upućuje na manji nastanak oksidativnih produkata uslijed UV-razgradnje. OH vrpca, nakon 72 h, je vidljiva kod čistog PAK-a i kod *ex situ* premaza s DW punilom. Promjene u -OH vrpci nakon 144 h UV-izlaganja su vidljive kod svih *ex situ* premaza, a najviše su izražene kod premaza s praškastim punilima.



Slika 65. FTIR spektar (područje 2500 - 4000 cm^{-1}) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza nakon 72 h i 144 h izloženosti UV-zračenju, prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

Kod *in situ* premaza također su vidljive promjene u istezanju -CH₃ i -CH₂ vrpca nakon 72 h UV-izlaganja što upućuje na nastanak monomernih jedinica. Vrpce OH su vidljive samo kod čistog PAK-a i *in situ* premaza s PN punilom. Nakon 144 h -OH vrpce su izraženije što je slučaj i kod *ex situ* premaza. Također je vidljivo da su -OH vrpce izraženije u premazima s praškastim punilima u odnosu na premaze s dodatkom punila u vodenoj disperziji.



Slika 66. FTIR spektar (područje 2600 - 4000 cm⁻¹) PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza nakon 72 h i 144 h izloženosti UV-zračenju, prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

Nastajanje produkata oksidacije -OH i C=O tijekom ubrzanog procesa UV-razgradnje izraženije je u nekim PAK/TiO₂ premazima nego u čistom PAK-u. Osim toga, može se primijetiti da se brzina i mehanizmi UV-razgradnje razlikuju ovisno o vrsti nanopunila TiO₂. Premazi s nanopunilima u praškastom obliku imaju izraženiju -OH vrpcu od premaza s nanopunilima u vodenim disperzijama što ukazuje na stvaranje više oksidativnih produkata u premazima s praškastim punilima u odnosu na premaze s nanopunilima u vodenoj disperziji. Iz FTIR rezultata ne može se ustanoviti kako način pripreme utječe na UV-razgradnju premaza.

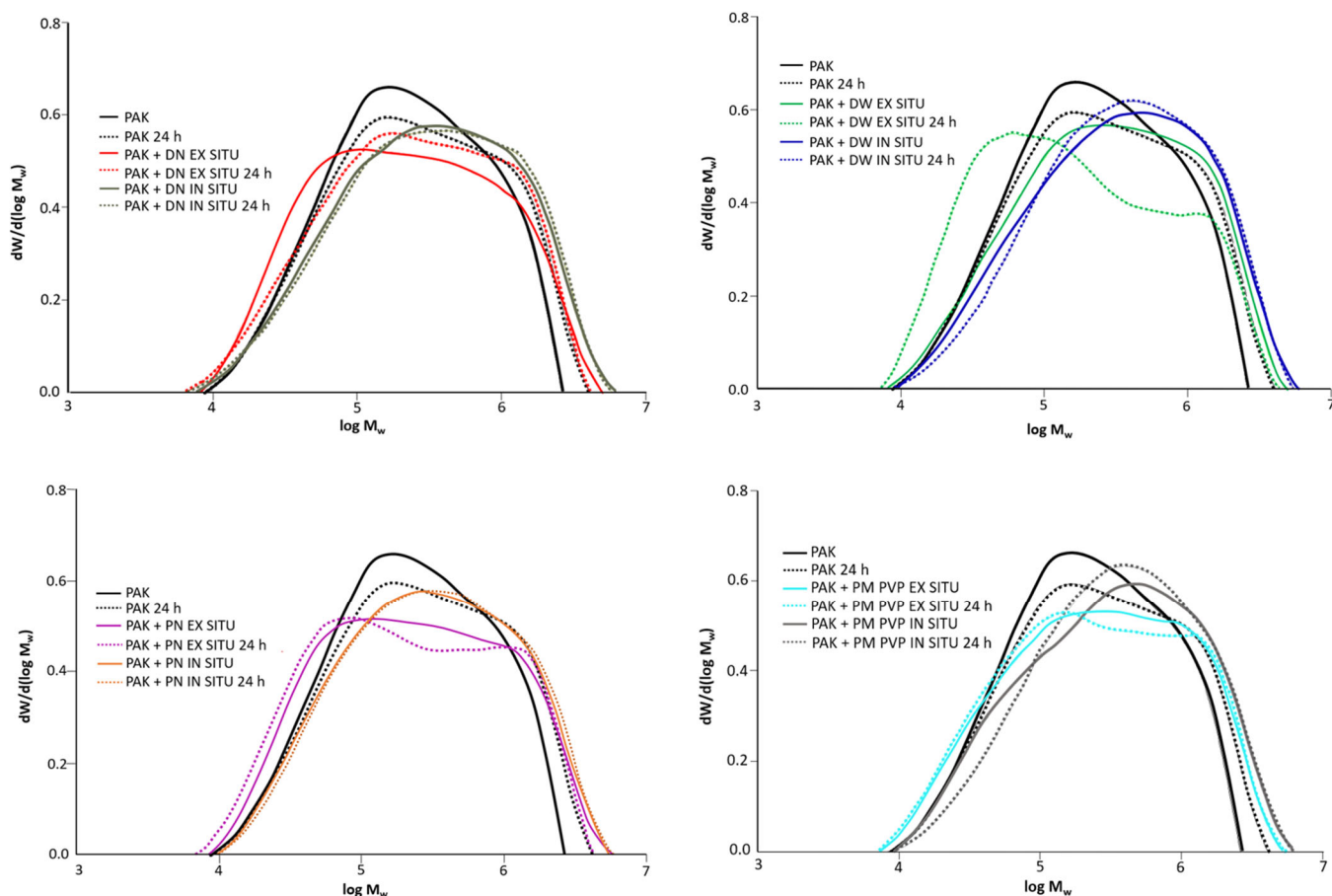
4.1.9. Raspodjela molekulskih masa PAK, PAK/TiO₂ premaza nakon UV-izlaganja

Kako bi se utvrdila promjena raspodjele molekulske mase premaza PAK i PAK/TiO₂ uslijed UV-izlaganja, provedena je GPC analiza. GPC analizom moguće je proučavati promjene duljine polimernih lanca uslijed reakcija fotolize i/ili umreženja koje su uzrokovane UV-izlaganjem. Prije GPC analize premaze je potrebno otopiti u THF-u (otapalo). Međutim, premazi nakon 72 i 144 h UV-izlaganja nisu se mogli otopiti u THF-u, što potvrđuje na stvaranje umrežene strukture (slika 67). Metakrilatni polimeri općenito su manje skloni umrežavanju zbog veće stabilnosti tercijarnih makroradikala nastalih nakon cijepanja lanca [20], [143]. Stoga se može ustanoviti da se reakcije umreženja odvijaju između BA skupina u BA/MMA kopolimerima.



Slika 67. Prikaz neotopljenih premaza u THF-u.

Velika pokretljivost butilnog bočnog lanca potiče reakcije cijepanja te nastaju alkoksi radikali, koji tvore umreženja u polimeru. Krivulje diferencijalne raspodjele molekulskih masa za čisti PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaze prije i nakon 24 sata izlaganja UV-zračenju prikazane su na slici 68.



Slika 68. Krivulja diferencijalne raspodjele molekulskih masa za čisti PAK i *ex situ* i *in situ* premaze prije (puna linija) i nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

Prema raspodjeli molekulskih masa za čisti PAK, može se vidjeti da se krivulja pomiče prema većoj molekulskoj masi, što ukazuje da dolazi do nastanka manjih umreženih struktura u PAK-u nakon izlaganja UV-zračenju. Iz rezultata vidljivo je da UV-zračenje ima veći učinak na promjenu raspodjele molekulskih masa u *ex situ* premazima u odnosu na *in situ* premaze. Raspodjela molekulskih masa za *in situ* premaze gotovo je nepromijenjena, osim što su male promjene vidljive u *in situ* premazu s PM PVP nanopunilom. *Ex situ* premazi pokazuju promjene u obliku krivulja raspodjele, odnosno vrhovi se pomiču prema manjoj molekulskoj masi, što ukazuje na cijepanje lanca i makroradikalnu disproporcijaciju. Zanimljivo je napomenuti da mehanizam UV-razgradnje ovisi o načinu pripreme. Općenito, rezultati promjene temperature staklastog prijelaza uslijed izlaganja UV-zračenju ukazuju na to da je fotokatalitički učinak TiO_2 izraženiji u *ex situ* premazima, dok se bolji učinak UV-zaštite postiže u *in situ* premazima.

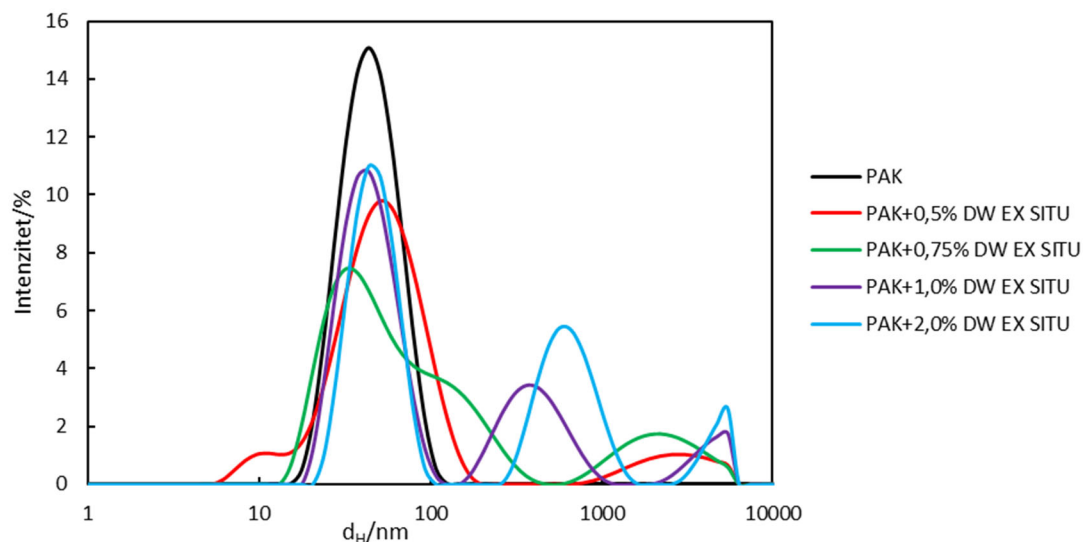
Stoga je cijepanje lanaca razlog pomaka raspodjele molekulskih masa prema manjim molekulskim masama za *ex situ* premaze u ranijim fazama UV-razgradnje dok *in situ* premazi ne pokazuju značajne promjene u raspodjeli molekulskih mase nakon 24 h UV-izlaganja što potvrđuje UV-zaštitna svojstva TiO₂ nanopunila. Prema tome može se ustanoviti da UV-zračenje znatnije utječe na *ex situ* premaze nego *in situ* premaze što su pokazali i rezultati mjerenja temperature staklastog prijelaza. Razlog tome može biti, kako je već ranije navedeno, u morfologiji koja ukazuje da je kod *ex situ* premaza znatna aglomeriranost punila TiO₂ te se onemogućuje učinkovito isparavanje vode iz premaza prilikom sušenja te jedan dio vode zaostaje u premazu i stvaraju se područja bogata vodom u premazu koja ubrzavaju proces UV-razgradnje [87].

4.2. Utjecaj koncentracije TiO₂ i načina pripreme na svojstva PAK-a

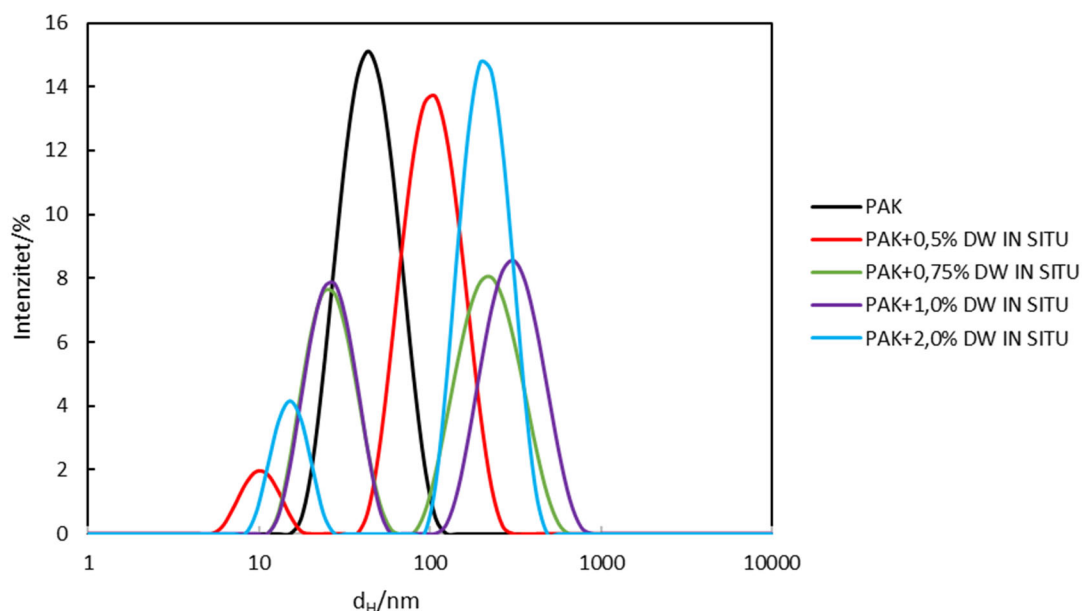
Rezultati 1. faze istraživanja ukazali su da premaz s dodatkom punila DW pripremljen *in situ* ima bimodalnu raspodjelu veličina čestica, bez prisutnih aglomeriranih čestica. Osim toga rezultati su pokazali da dodatak punila DW osigurava najveću UV-apsorpciju PAK premaza u usporedbi s ostalim punilima najmanje narušava prozirnost. Potom premaz s DW punilom pripremljen *in situ* ima najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza što upućuje da dodatak punila DW usporava proces UV-razgradnje PAK-a. Stoga su u 2. fazi istraživanja, ispitivanja provedena s dodatkom punila u vodenoj disperziji DW.

4.2.1 Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO₂ emulzija

Na slikama 69 i 70 prikazane su krivulje raspodjele veličine čestica po intenzitetu za PAK/TiO₂ emulzije s različitom koncentracijom DW punila pripremljene *ex situ* i *in situ* postupkom. Rezultati 1. faze istraživanja ukazali su da emulzija s 1 mas.% DW pripremljena *in situ* ima bimodalnu raspodjelu bez prisutnih aglomerata, a *ex situ* emulzija trimodalnu raspodjelu s udjelom aglomerata 7,85 %.



Slika 69. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO₂ DW *ex situ* emulzija.



Slika 70. Raspodjela veličina čestica PAK i PAK/TiO₂ DW *in situ* emulzija.

Krivulja raspodjele za čisti PAK je monomodalna u kojem prevladavaju čestice hidrodinamičkog promjera 46,6 nm. Dodatak punila DW utječe na promjenu raspodjele veličina čestica PAK emulzije. *Ex situ* i *in situ* emulzije bez obzira na koncentraciju TiO₂ imaju bimodalnu ili trimodalnu raspodjelu veličina čestica. Kako je već i ranije navedeno bimodalna raspodjela i višemodalna raspodjela pripisuju se sekundarnoj nukleaciji čestica ili samopolimerizaciji monomera BA i MMA [144], [145], [146].

Ex situ emulzije imaju trimodalnu raspodjelu. *Ex situ* emulzije s udjelom punila DW 1 i 2 % imaju trimodalnu raspodjelu s dva pika u području veličina između 400 i 4700 nm, dok *ex situ* emulzije s udjelom punila 0,5 i 0,75 % imaju jedan pik u području gore navedenih veličina.

Na slici 70 vidljivo je da sve *in situ* emulzije imaju bimodalnu raspodjelu. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera za PAK i PAK/TiO₂ DW *ex situ* i *in situ* pripremljene emulzije te količina (postotci) čestica određenog promjera u uzorcima dane su u tablici 14.

Tablica 14. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljenih emulzija.

Emulzija:	d_{H1}/nm	%	d_{H2}/nm	%	d_{H3}/nm	%	d_{H4}/nm	%
PAK	-	-	46,6	100	-	-	-	-
PAK+0,5 % DW EX SITU	10,2	4,5	56,6	86,1	2860	9,3	-	-
PAK+0,75 % DW EX SITU	-	-	73,5	83,6	2420	16,4	-	-
PAK+1 % DW EX SITU			45,5	68,8	424	24,3	4290	6,8
PAK+2 % DW EX SITU	-	-	47,9	59,1	658	33,9	4680	6,9
PAK+0,5 % DW IN SITU	10,4	8,4	110	91,6	-	-	-	-
PAK+0,75 % DW IN SITU	27,3	43,6	238	56,4	-	-	-	-
PAK+1 % DW IN SITU	27,3	43,5	325	56,5	-	-	-	-
PAK+2 % DW IN SITU	15,5	16,8	220	83,2	-	-	-	-

Ex situ emulzija s 0,5 mas.% DW punila ima trimodalnu raspodjelu te u ovoj emulziji prevladavaju čestice hidrodinamičkog promjera (d_{H2}) 56,6 nm. Treći pik ukazuje na prisutnost aglomerata u emulziji (d_{H3}) te u ovoj emulziji prevladavaju aglomerati veličine 2860 nm. *Ex situ* emulzija s 0,75 mas.% DW punila ima bimodalnu raspodjelu te prevladavaju čestice hidrodinamičkog promjera 73,5 nm. Ova emulzija ima veći udio aglomerata (16,4 %) i aglomerati su veličine 2420 nm što je neznatno manje u usporedbi s *ex situ* emulzijom s 0,5 mas.% DW. *Ex situ* emulzije s 1 i 2 mas.% DW punila imaju trimodalnu raspodjelu. Čestice koje prevladavaju u ovim emulzijama su 45,5 nm i 47,9 nm te su manje u odnosu na *ex situ* emulzije s 0,5 i 0,75 mas.%. U *ex situ* emulzijama s 1 i 2 mas.% DW punila manji je udio aglomerata međutim oni su znatno veći (4290 i 4680 nm) u usporedbi s *ex situ* emulzijama s 0,5 i 0,75 mas.%. Emulzije s 1 i 2 mas.% pripremljene *ex situ* imaju i pik koji se nalazi između čestica koje prevladavaju uzorkom (d_{H2}) i aglomerata (u ovom slučaju d_{H4}), te vrijednosti hidrodinamičkog promjera za taj pik za emulziju s 1 mas.% DW iznosi 424 nm, a 2 mas.% DW

658 nm. Vidljivo je da se s povećanjem udjela punila od 1 mas.% do 2 mas.% u *ex situ* emulzijama povećava udio i veličina aglomerata. Prilikom mjerenja raspodjele veličina čestica emulzija s udjelom punila 2 mas.% odvija se sedimentacija čestica punila TiO₂ u emulziji te instrument Zetasizer bilježi pojavu sedimentacije. Rezultati morfologije, koji slijede u nastavku istraživanja (slika 74), ukazuju na znatnu aglomeraciju punila u *ex situ* pripremljenim emulzijama i to posebno za premaze s 1 i 2 mas.% DW. Prema tome može se zaključiti da se rezultati raspodjele veličina čestica slažu s rezultatima morfologije te da dodatak punila *ex situ* znatno utječe na raspodjelu veličina čestica PAK-a, a u konačnici i na morfologiju premaza.

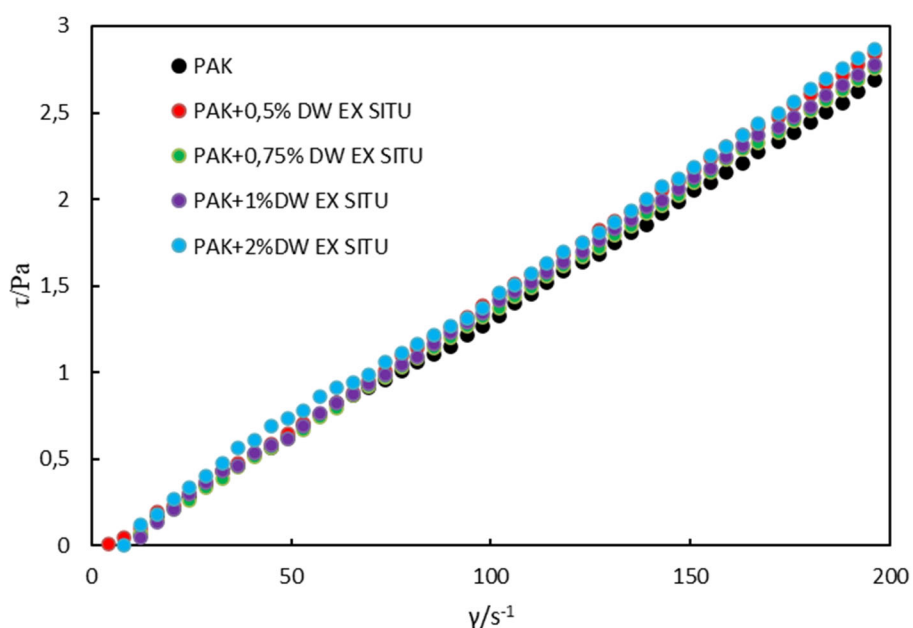
In situ emulzije imaju bimodalnu raspodjelu, rezultati raspodjele ne ukazuju na prisutnost aglomerata u emulzijama. Čestice koje prevladavaju u *in situ* emulzijama su znatno veće u usporedbi s *ex situ*. Kako je već ranije navedeno u *in situ* emulzijama uspostavljaju se bolje interakcije između punila i polimera. Budući da se *in situ* emulzijska polimerizacija odvijala u prisutnosti čestica TiO₂, razlog povećanja hidrodinamičkog promjera u *in situ* pripremljenim emulzijama može se objasniti teorijom adsorpcije SDS-a (anionskog emulgatora) [72], [73] na površini TiO₂ elektrostatskim interakcijama prilikom čega se polimerizacija odvija s površine TiO₂ te nastaju čestice većeg hidrodinamičkog promjera. Druga teorija [94] koja bi mogla objasniti je adsorpcija inicijatora APS-a na površinu TiO₂ te se također polimerizacija inicira s površine TiO₂ i dobivaju se čestice većeg hidrodinamičkog promjera.

In situ emulzije s 0,5 i 2 mas.% DW punila imaju sličnu raspodjelu veličina čestica s malom količinom malih čestica 10,4 nm i 15,5 nm i većom količinom većih čestica. Emulzije s 0,75 i 1 mas.% DW pripremljene *in situ* također imaju sličnu raspodjelu s manjim razlikama u količini većih i manjih čestica u usporedbi s emulzijama 0,5 i 2 mas.% DW. Prema rezultatima morfologije (slika 74) koji su prikazani u nastavku vidljivo je da nema prisutnih aglomerata u *in situ* premazima što su pokazali i rezultati mjerenja raspodjele veličina čestica.

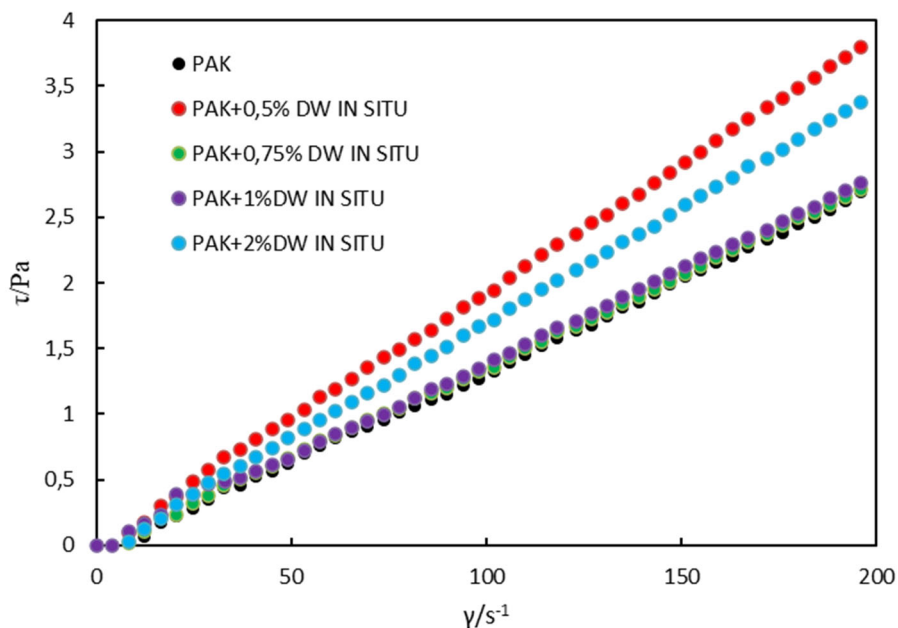
Prema svemu navedenom može se zaključiti da način pripreme znatno utječe na raspodjelu veličina čestica pa tako se može uvidjeti da se *ex situ* načinom pripreme dobivaju emulzije s aglomeratima, dok kod *in situ* emulzija nema prisutnih aglomerata. Također, čestice koje prevladavaju emulzijama znatno su veće u *in situ* emulzijama u usporedbi s *ex situ*.

4.2.2. Reološka svojstva PAK i PAK/TiO₂ emulzija

Rezultati 1. faze istraživanja ukazali su da način priprave ima znatan utjecaj na reološka svojstva PAK/TiO₂ emulzija. U ovom dijelu istraživanja ispitan je učinak koncentracije DW punila i način pripreme na svojstva PAK-a. Na slici 71 i 72 prikazane su krivulje ovisnosti smičnog naprezanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za ispitivane *ex situ* i *in situ* PAK/TiO₂ emulzije. Vrijednosti viskoznosti emulzija prikazane su u tablici 15. Silazne krivulje poklapaju se s uzlaznima što znači da ispitivane emulzije nisu vremenski ovisne.



Slika 71. Ovisnost smičnog naprezanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za *ex situ* pripremljene PAK i PAK/TiO₂ emulzije.



Slika 72. Ovisnost smičnog naprezanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za *in situ* pripremljenje PAK i PAK/TiO₂ emulzije.

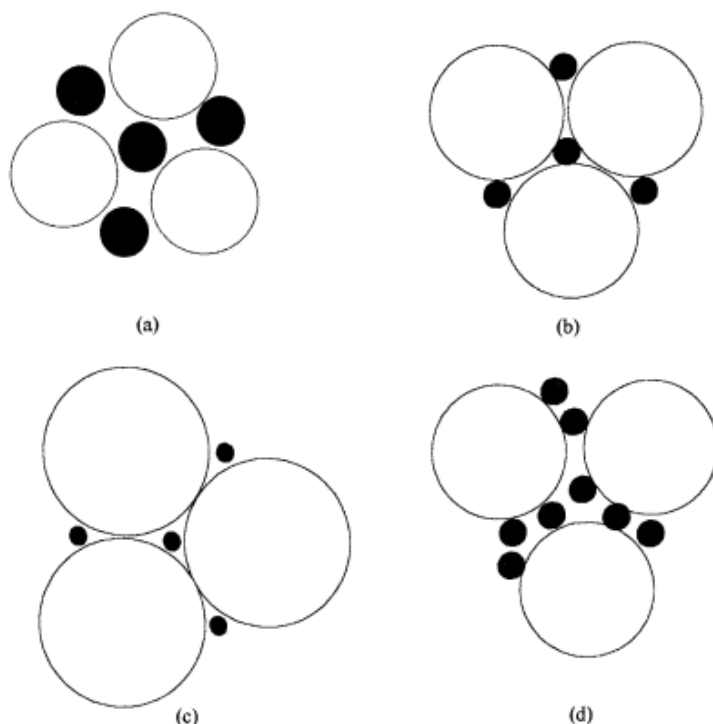
Tablica 15. Vrijednosti viskoznosti η za *in situ* i *ex situ* pripremljene emulzije.

Emulzija	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	Emulzija	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
PAK	14,1		
EX SITU		IN SITU	
PAK+0,5% DW	14,9	PAK+0,5% DW	19,5
PAK+0,75% DW	14,6	PAK+0,75% DW	14,1
PAK+ 1 % DW	14,7	PAK+ 1 % DW	14,0
PAK+ 2 % DW	14,9	PAK+ 2 % DW	17,7

Na slici 71 prikazana je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini za emulzije dobivene *ex situ* načinom pripreve. *Ex situ* emulzije pokazuju njutnovsko ponašanje gdje je ovisnost smičnog naprezanja linearna u odnosu na smičnu brzinu. Sve *ex situ* emulzije pokazuju sličnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini kao i PAK, iz čega se može zaključiti da se dodatkom punila kod *ex situ* načina pripreve ne utječe na promjenu viskoznosti, što je u skladu s rezultatima 1. faze istraživanja. *Ex situ* način pripreve provodi se umješavanjem punila u već dobivene PAK emulzije prema tome naknadni dodatak punila TiO₂ u emulzije ne utječe na viskoznost PAK-a.

Iz slike 72 vidljivo je da sve *in situ* emulzije također pokazuju njutnovsko ponašanje, odnosno viskoznost ne ovisi o smičnoj brzini. Dodatak 0,5 i 2 mas.% DW punila utječe na reološka svojstva PAK-a, dok dodatak 0,75 i 1 mas.% DW ne mijenja znatnije viskoznost PAK emulzije. Kako je već i navedeno *in situ* načinom pripreme se uspostavljaju bolje interakcije između punila i polimera, pa se to može povezati i s promjenama viskoznosti dodatkom punila. Rezultati raspodjele punila za *in situ* emulzije s 0,5 i 2 mas.% imaju sličnu raspodjelu veličina čestica te porast viskoznosti u odnosu na čisti PAK.

Prema ranijim istraživanjima, Mooney i Kriger [147], [148] predložili su izraz $\phi_{\max}$ koji predstavlja maksimalni volumni udio čestica u višemodalnim emulzijama, odnosno volumni udio čestica kod kojeg su čestice u emulziji dobro pakirane bez praznina. Više vrijednosti $\phi_{\max}$ utječu na niže vrijednosti viskoznosti. Na slici 73 prikazan je odnos između različitih veličina čestica. Odabirom pravih omjera promjera čestica može se minimalizirati prostor između čestica što pokazuje slika 73b. Na slici 73a male čestice su prevelike da bi popunile međuprostor između većih čestica, a na slici 73c čestice su premale da bi ispunile prostor. Slika 73d ukazuje da iako je omjer promjera čestica dobar, ima previše malih čestica koje ne ispunjavaju prazni prostor između velikih čestica te se tako ne dobiva maksimalna vrijednost $\phi_{\max}$.



Slika 73. Odnos između veličine čestica, koncentracije čestica i $\phi_{\max}$ emulzije.

Prema rezultatima raspodjele veličina čestica prikazanih u tablici 14, vidljivo je da *in situ* emulzije s 0,5 i 2 mas.% imaju čestice reda veličina 10,4 i 15,5 nm. Budući da su tako male čestice premale da bi ispunile prazni prostor između većih čestica 110 i 220 nm te se onemogućuje kompaktno pakiranje čestica uslijed čega dolazi do povećanja viskoznosti u navedenim emulzijama. Nasuprot tome, kod *in situ* emulzija s 0,75 i 1 mas.% DW manje čestice su neznatno veće u odnosu na *in situ* emulzije s 0,5 i 2 mas.% DW te je veća mogućnost da ispune praznine između većih čestica te se tako postiže niža viskoznost. Prema tome može se ustanoviti da raspodjela veličina čestica utječe na viskoznost emulzija.

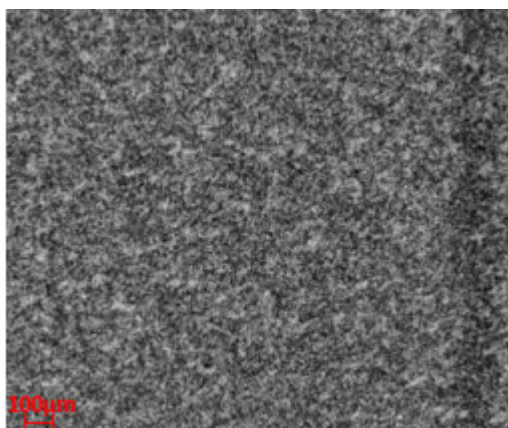
Na osnovi dobivenih rezultata reoloških svojstava iz 1.faze istraživanja i ove faze istraživanja može se ustanoviti da način pripreme utječe na reološka svojstva emulzija te su tako kod *in situ* emulzija uočene promjene viskoznosti dok kod *ex situ* emulzija to nije slučaj. Povećanje viskoznosti u *in situ* emulzijama može se pripisati znatno boljim interakcijama koje se uspostavljaju *in situ* pripremom te tako pružaju veći otpor protjecanju, a time i veće vrijednosti viskoznosti.

4.2.3. Morfologija PAK i PAK/TiO₂ premaza

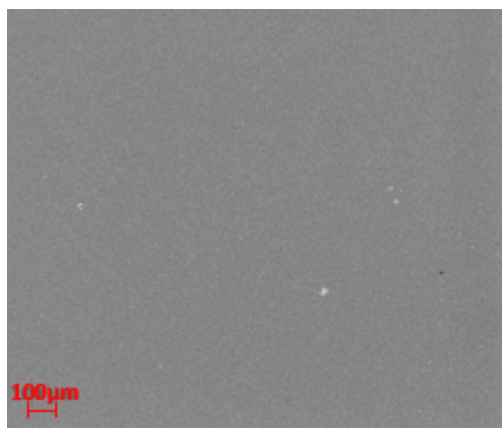
U prethodnoj fazi istraživanja ustanovljeno je da na morfologiju značajnije utječe priroda punila nego način pripreme, te je iz tog razloga izabrano punilo koje je pokazivalo najbolju morfologiju, a to je DW punilo. Mikrografije PAK i PAK/TiO₂ *in situ* i *ex situ* premaza s različitom količinom TiO₂ nanopunila DW prikazane su na slici 74.



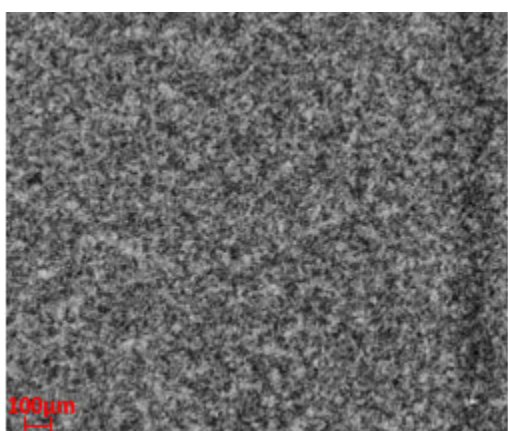
a) PAK



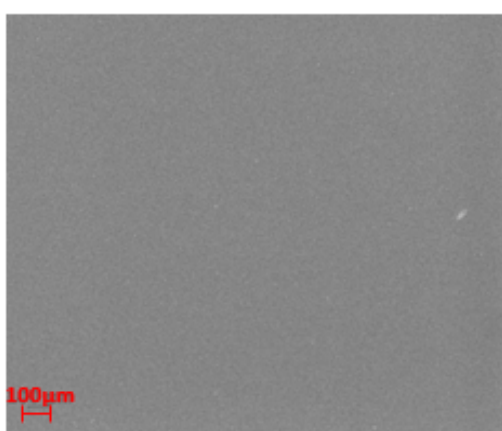
b) PAK+0,5 % TiO₂ EX SITU



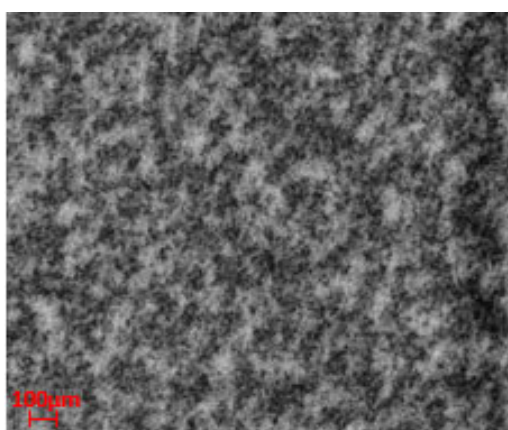
c) PAK+0,5 % TiO₂ IN SITU



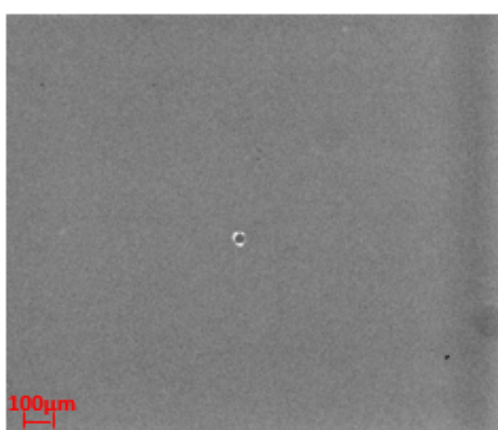
d) PAK+0,75% TiO₂ EX SITU



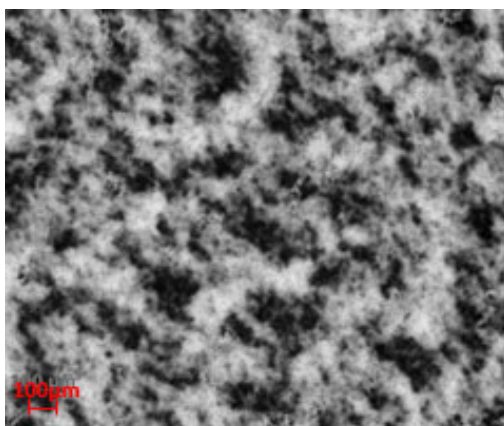
e) PAK+0,75% TiO₂ IN SITU



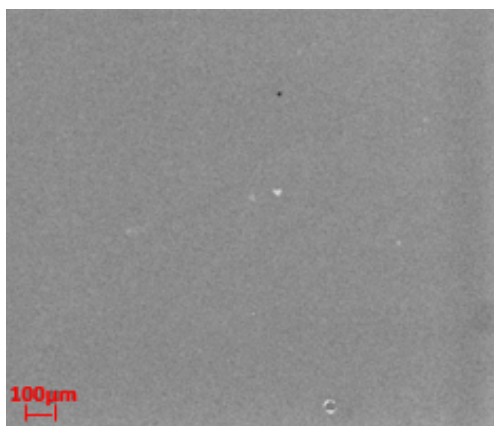
f) PAK+1 % TiO₂ EX SITU



g) PAK+1 % TiO₂ IN SITU



h) PAK+2 % TiO₂ EX SITU



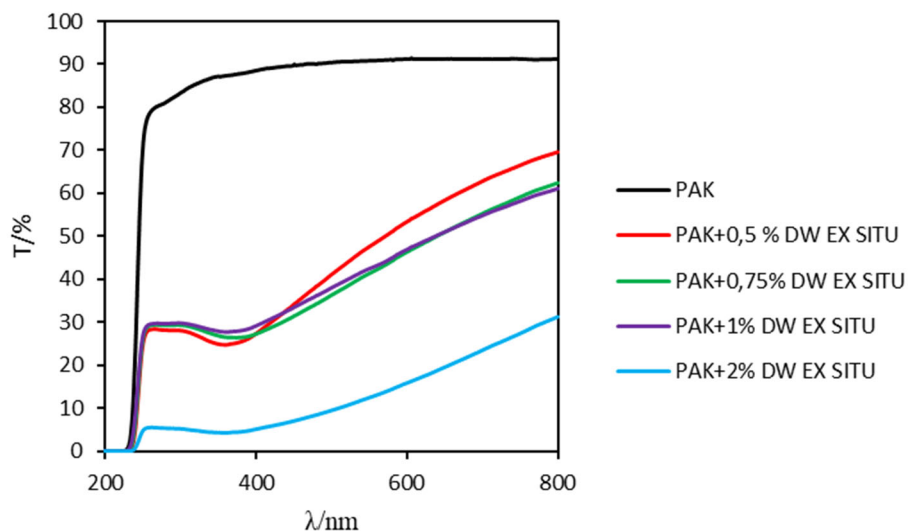
i) PAK+2 % TiO₂ IN SITU

Slika 74. Morfologija PAK i PAK/TiO₂ premaza povećanje 100x.

Čisti PAK je proziran, slika 74a prikazuje tamnu podlogu nosača uzorka. *Ex situ* premazi pokazuju znatno povećanje aglomeriranosti s povećanjem udjela punila. Prema mikrografijama vidljiva je dobra raspodjela i dispergiranost punila kod *ex situ* premaza s 0,5 i 0,75 mas.% DW. Premazi s udjelom 1 i 2 mas.% DW pokazuju dobru raspodjelu ali slabu dispergiranost punila pogotovo premaz s dodatkom 2 mas.% DW punila. Mikrografije *in situ* premaza ukazuju na dobru raspodjelu i dispergiranost bez vidljivih aglomerata. Dodatak veće količine punila ne utječe na pogoršanje raspodjele i dispergiranosti punila u *in situ* pripremljenim premazima kao što je slučaj kod *ex situ* premaza. Prema tome može se zaključiti da način pripreme znatno utječe na raspodjelu i dispergiranost punila TiO₂ u PAK-u. Rezultati raspodjele veličina čestica ukazali su da u *in situ* emulzijama nisu prisutni aglomerati kao u *ex situ* emulzijama. Kako je već i ranije navedeno u *in situ* emulzijama polimerizacija se odvijala s površine TiO₂ nanopunila zbog adsorpcije SDS ili APS-a te je stoga u *in situ* emulzijama onemogućena aglomeracija punila. PAK polimer se nalazi oko nanopunila TiO₂ te nudi steričku stabilizaciju između nanočestica TiO₂ [149].

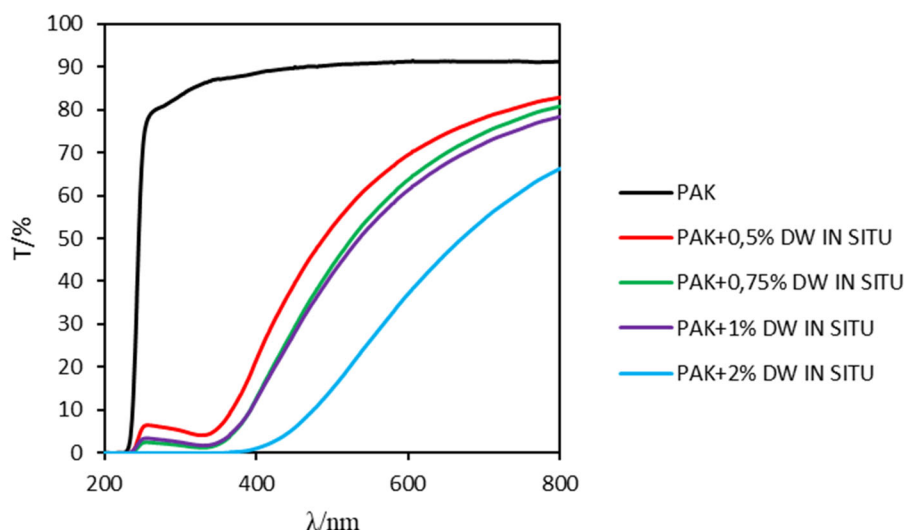
4.2.4. Transmitancija PAK i PAK/TiO₂ premaza

Na slikama 75 i 76 prikazani su UV-Vis transmitancijski spektri PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljeni premaza. Rezultati 1. faze istraživanja ukazali su da *in situ* premaz s DW punilom nudi najbolju prozirnost uz najbolju UV-zaštitu, stoga je u ovoj fazi istraživanja ispitivano kako koncentracija punila DW utječe na prozirnost i UV-zaštitu PAK-a.



Slika 75. UV-Vis transmitancijski spektar PAK/TiO₂ *ex situ* premaza.

Krivulja transmitancije PAK premaza ukazuje na veliku transmitanciju u UV-dijelu spektra, ali i vidljivom dijelu spektra što upućuje na prozirnost PAK premaza, ali slaba UV-zaštitna svojstva. Na slici 75 vidljivo je da dodatkom punila dolazi do smanjenja transmitancije PAK premaza u UV-dijelu spektra, ali i u vidljivom dijelu spektra. Najmanju transmitanciju u UV-dijelu spektra ima *ex situ* premaz s 2 mas.% DW punila. *Ex situ* premaz s 1 mas.% ima veću transmitanciju u UV-dijelu spektra u odnosu na *ex situ* premaz s 0,5 i 0,75 mas.%, međutim razlike nisu toliko znatne. U vidljivom dijelu spektra koji upućuje na prozirnost premaza najmanju transmitanciju ima *ex situ* premaz s 2 mas.% DW, a najveću *ex situ* premaz s 0,5 mas.% DW. Također je vidljivo da transmitancija raste s povećanjem valne duljine. Prema tome može se zaključiti da dodatak punila smanjuje transmitanciju u UV-dijelu spektra ali i vidljivom dijelu spektra što ukazuje da dolazi do zamućenja PAK premaza odnosno smanjenja prozirnosti PAK premaza.



Slika 76. UV-Vis transmitancijski spektar PAK/TiO₂ *in situ* premaza

Na slici 76 vidljive su krivulje transmitancije *in situ* pripremljenih premaza. Dodatak punila TiO₂ znatno smanjuje transmitanciju u UV-dijelu spektra, zatim dolazi do povećanja transmitancije u vidljivom dijelu spektra kod *in situ* premaza. U UV-dijelu spektra najveću transmitanciju ima premaz s 0,5 mas.% DW, a najmanju *in situ* premaz s 2 mas.% DW. U cijelom UV-području transmitancija za *in situ* premaze s 2 mas.% DW je jednaka 0. U vidljivom dijelu spektra transmitancija raste s povećanjem valne duljine, te najveću transmitanciju ima *in situ* premaz s 0,5 mas.% DW.

Kada se usporede transmitancije *ex situ* i *in situ* premaza u UV-dijelu spektra vidljivo je da manju transmitanciju imaju *in situ* premazi u odnosu na *ex situ* premaze, što ukazuje da *in situ* pripremljeni premazi osiguravaju bolja UV-zaštitna svojstva filma. U vidljivom dijelu spektra vidljivo je da *in situ* premazi imaju veću transmitanciju u odnosu na *ex situ* premaze što upućuje na veću prozirnost *in situ* pripremljenih premaza. Prema tome može se zaključiti da bolju UV-zaštitu i veću prozirnost premaza osiguravaju *in situ* pripremljeni premazi u odnosu na *ex situ* premaze.

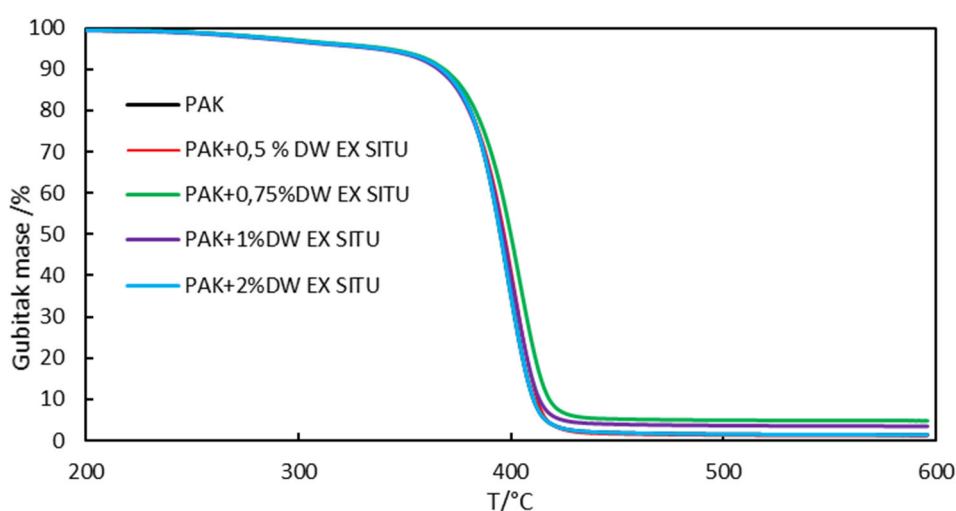
4.2.5. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ premaza

Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ premaza određivana je TGA analizom i dobiveni rezultati prikazani su na slikama 77 i 78. U ovom radu istražena je toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljenih premaza. Određene su termogravimetrijske (TGA) krivulje za sve istraživane premaze u temperaturnom području od 25 do 600 °C uz brzinu

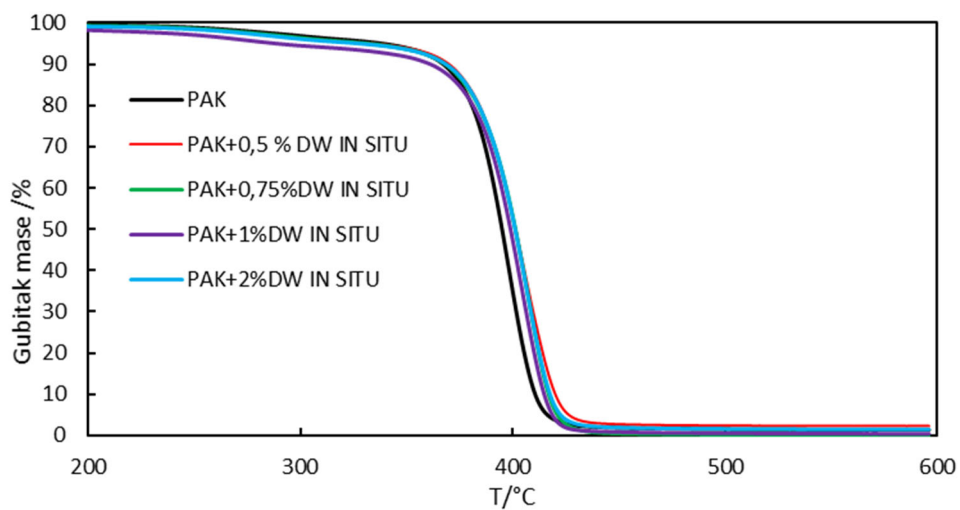
zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Iz TGA krivulja vidljivo je da se toplinska razgradnja svih premaza odvija u području od 360 do $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ kada se gubi glavina mase. Početna temperatura razgradnje je oko $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diferencijalne TG krivulje (DTG) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza prikazane su na slikama 79 i 80.

DTG krivulje PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza pokazuju dva stupnja razgradnje, prvi u području 220 do $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ i drugi u području od 350 do $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prema ranijim istraživanjima [123] u prvom stupnju razgradnje dolazi do isparavanja zaostalih organskih tvari kao što su neizreagirani monomeri, ostatci emulgatora. Međutim, monomer MMA je djelomično topljiv u vodi pa je moguće da dolazi do polimerizacije i u vodi ne samo u micelama, pa nastaju oligomerne molekule MMA koje se razgrađuju u 1. stupnju razgradnje. Maksimum na DTG krivulji označava temperaturu pri kojoj je brzina razgradnje uzorka najveća. U prvom stupnju razgradnje maksimalne brzine razgradnje za sve uzorke se ne razlikuju, dok kod drugog stupnja ima znatnijih razlika. Vidljivo je da se najbrže razgrađuje čisti PAK u odnosu na ostale pripremljene premaze, te je također vidljivo da se *ex situ* pripremljeni premazi razgrađuju brže u odnosu na *in situ*.

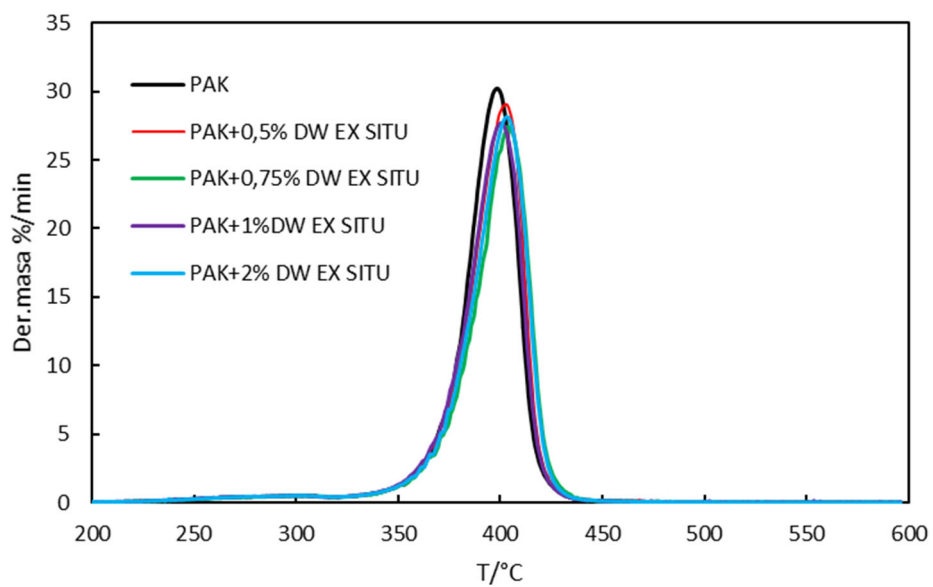
Iz TGA i DTG krivulja dobivene su temperature pri kojima uzorci izgube određenu količinu mase, a u tablici 16 navedene su karakteristične temperature, tj. temperature pri kojima je gubitak mase uzorka 10, 30, 50, 70 i 90% početne mase, T_{max} . Temperatura koja prikazuje gubitak 10% mase, odnosno predstavlja početak razgradnje i temperatura koja prikazuje 50 % gubitak mase dane su na slikama 81 i 82.



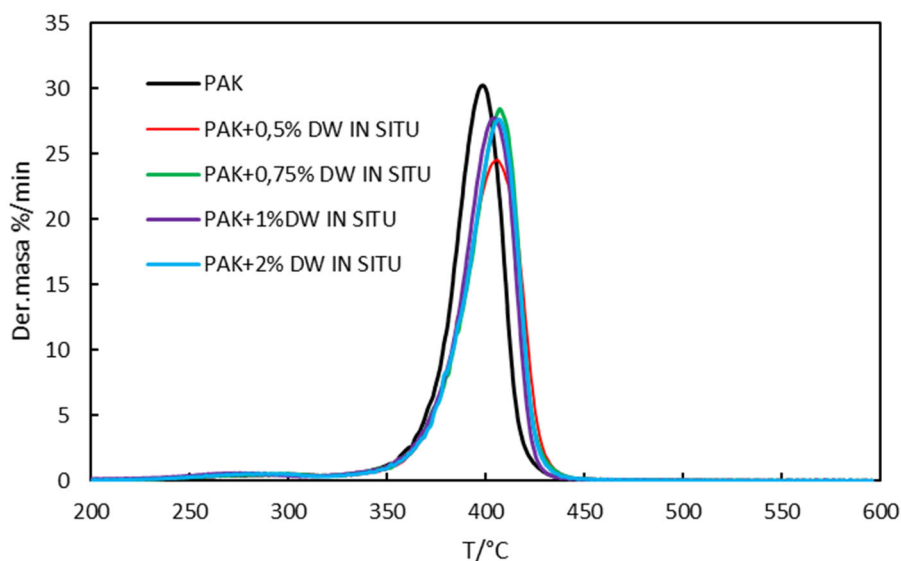
Slika 77. TGA krivulja PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza.



Slika 78. TGA krivulja PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza.



Slika 79. DTG krivulja PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza.

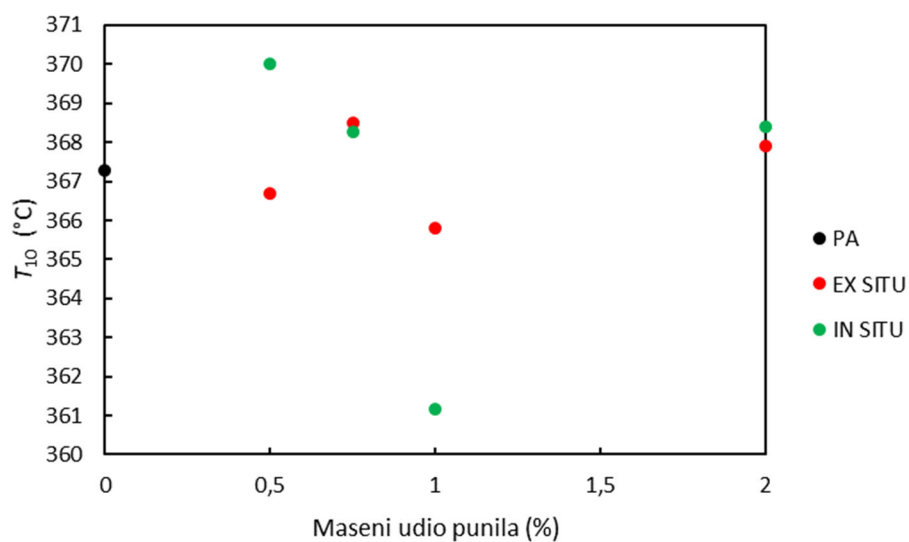


Slika 80. DTG krivulja PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza.

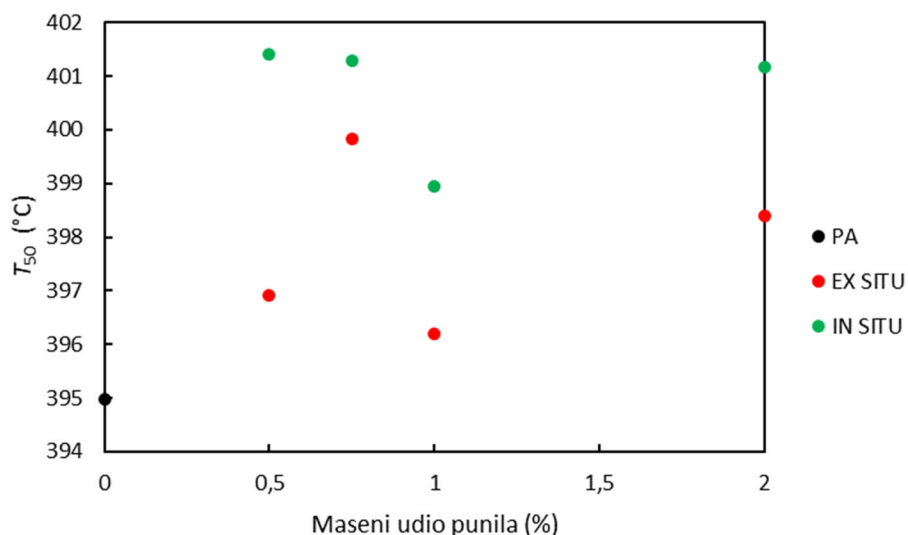
Prema slikama 81, 82 i tablici 16 vidljivo je da dodatak punila TiO₂ nema utjecaj na temperaturu početka razgradnje $T_{10\%}$ PAK-a, što ukazuje da dodatak punila ne utječe na toplinsku stabilnost PAK-a na početku toplinske razgradnje. U daljnim fazama razgradnje $T_{50\%}$ dodatak punila neznatno povećava toplinsku stabilnost PAK-a. Dodatak punila smanjuje pokretljivost lanaca polimera te se tako smanjuje toplinski inducirano naprezanje osnovnog lanca polimera, a time i smanjenje cijepanja lanaca. Nanočestice poboljšavaju toplinsku stabilnost polimeru jer posjeduju barijerna svojstva, odnosno usporavaju prijenos topline i prijenos mase te tako otežavaju izlazak produkata razgradnje iz polimera [124]. Također je vidljivo da je to povećanje toplinske stabilnosti više izraženo kod *in situ* pripremljenih premaza u odnosu na *ex situ* premaze. Razlog većoj toplinskoj stabilnosti kod *in situ* premaza je u boljoj raspodjeli i dispergiranosti punila koja znatnije utječe na smanjenje pokretljivosti polimernih lanaca te time i smanjuje inducirano toplinsko naprezanje u PAK-u u odnosu na *ex situ* premaze.

Tablica 16. Rezultati TGA analize.

Premazi:	Temperatura razgradnje za određeni gubitak mase/°C					
	$T_{10\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$	$T_{70\%}$	$T_{90\%}$	T_{max}
PAK	367,29	387,02	394,97	401,68	410,56	398,40
PAK+0,50% DW EX SITU	366,69	387,96	396,92	403,98	412,28	402,80
PAK+0,75% DW EX SITU	368,51	390,50	399,84	407,30	418,01	403,79
PAK+ 1 % DW EX SITU	365,80	387,22	396,20	403,53	413,33	400,28
PAK+ 2 % DW EX SITU	367,91	389,23	398,40	405,64	414,74	403,22
PAK+0,50 % DW IN SITU	370,79	392,53	401,57	409,04	420,43	406,30
PAK+0,75 % DW IN SITU	368,26	391,58	401,28	408,58	416,92	407,01
PAK+ 1 % DW IN SITU	361,18	389,95	398,95	406,31	414,57	404,62
PAK+ 2 %DW IN SITU	368,41	391,6	401,16	408,58	417,57	406,64



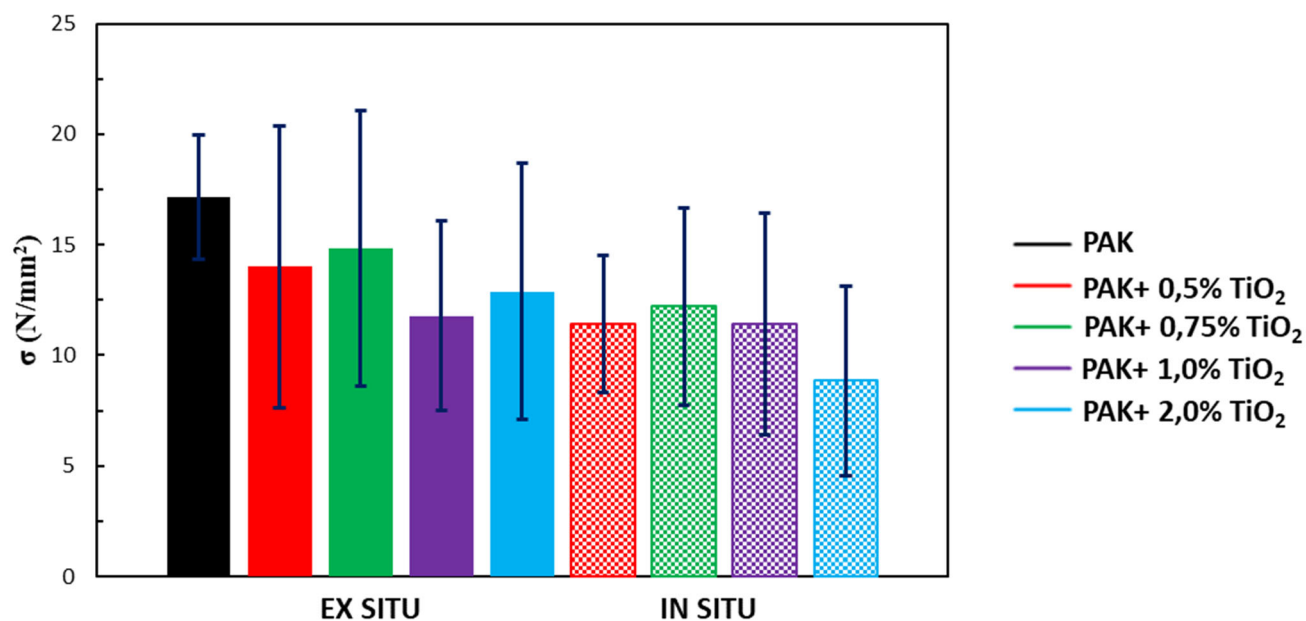
Slika 81. Temperatura 10% gubitka mase T_{10} PAK, PAK/TiO₂ premaza.



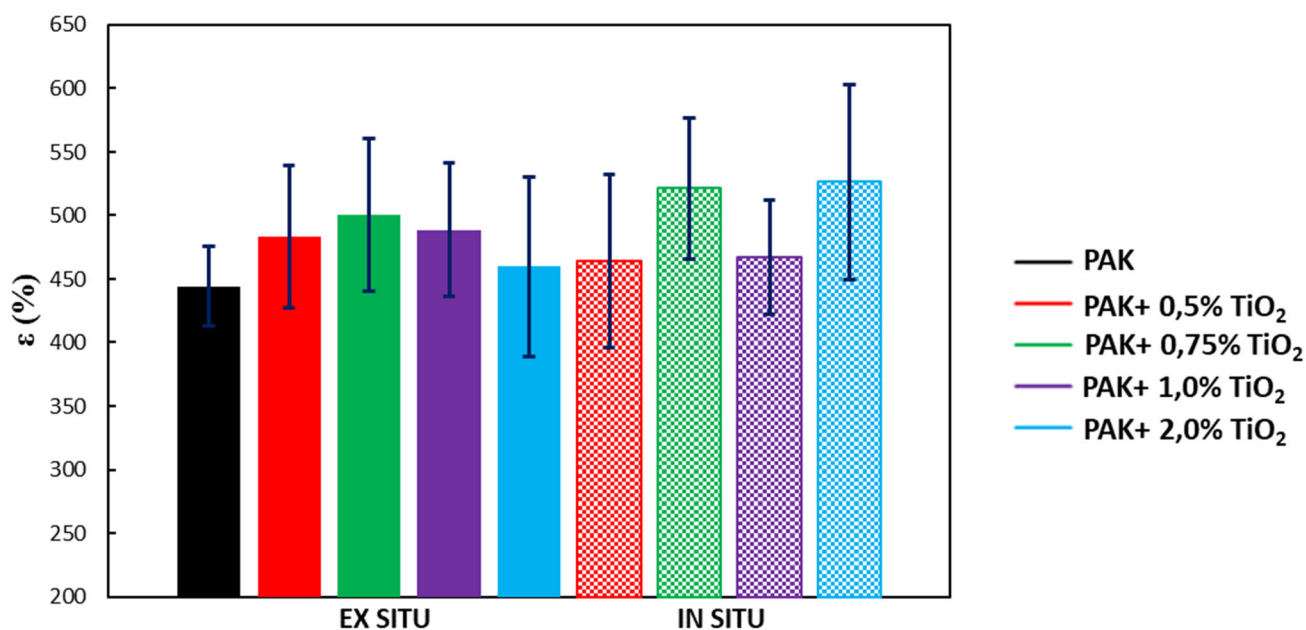
Slika 82. Temperatura 50% gubitka mase T_{50} PAK, PAK/TiO₂ premaza.

4.2.6. Mehanička svojstva PAK, PAK/TiO₂ premaza

Teorija polimernih nanokompozita predviđa da dobre interakcije polimera i nanočestica dovode do poboljšanih mehaničkih svojstava, odnosno svojstva međufaze izravno utječu na mehanička svojstva nanokompozita [130]. Uloga međufaze je prijenos naprezanja i elastične deformacije s polimera na nanočestice. Slabe međufazne interakcije ukazuju na loš prijenos naprezanja s polimera na nanopunilo, što dovodi do lošijih mehaničkih svojstava. Prema navedenim karakteristikama, dodatak nanopunila polimeru može ojačati, ali također može pridonijeti slabljenju mehaničkih svojstava. Iz krivulja naprezanja/istezanja za premaze PAK i PAK/TiO₂ dobivene su karakteristične vrijednosti prekidne čvrstoće (σ) i prekidnog istezanja (ϵ) koje su prikazane na slikama 83 i 84. Iz slike 83 vidljivo je da dodatak nanopunila smanjuje prekidnu čvrstoću PAK-a, što se može pripisati lošem prijenosu naprezanja između polimera i nanopunila, dok se istezanje s dodatkom nanočestica TiO₂ povećava (slika 84). Razlog smanjenja prekidne čvrstoće može biti zbog male debljine filma premaza (50 μ m) te stoga i male nepravilnosti u premazu kao što su aglomerati punila TiO₂ mogu biti slaba mjesta u strukturi i mjesta prijevremenog popuštanja te time smanjivati prekidnu čvrstoću PAK premaza. Istraživanje He i suradnika [118] pokazalo je da metoda pripreme utječe na mehanička svojstva nanokompozita PAK/TiO₂, pa *ex situ* pripremljeni premazi imaju veću prekidnu čvrstoću u usporedbi s *in situ* pripremljenim premazima, što je slučaj i u ovom istraživanju.



Slika 83. Prekidna čvrstoća PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.

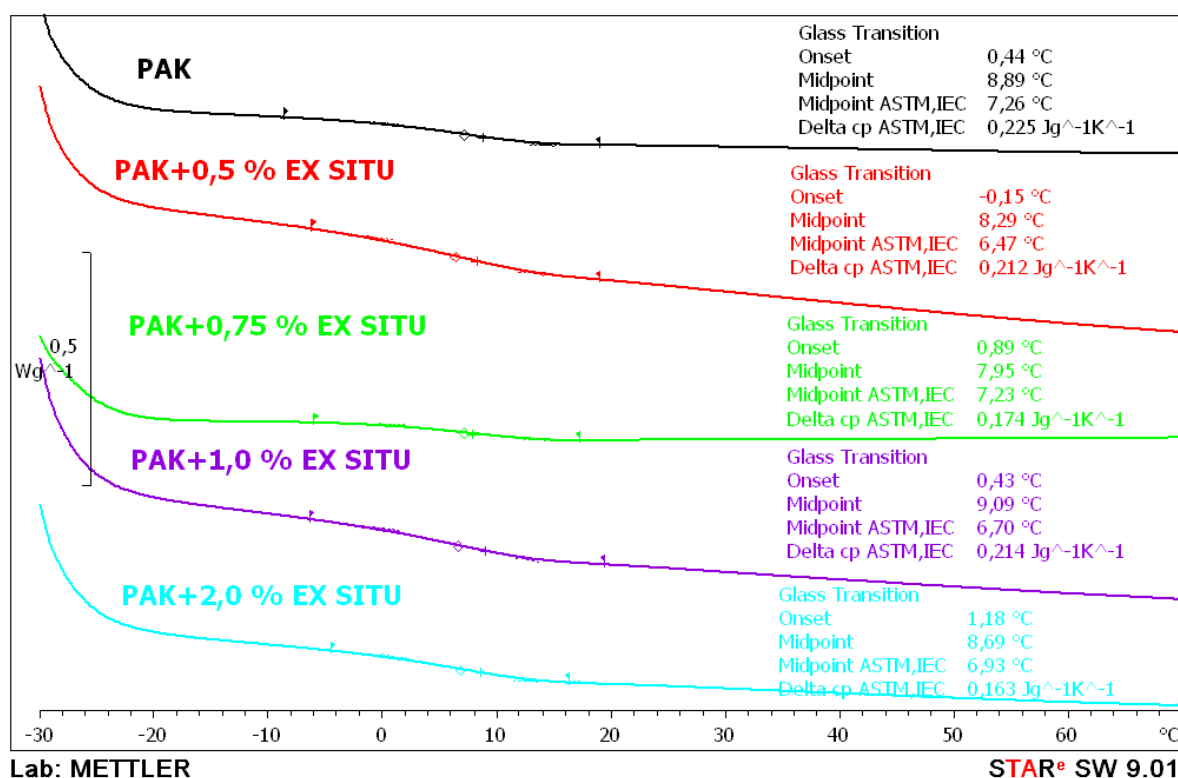


Slika 84. Prekidno istezanje PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza.

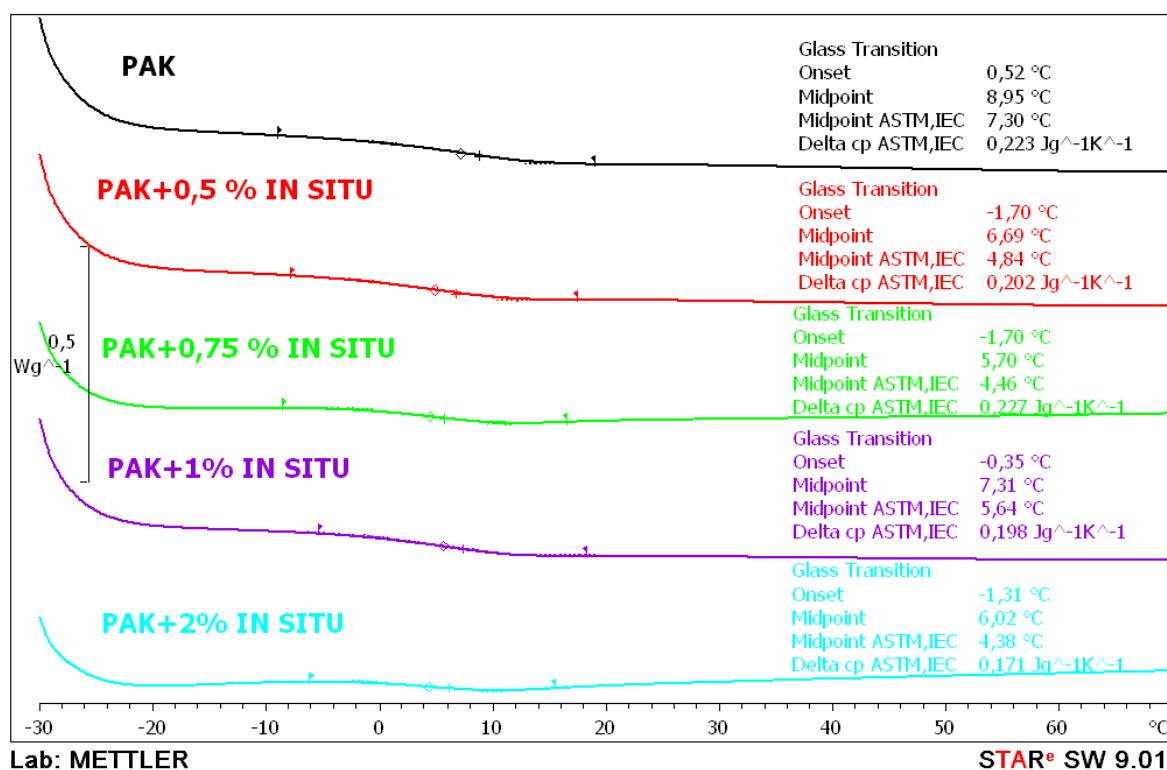
4.2.7. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja

Rezultati DSC analize PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza prije UV-izlaganja prikazani su na slikama 85, 86 i u tablici 17. Iz rezultata je vidljivo da dodatak punila ne utječe značajno na temperaturu staklastog prijelaza *ex situ* premaza dok kod *in situ* premaza dodatkom punila

dolazi do neznatnog smanjenja temperature staklastog prijelaza PAK-a. Prema rezultatima morfologije vidljivo je da je kod *ex situ* premaza aglomeriranost punila TiO₂ znatna te ti aglomerati ne utječu na pokretljivost polimernih lanaca. Kod *in situ* premaza jednolika raspodjela i dobra dispergiranoost punila TiO₂ doprinose većoj pokretljivosti polimernih lanaca, a time i nižim vrijednostima temperature staklastog prijelaza. Iako su ranija istraživanja [14], [91] pokazala da se dodatkom punila T_g polimera povećava jer punilo ograničava pokretljivost polimernih lanaca, to nije slučaj u ovom istraživanju, a razlog može biti velika pokretljivost BA segmenata u PAK polimeru.



Slika 85. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *ex situ* prije izlaganja UV-zračenju.



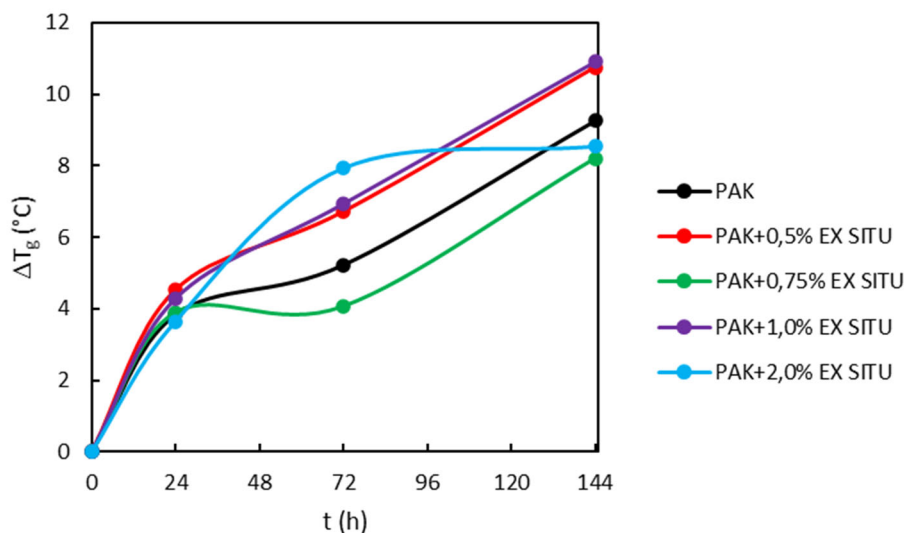
Slika 86. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ premaza pripremljenih *in situ* prije izlaganja UV-zračenju

Tablica 17. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza T_g za PAK, PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaze.

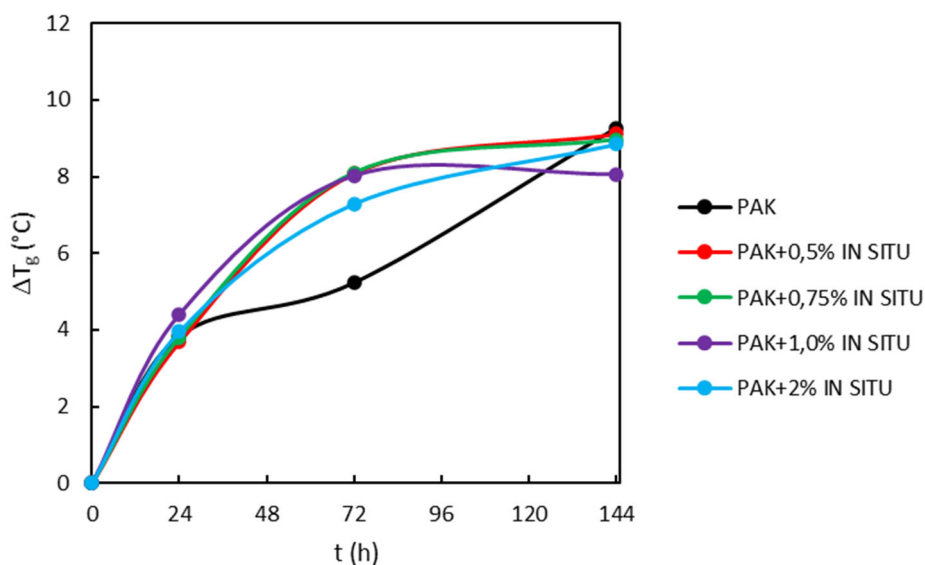
PREMAZ	$T_g/^\circ\text{C}$	PREMAZ	$T_g/^\circ\text{C}$
PAK	7,26		
PAK+0,5 % EX SITU	6,47	PAK+0,5 % IN SITU	4,84
PAK+0,75 % EX SITU	7,23	PAK+0,75 % IN SITU	4,46
PAK+1 % EX SITU	6,70	PAK+1 % IN SITU	5,64
PAK+2% EX SITU	6,93	PAK+2% IN SITU	4,38

Razlika temperatura staklastog prijelaza prije i nakon UV-izlaganja PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* premaza prikazane su na slikama 87 i 88. Prema rezultatima DSC analize vidljivo je da se UV-izlaganjem temperatura staklastog prijelaza premaza povećava, što prema ranijim spoznajama ukazuje na umreženja u polimeru. Povećanje je vidljivo i kod čistog PAK-a, a i kod ostalih pripremljenih premaza. Rezultati 1. faze istraživanja ukazali su da način pripreme znatno utječe na promjenu temperature staklastog prijelaza uslijed UV-izlaganja, pa tako *in situ* premazi pokazuju UV-zaštitna svojstva dok je u *ex situ* premazima više izraženo

fotokatalitičko djelovanje TiO₂ nanočestica, odnosno *ex situ* premazi ne pokazuju UV-zaštitna svojstva. U ovom dijelu rada ispitan je utjecaj koncentracije punila DW i načina pripreme na UV-zaštitna svojstva PAK premaza.



Slika 87. Promjena temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza tijekom UV-izlaganja.



Slika 88. Promjena temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza tijekom UV-izlaganja.

Nakon 144 h UV-izlaganja vidljivo je da *ex situ* premazi s 0,75 i 2,0 mas.% TiO₂ imaju manju promjenu temperature staklastog prijelaza u odnosu na čisti PAK dok premazi s 0,5 i 1,0 mas.%

imaju veću promjenu staklišta u odnosu na PAK. Kod *in situ* premaza vidljivo je kako do 72 h UV-izlaganja dolazi do porasta temperature staklastog prijelaza nakon čega slijedi plato krivulje odnosno ne dolazi do znatnijeg povećanja staklastog prijelaza dok je kod čistog PAK-a zabilježeno konstantno povećanje temperature staklastog prijelaza. Svi *in situ* premazi pokazuju nakon 144 h UV-izlaganja neznatno nižu promjenu temperature staklastog prijelaza u odnosu na čisti PAK što ukazuje da dodatak punila TiO₂ u *in situ* premazima nudi određenu slabu UV-zaštitu tako što apsorbira UV-zračenje i usporava strukturne promjene u polimeru koje dovode do nastajanja umreženih struktura. U ovoj fazi istraživanja vidljivo je da i kod *ex situ* premaza dodatak 0,75 i 2,0 mas.% TiO₂ nudi UV-zaštitna svojstva međutim razlog tome nije jednoznačan. Prema tome ne može se zaključiti da je *in situ* način pripreme bolji za postizanje UV-zaštitnih svojstva, iz priloženih slika je vidljivo da nakon 144 h svi *in situ* premazi imaju manje staklišta ali su razlike neznatne.

4.2.8. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO₂ premaza nakon UV-izlaganja

FTIR spektroskopijom mogu se ustanoviti kemijske promjene uslijed UV-izlaganja. UV-izlaganje uključuje fotooksidaciju polimera što uključuje kidanje lanca, umreženja i nastajanje oksidacijskih produkata. FTIR spektri za PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* i *in situ* pripremljene premaze prikazani su na slikama 90 i 91. FTIR spektar prikazuje vrpce koje su povezane s poliakrilatima te su u prethodnom dijelu objašnjene te se slažu s literaturnim podacima.

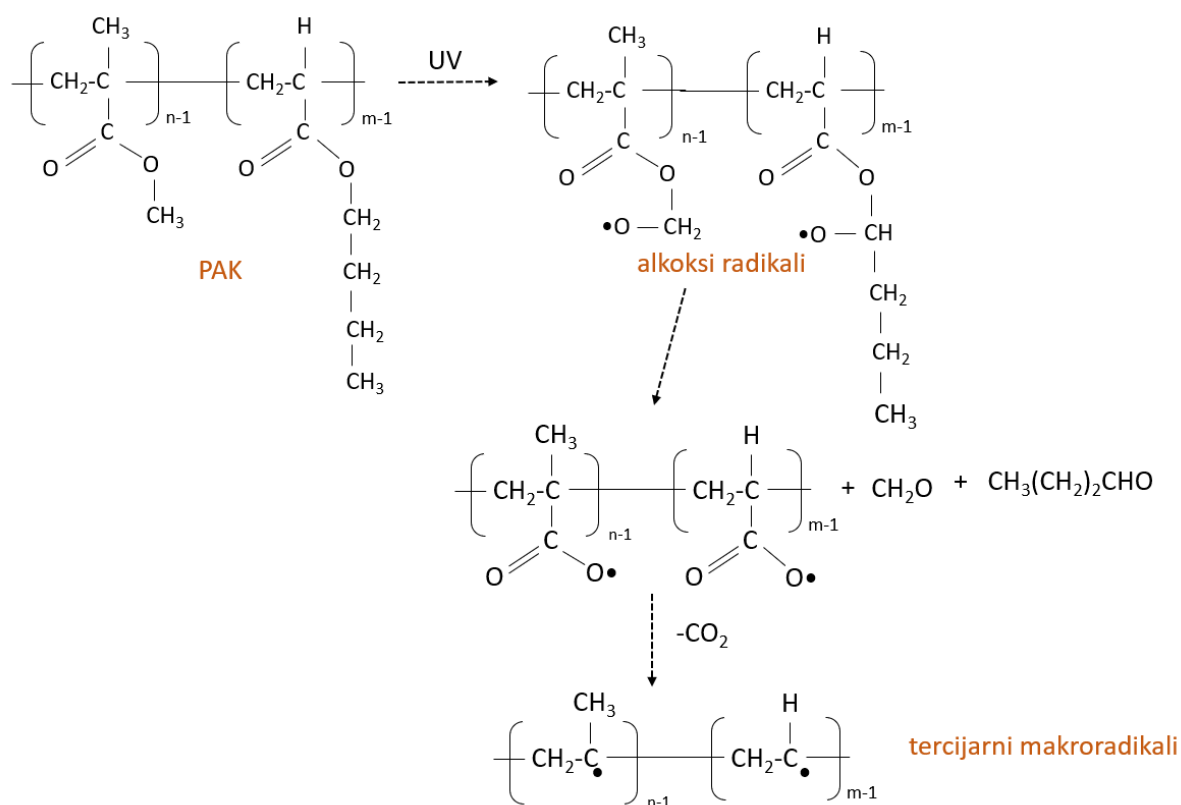
Promjene u intenzitetu vrpce koje predstavljaju metilenske (-CH₂) skupine pri 2873 cm⁻¹ i metilne skupine (-CH₃) pri 2956 cm⁻¹ nakon 144 h UV-izlaganja su vidljive kod PAK-a i *ex situ* pripremljenih premaza, dok kod *in situ* premaza promjene nisu vidljive.

Nakon 144 h kod nekih premaza vidljiv je i nastanak -OH vrpce koja je produkt oksidacije koja se odvija tijekom UV-izlaganja. Povećanje vrpce istezanja C=O skupine također je zapaženo te može biti povezano s nastankom umreženih struktura npr. laktona prilikom intramolekulskog povezivanja makroradikala nastalih tijekom UV-izlaganja.

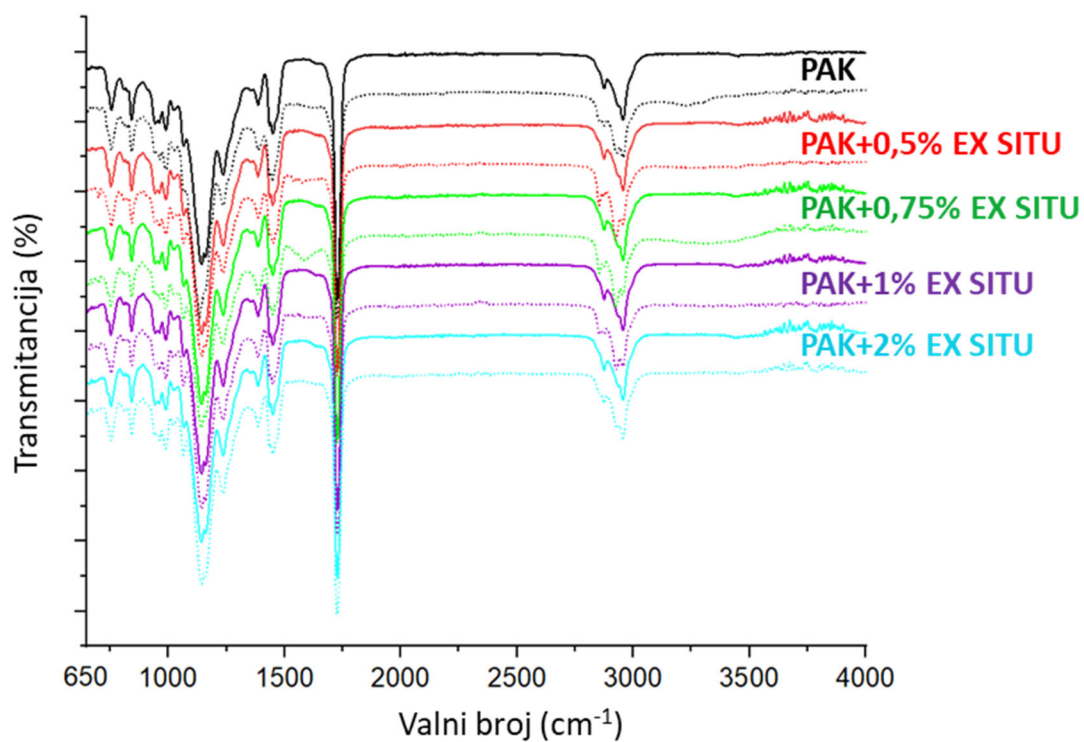
Prema svemu navedenom može se pretpostaviti mogući mehanizam UV-razgradnje poliakrilata koji je prikazan na slici 89. Mehanizam razgradnje prvo uključuje oksidaciju bočnih lanaca poliakrilata. Visoka stopa umrežavanja u poliakrilatu posljedica je oksidacije na bočnim lancima te se stvaraju nestabilni sekundarni hidroperoksidi koji se odmah raspadaju dajući alkoksi radikale [20]. Umreženje se odvija brzo zbog velike pokretljivosti bočnih

(butilne skupine) lanaca. Cijepanje butilnih i metilnih skupina na poliakrilatnim lancima uslijed UV-razgradnje također se javlja, s potpunim gubitkom esterskih skupina.

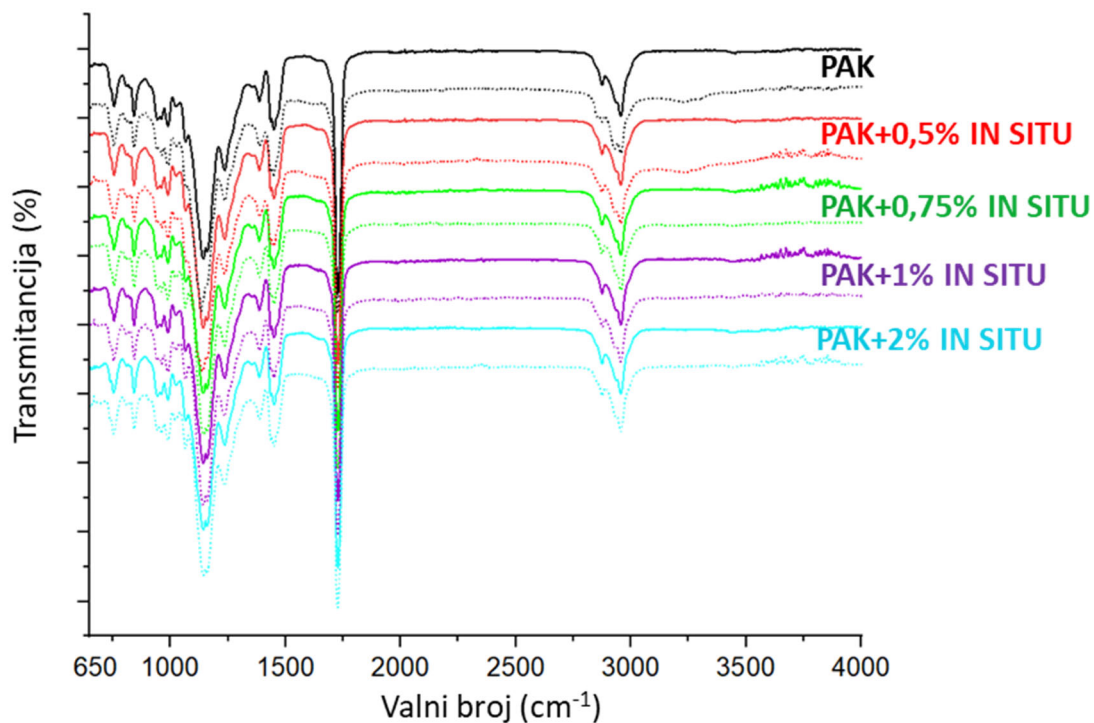
Tercijarni unutarnji makroradikali nastali kao što je prikazano na slici 89 mogli bi biti odgovorni za reakcije cijepanja lanca sa stvaranjem nezasićenog lanca te u isto vrijeme dolazi do nastanka umrežene strukture spajanjem tercijarnih radikala. Također, oksidacija tercijarnih makroradikala dovodi do nastanka hidrogenperoksida i alkoholnih skupina. Intramolekulske reakcije tercijarnih makroradikala sa susjednim esterskim skupinama mogu uzrokovati nastajanje γ -laktone koji apsorbiraju pri 1726 cm^{-1} , te se povećavaju vrpce istezanja C=O skupine u FTIR spektrima [20].



Slika 89. Shema mehanizma UV-razgradnje PAK-a [20].



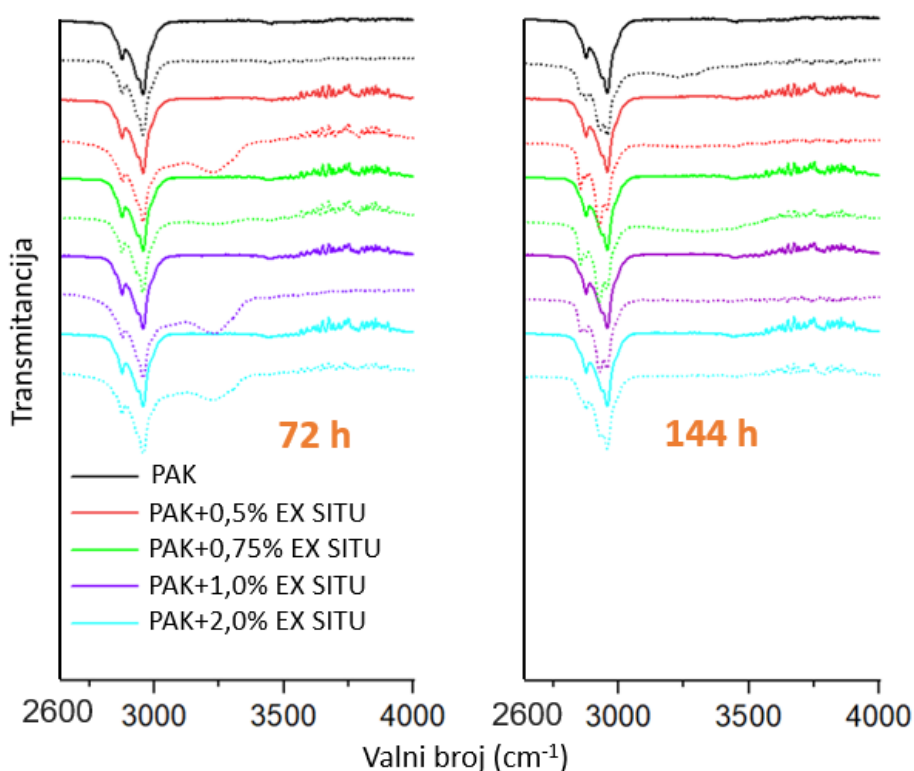
Slika 90. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ *ex situ* premaza, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija).



Slika 91. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ *in situ* premaza, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija).

Kako bi se bolje ustanovile promjene u karakterističnim vrpčama istezanja OH, -CH₂ i -CH₃ između pojedinih premaza izdvojeni su spektri od valnog broja 2600 do 4000 cm⁻¹ za *ex situ* i *in situ* premaze nakon 72 i 144 h UV-izlaganja te prikazani na slikama 92 i 93. Na slikama je vidljivo da je nakon 72 h kod *ex situ* premaza izražena -OH skupina, posebno kod premaza s 1 i 2 mas.% TiO₂. U FTIR spektru nakon 144 h vrpca -OH se smanjuje što znači da dolazi do rekacija u kojima se novonastale -OH skupine troše kako bi nastali daljnji produkti UV-razgradnje. Ranija istraživanja [150] su ukazala da se -OH vrpca pojavljuje uslijed nastanka hidrogenperoksida koji se raspadaju pri čemu nastaju alkoksi radikali. Promjene u vrpčama CH₂ i CH₃ su znatnije izražene nakon 144 h UV-izlaganja te su vidljive kod čistog PAK-a i kod *ex situ* premaza.

Prema slici 92 može se zaključiti da TiO₂ u *ex situ* premazima ima izraženiju -OH skupinu što upućuje da dolazi do ranijeg nastanka oksidacijskih produkata te da TiO₂ u *ex situ* pripremljenim premazima ima izraženije fotokatalitičko djelovanje.

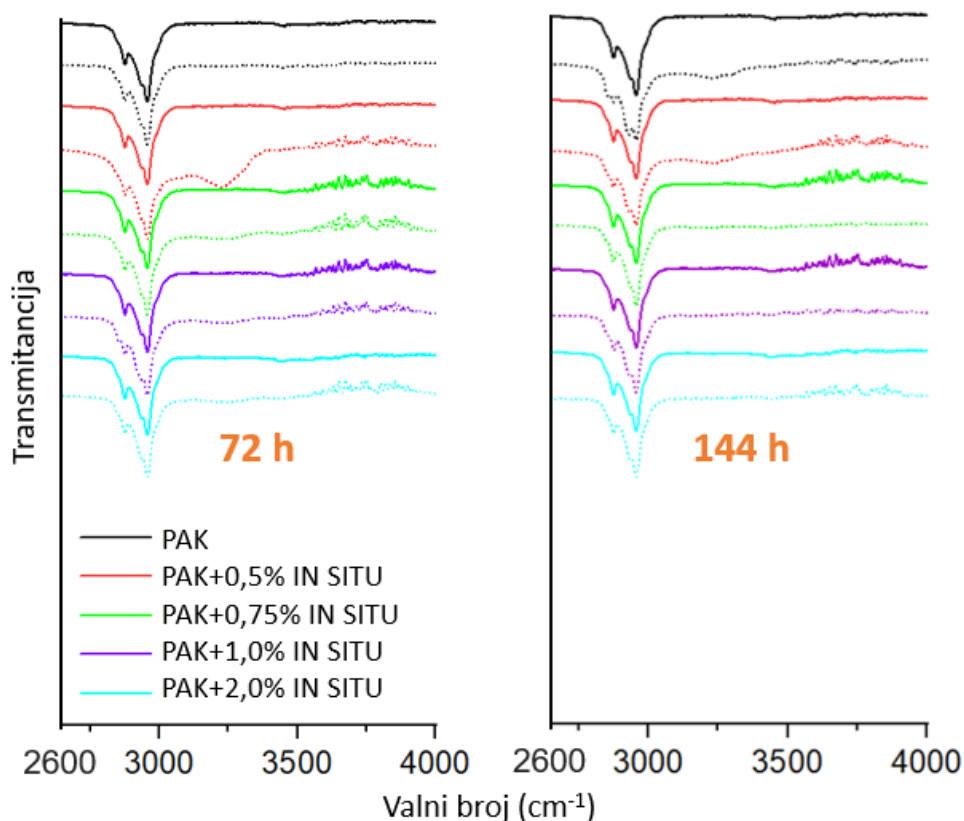


Slika 92. FTIR spektar (područje 2600 - 4000 cm⁻¹) PAK i PA/TiO₂ *ex situ* premaza nakon 72 h i 144 h izloženosti UV-zračenju, prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

In situ premazi nakon 72 h UV-izlaganja nemaju tako izraženu -OH vrpcu kao što je slučaj kod *ex situ* premaza. *In situ* premaz s 0,5 mas.% TiO₂ ima najizraženiju vrpcu što upućuje da je dodatak 0,5 mas.% nedostatan kako bi se osigurala UV-zaštita, dok u premazima s 0,75 mas.% TiO₂ -OH vrpca nije izražena. Nakon 72 h i 144 h UV-izlaganja promjene u vrpcama -CH₂ i -CH₃, koje ukazuju na nastanak monomernih jedinica uslijed UV-zračenja najviše su izražene kod čistog PAK-a (slika 93).

U *ex situ* premazima dodatak sve veće koncentracija punila ne umanjuje strukturne promjene u PAK-u uslijed UV-izlaganja (slika 92). Nasuprot tome, kod *in situ* premaza dodatak punila TiO₂ iznad koncentracije 0,5 mas.% TiO₂ umanjuje strukturne promjene u PAK-u uslijed UV-izlaganja (slika 93).

Naposljetku, prema istezanju karakterističnih vrpca -OH, -CH₂ i -CH₃ može se zaključiti da su veće strukturne promjene vidljive u PAK-u i *ex situ* pripremljenim premazima u odnosu na *in situ* pripremljene premaze, što ukazuje da dodatak TiO₂ u *in situ* pripremljenim premazima usporava proces UV-razgradnje i nudi dobra UV-zaštitna svojstva.

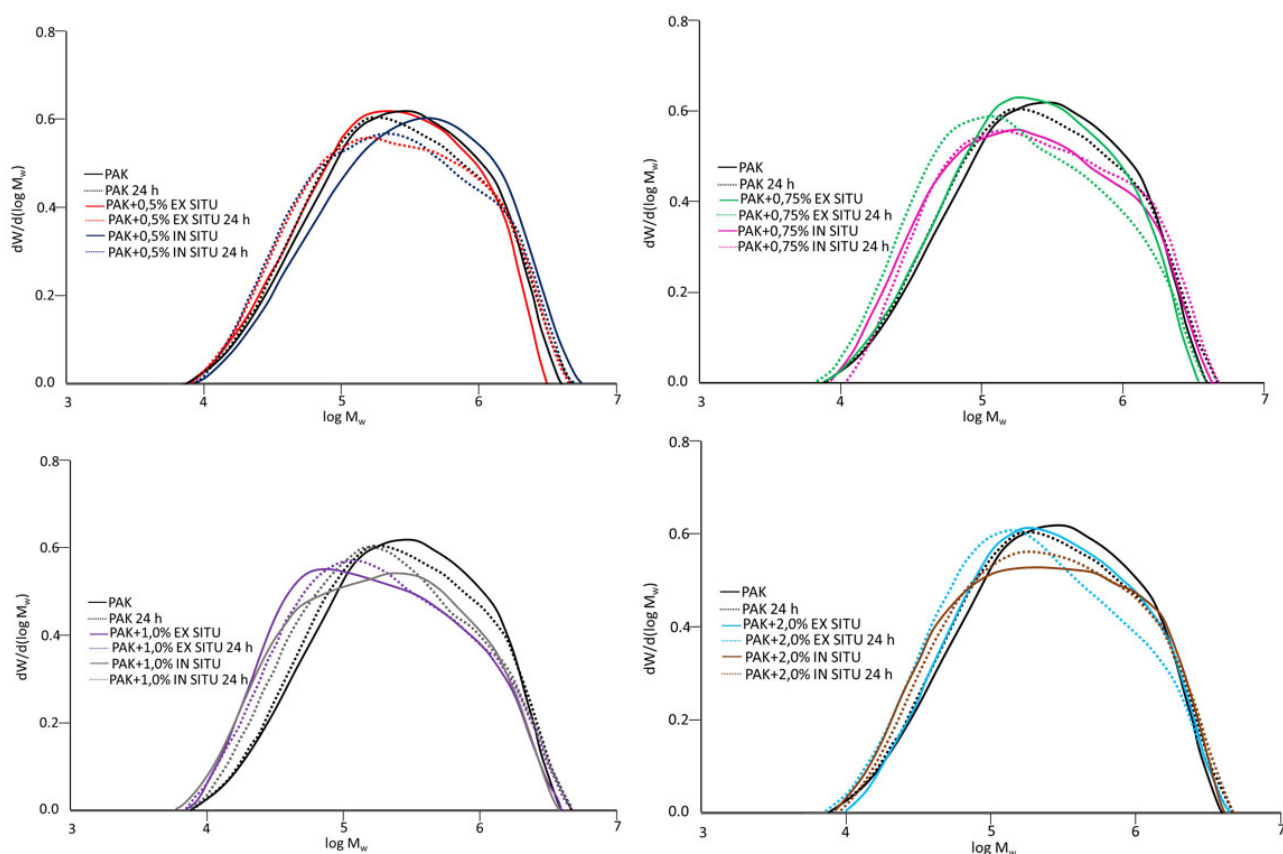


Slika 93. FTIR spektar (područje 2600 - 4000 cm^{-1}) PAK i PA/TiO₂ *in situ* premaza nakon 72 h i 144 h izloženosti UV-zračenju (prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija)).

4.2.9. Raspodjela molekulskih masa PAK, PAK/TiO₂ premaza nakon UV-izlaganja

GPC analiza provedena je kako bi se ustanovile promjene u raspodjeli molekulskih masa polimera uslijed UV-izlaganja. Prema rezultatima GPC analize koji su prikazani na slici 94. može se ustanoviti da su veće promjene u raspodjeli molekulskih masa uslijed UV-zračenja vidljive kod *ex situ* pripremljenih premaza, dok su promjene u *in situ* premazima zastupljene ali manje izražene u odnosu na *ex situ* premaze. Također treba istaknuti da kod *ex situ* premaza dolazi do pomaka raspodjele molekulskih masa prema manjim molekulskim masama što ukazuje na kidanje polimernih lanaca. Međutim kako je već i navedeno istodobno se odvijaju reakcije umreženja ali su tijekom 24 h UV-izlaganja manje zastupljene u odnosu na reakcije kidanja lanaca. U *in situ* premazima s 0,5 i 1 mas.% TiO₂ pomak raspodjele molekulskih masa je također vidljiv, dok je kod premaza s 0,75 i 2 mas.% taj pomak krivulje raspodjele molekulskih masa manje izražen. Rezultati GPC analize ukazuju da se reakcije umreženja i kidanja lanca odvijaju istodobno ali da je kidanje lanca dominantno tijekom 24 h UV-izlaganja što se vidi iz raspodjele molekulskih masa.

Prema svemu navedenom može se zaključiti da način pripreme utječe na promjene u raspodjeli molekulskih masa poliakrilatnih lanaca. Rezultati mjerenja temperature staklastog prijelaza ukazali su da TiO_2 u nekim *ex situ* premazima ima izraženije fotokatalitičko djelovanje dok u *in situ* premazima pokazuju UV-zaštitna svojstva nakon 144 h UV-izlaganja. Rezultati FTIR analize su također ukazali na veće promjene, u kasnijim fazama UV-razgradnje odnosno tijekom 72 h, u *ex situ* premazima u odnosu na *in situ* premaze. Naposljetku GPC analiza ukazala je da su promjene odnosno kidanje lanaca nakon 24 h UV-izlaganja više izraženo u *ex situ* pripremljenim premazima u odnosu na *in situ* premaze. Prema tome kad se objedine svi dobiveni rezultati može se zaključiti da se *in situ* načinom pripreme dobivaju premazi s boljim UV-zaštitnim svojstvima što su pokazali i rezultati 1. faze istraživanja.



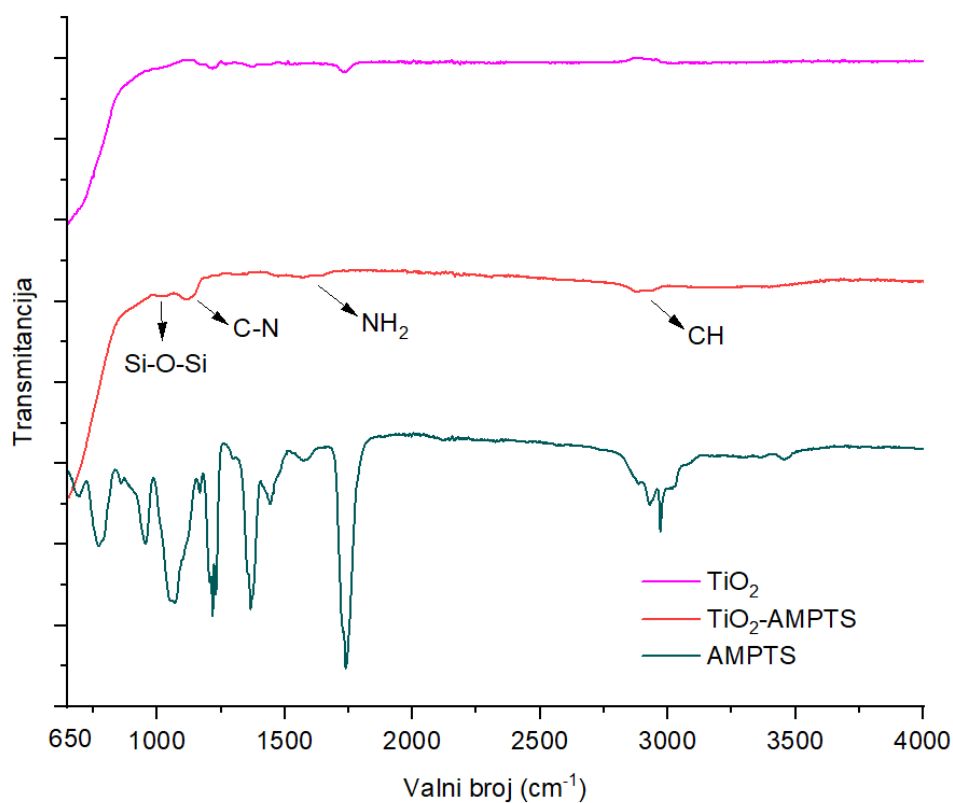
Slika 94. Krivulja diferencijalne raspodjele molekulskih mase za čisti PAK i *ex situ* i *in situ* premaze prije (puna linija) i nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

4.3. Utjecaj modifikacije površine TiO₂ na svojstva PAK-a

U ovom dijelu istraživanja ispitivan je učinak modifikacije DW nanopunila s kationskim inicijatorom AIBA, neionskim emulgatorom TX-100, silanom AMPTS-om i trisilanolnim POSS-om, na svojstva PAK-a. Rezultati morfologije u 1. i 2. fazi istraživanja ukazali su da *in situ* pripremljeni premazi imaju bolju raspodjelu i dispergiranost punila u polimeru te da se *in situ* pripremom dobivaju premazi s nižom transmitancijom u UV-dijelu spektra i većom prozirnošću u odnosu na *ex situ* premaze. Prema tome u 3. fazi istraživanja izabran je *in situ* način pripreme te koncentracija punila 0,75 mas.% DW kako bi se osigurala UV-zaštita bez znatnog narušavanja prozirnosti PAK premaza. Prije ispitivanja učinka dodatka modificiranog TiO₂ na svojstva PAK-a provedeno je ispitivanje uspješnosti modifikacije nanočestica TiO₂ FTIR analizom.

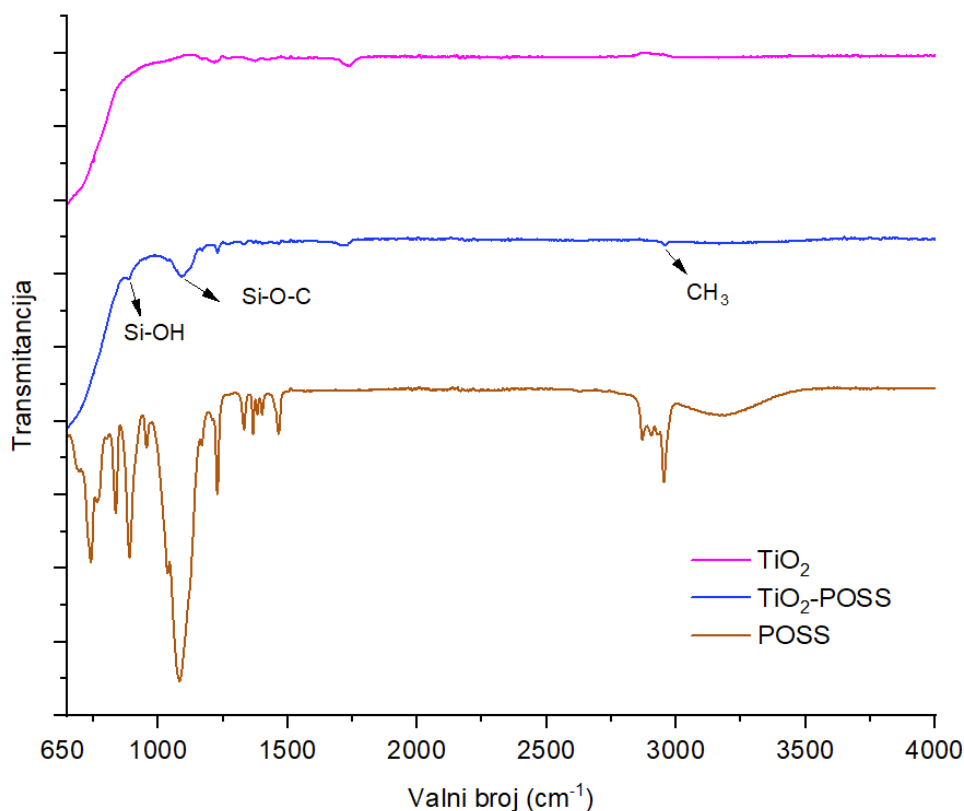
4.3.1. Modifikacija površine TiO₂

U nastavku je prikazan FTIR spektar (slika 95) nemodificiranih TiO₂ nanočestica, TiO₂ nanočestica modificiranih AMPTS-om i spektar silana AMPTS-a. Vrpce ispod 700 cm⁻¹ na FTIR spektru TiO₂ koje se povezuju s Ti-O i Ti-O-Ti su zanemarene [151]. Prema FTIR spektru TiO₂-AMPTS vidljive su simetrične vibracije istezanja -CH skupina pri valnim brojevima 2928 i 2870 cm⁻¹, zatim Si-O-Si veze oko 1040 cm⁻¹ koja ukazuje na reakcije kondenzacije između silanolnih skupina [152]. Vibracije -NH₂ skupina su vidljive u području 1605-1560 cm⁻¹, te vrpca pri valnom broju 1140 cm⁻¹ koja se pripisuje C-N skupinama. Ove vrpce su u skladu s ranijim istraživanjima [153], [154] koja su ispitivala modifikaciju površine TiO₂ s AMPTS-om. Dobiveni rezultati ukazuju na vezanje silana AMPTS-a na površinu TiO₂.



Slika 95. FTIR spektar nemodificiranog TiO_2 , TiO_2 modificiranog s AMPTS-om i AMPTS-
a.

FTIR spektar nanočestica TiO_2 modificiranog s trisilanolnim POSS-om prikazan je na slici 96, radi usporedbe na slici su prikazani i spektri nemodificiranog TiO_2 i trisilanolnog POSS-a. Na FTIR spektru TiO_2 modificiranog s POSS-om vidljiva je vrpca pri 893 cm^{-1} koja se može povezati s vibracijama Si-OH skupina, vrpca pri 1091 cm^{-1} koja upućuje na asimetrično istezanje Si-O-C skupina, te slabo izražena vrpca pri 2957 cm^{-1} ukazuje na istezanje CH_3 skupina [15], [155].



Slika 96. FTIR spektar nemodificiranog TiO₂, TiO₂ modificiran s POSS-om, POSS-a.

Dobiveni FTIR spektri ukazuju da se na površinu TiO₂ vezao AMPTS i trisilanolni POSS, međutim vrpce nisu znatno izražene. Kako je već i navedeno zbog ispiranja u metanolu uklanja se neadsorbirani te fizikalno adsorbirani silan i POSS. Međutim prilikom sušenja TiO₂ nanočestica na zraku dolazi do kondenzacije silana i trisilanolnog POSS-a te se smanjuje učinak vezanja na TiO₂ [156]. Prema vrpčama koje su prikazane na FTIR spektrima može se zaključiti da je nakon modifikacije punila TiO₂ ipak došlo do nastajanja kemijskih veza (kovalentnih) između TiO₂ i silana AMPTS-a te TiO₂ i POSS-a iako su vrpce slabo izražene.

Kako bi se ustanovilo dolazi li do adsorpcije neionskog emulgatora TX-100 i kationskog inicijatora AIBA na površinu TiO₂ provedena je FTIR analiza. Ranija istraživanja [157] ukazala su da se modifikacija površine TiO₂ octenom kiselinom odvija preko vodikovih veza ili kiselo-baznih interakcija te su nakon zagrijavanja pri 170°C na FTIR spektru vidljivi samo acetati na površini TiO₂. FTIR spektri TiO₂ modificiranih s kationskim inicijatorom AIBA-om i neionskim emulgatorom TX-100 dobiveni u ovom radu nakon modifikacije nisu pokazali promjene u vrpčama u odnosu na čisti TiO₂, što upućuje da se oni fizikalno adsorbiraju putem elektrostatskih interakcija na površinu TiO₂ te i stoga prilikom ispiranja vodom i

centrifugiranjem disperzije dolazi do procesa desorpcije navedenih modifikatora s površine TiO₂ te zbog toga vrpce na FTIR spektru nisu vidljive.

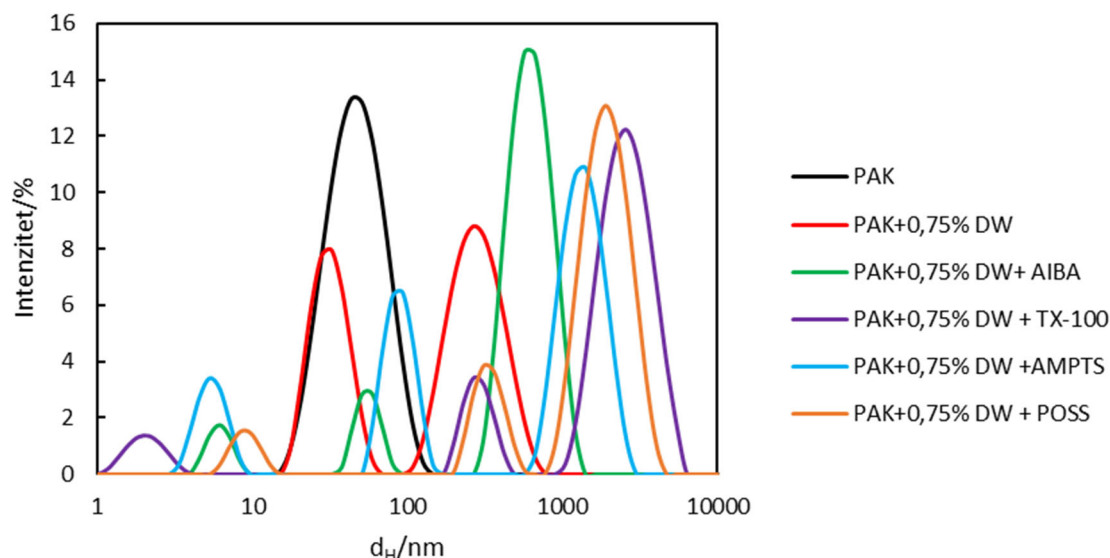
4.3.2. Raspodjela veličina čestica PAK, PAK/TiO₂ emulzija

Rezultati raspodjele veličina čestica za PAK i PAK/TiO₂ emulzije s dodatkom nemodificiranih i modificiranih TiO₂ nanočestica su prikazane na slici 97 i u tablici 18. Prva faza istraživanja ukazala je da svi *in situ* pripremljeni premazi s punilom DW pokazuju bimodalnu raspodjelu.

Vidljivo je da čisti PAK ima monomodalnu raspodjelu s česticama hidrodinamičkog promjera 49,7 nm što je u skladu s prethodnim rezultatima navedenim u ovom radu. Dodatkom nemodificiranog punila TiO₂ dobiva se bimodalna raspodjela veličina čestica, što je u skladu s rezultatima 2. faze istraživanja. Modifikacijom punila TiO₂ s kationskim inicijatorom AIBA nastaje znatan broj čestica hidrodinamičkog promjera oko 642 nm. Ovaj rezultat može biti ili posljedica znatnije aglomeracije TiO₂ u emulziji uslijed interakcije TiO₂ s kationskim inicijatorom ili pretpostavke da uslijed adsorpcije kationskog inicijatora na površinu TiO₂ dolazi do polimerizacije PAK s površine TiO₂ te time do nastanka čestica većeg hidrodinamičkog promjera [158].

Modifikacija površine TiO₂ tijekom emulzijske polimerizacije s neionskim emulgatorom TX-100 uzrokuje nastanak čestica hidrodinamičkog promjera oko 2700 nm koje se mogu pripisati aglomeratima unutar emulzije, što se pokazalo i u ranijim istraživanjima [132]. Ranija istraživanja [159] modifikacije SiO₂ neionskim emulgatorom ukazala su da, zbog hidrofobnih interakcija između organskih dijelova molekule neionskog emulgatora, može doći do koagregacije između čestica SiO₂ i molekula neionskog emulgatora koje tvore velike sekundarne čestice. Molekule neionskog emulgatora mogu tvoriti vodikove veze s -OH skupinama na površini TiO₂, a adsorbirane molekule emulgatora međusobno se privlače uslijed hidrofobnih interakcija prilikom čega dolazi do aglomeracije nanočestica TiO₂. Također, ranije je utvrđeno da anionski emulgator ima bolji učinak stabilizacije TiO₂ u vodenom mediju u odnosu na neionski emulgator [160].

Emulzija s dodatkom TiO₂ modificiranim s AMPTS-om ima trimodalnu raspodjelu s udjelom čestica hidrodinamičkog promjera 1400 nm oko 60 %, što upućuje na nastanak većih čestica, što je u skladu s ranijim istraživanjima [161].



Slika 97. Raspodjela veličina čestica PAK, PAK/TiO₂ emulzija

Raspodjela veličina čestica emulzije s TiO₂ modificiranim POSS-om također ukazuje na trimodalnu raspodjelu veličina čestica i nastanak čestica iznad 1000 nm te da je tih čestica više u odnosu na emulzije s DW nanopunilom modificiranim s AMPTS-om. Ranija istraživanja [15] ukazala su da prilikom modifikacije TiO₂ s POSS-om dolazi do smanjenja aglomerata čestica TiO₂. Prema skromnom saznanju u literaturi dosada nije zabilježena *in situ* emulzijska polimerizacija u prisutnosti TiO₂ modificiranog s trisilanolnim POSS-om. Ranija istraživanja [15] su navela da bi POSS trebao imati u odnosu na silane bolji učinak modifikacije, jer je mala mogućnost samokondenzacije trisilanolnog POSS-a. Također zbog svoje robusnije strukture trebao bi imati veći učinak steričke stabilizacije među nanočesticama TiO₂. Međutim iz dobivenih rezultata raspodjele veličina čestica emulzija vidljivo je da očekivani učinci nisu dobiveni budući da su raspodjele veličina čestica u emulziji s TiO₂ modificiranim s POSS-om i AMPTS-om slične.

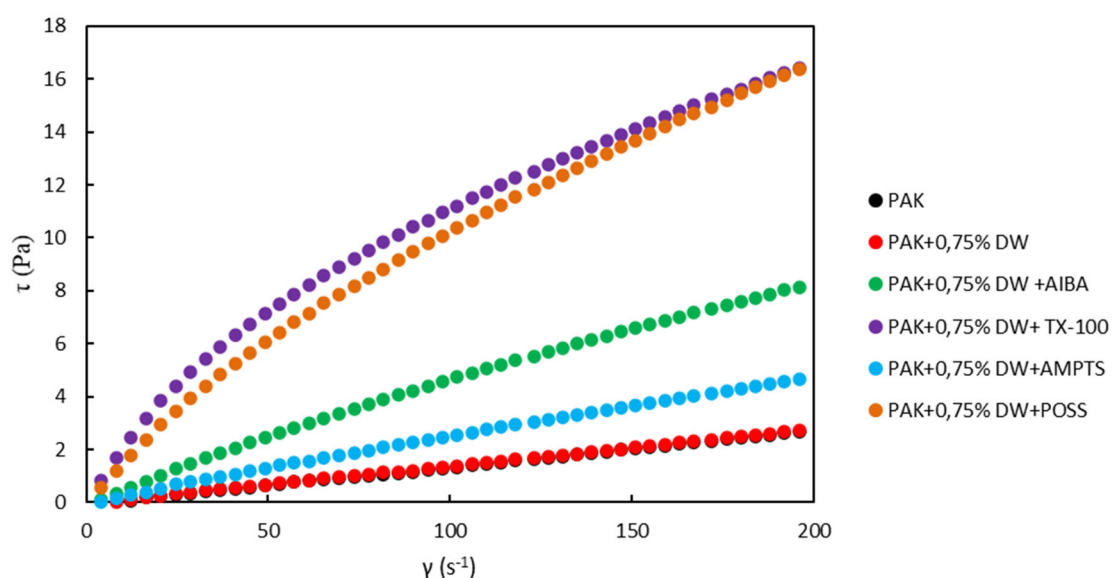
Prema svemu navedenom može se zaključiti da modifikacija površine TiO₂ povećava hidrodinamički promjer čestica u emulziji te u nekim premazima kao što je premaz s TiO₂ nanopunilom modificiranim s TX-100 dolazi do znatne aglomeracije punila. Bimodalnu raspodjelu s česticama najmanjeg hidrodinamičkog promjera pokazuje emulzija s nemodificiranim punilom TiO₂.

Tablica 18. Vrijednosti hidrodinamičkog promjera PAK i PAK/TiO₂ pripremljenih emulzija.

Emulzija:	d_{H1}/nm	%	d_{H2}/nm	%	d_{H3}/nm	%	d_{H4}/nm	%
PAK	-	-	49,7	100	-	-	-	-
PAK+0,75 % DW	23,8	39,4	218	60,6	-	-	-	-
PAK+0,75 % DW AIBA	6,17	5,45	56	9,58	642	85	-	-
PAK+0,75 % DW TX-100	2,1	6,7	288	13,0	-	-	2700	80,3
PAK+0,75 % DW AMPTS	5,49	13,4	89,5	26,0	-	-	1400	60,6
PAK+0,75 % DW POSS	11,6	7,5	75,3	8,85	-	-	1370	83,6

4.3.3. Reološka svojstva PAK, PAK/TiO₂ emulzija

Rezultati ispitivanja reoloških svojstva u 1. i 2. fazi istraživanja ukazala su da dodatak punila u *in situ* pripremljenim emulzijama utječe na povećanje viskoznosti PAK-a, a povećanje viskoznosti pripisano je značajnijim interakcijama među česticama u *in situ* emulzijama. Stoga su u nastavku ispitivana reološka svojstva *in situ* pripremljenih emulzija s dodatkom nemodificiranog i modificiranog DW punila. Na slici 98 prikazane su krivulje ovisnosti smičnog napreznja (τ) o smičnoj brzini (γ) za ispitivane PAK i PAK/TiO₂ emulzije. Vrijednosti viskoznosti emulzija prikazane su u tablici 20. Silazne krivulje poklapaju se s uzlaznima što znači da ispitivane emulzije nisu vremenski ovisne.



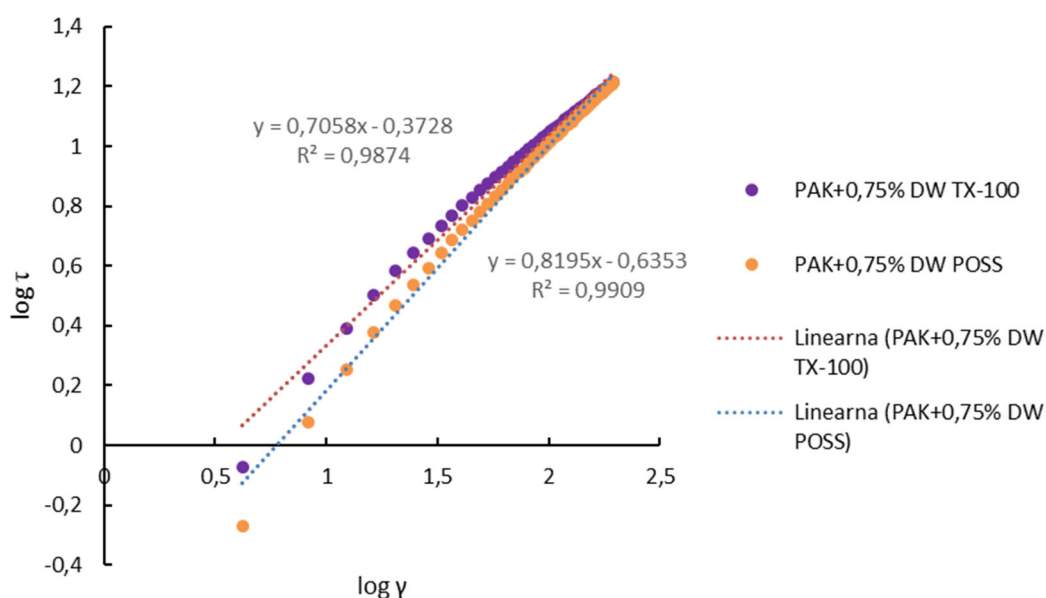
Slika 98. Ovisnost smičnog napreznja (τ) o smičnoj brzini (γ) za *in situ* pripremljene PAK i PAK/TiO₂ emulzije.

Rezultati ispitivanja reoloških svojstava PAK-a, PAK emulzije s nemodificiranim TiO₂ te PAK emulzija s česticama modificiranim kationskim inicijatorom AIBA i AMPTS silanom ukazuju na njutnovsko ponašanje, odnosno smična brzina nema utjecaja na viskoznost. PAK emulzije s TiO₂ nanočesticama modificiranim s neionskim emulgatorom TX-100 i trisilanolnim POSS-om pokazuju nenjutnovsko pseudoplastično ponašanje, kod kojeg povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja prividne viskoznosti. Pojava reopeksije i tiksotropije nije primijećena.

Nenjutnovski fluidi opisuju se Ostwald-de Waelov modelom [162] u kojem su reološki parametri koeficijent konzistencije (k) i indeks tečenja (n):

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (22)$$

Za fluide u kojima je $n < 1$ nenjutnovski fluidi pokazuju pseudoplastično, a u slučaju kad je $n > 1$ dilatantno ponašanje. Kako bi se odredili reološki parametri u nastavku je prikazana (slika 99) logaritamska ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te su iz jednadžbe pravca izračunati reološki parametri, indeks tečenja (n) i koeficijent konzistencije (k).



Slika 99. Logaritamska ovisnost smičnog naprezanja (τ) o smičnoj brzini (γ) za PAK emulzije s dodatkom TiO₂ modificiranog s TX-100 i POSS-om.

Prema slici 99 i tablici 19 vidljivo je da su indeksi tečenja za nenjutnovske emulzije, odnosno emulzije s dodatkom TiO₂ modificiranim s TX-100 i trisilanolnim POSS-om, manji od 1 što upućuje na pseudoplastične fluide odnosno prividna viskoznost se smanjuje s povećanjem

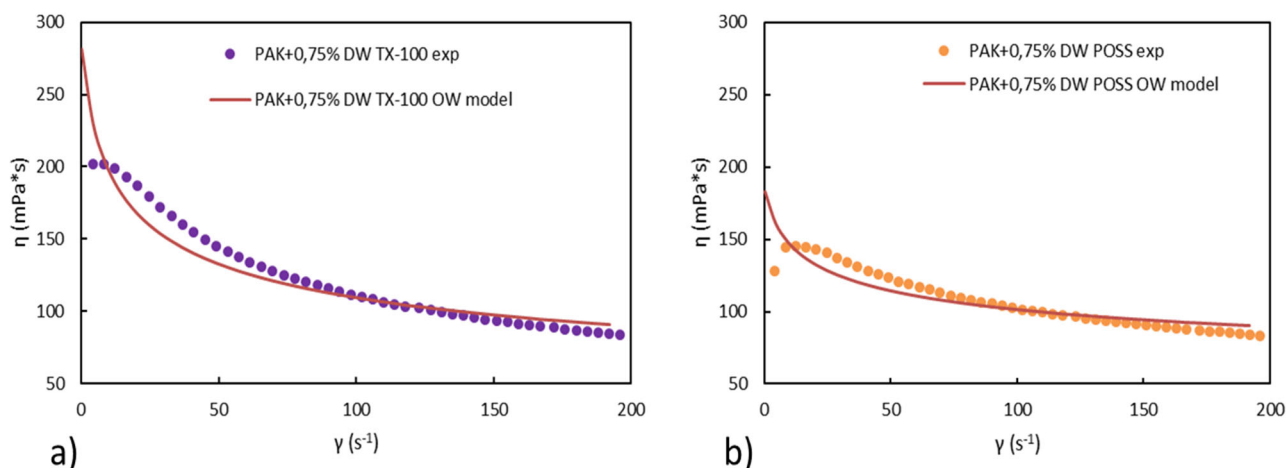
smične brzine. Vrijednosti indeksa tečenja i koeficijenta konzistencije za emulzije koje pokazuju psudoplastično djelovanje prikazane su u tablici 19. Vrijednosti viskoznosti emulzija koje pokazuju njutnovsko ponašanje i prividna viskoznost emulzija koje su pokazale psudoplastično ponašanje su prikazane u tablici 20. Eksperimentalno dobivene viskoznosti za nenjutnovske fluide uspoređene su s viskoznostima dobivenom Oswald-de Waelovim modelom te su prikazane na slici 100.

Tablica 19. Vrijednosti indeksa tečenja (n) i koeficijenta konzistencije (k).

Emulzije:	n	k
PAK+0,75% DW TX-100	0,706	428
PAK+0,75% DW POSS	0,816	238

Tablica 20. Vrijednosti viskoznosti η za PAK i PAK/TiO₂ emulzije.

Emulzije:	η (mPa*s)
PAK	14,1
PAK+0,75% DW	14,1
PAK+0,75% DW AIBA	41,5
PAK+0,75% DW TX-100	$428 * \gamma^{-0,294}$
PAK+0,75% DW AMPTS	23,8
PAK+0,75% DW POSS	$238 * \gamma^{-0,184}$



Slika 100. Ovisnost eksperimentalno dobivene viskoznosti i viskoznosti dobivene Oswald-de Waeleovim modelom o smičnoj brzini za PAK emulzije s TiO₂ modificiranim s TX-100 (a) i POSS-om (b).

Rezultati pokazuju da eksperimentalne vrijednosti malo odstupaju od vrijednosti viskoznosti izračunatih pomoću modela, a odstupanje je više izraženo pri nižim smičnim brzinama, te se može zaključiti da model dobro opisuje reološko ponašanje nenjutnovskih PAK emulzija pri smičnim brzinama iznad 50 s⁻¹. Dobiveni rezultati prikazani na slici 98 i u tablici 20 upućuju da se modifikacijom površine TiO₂ viskoznost emulzija povećava. Najmanje vrijednosti viskoznosti ima emulzija s nemodificiranim punilom, a najveće vrijednosti prividne viskoznosti ima emulzija s TiO₂ modificiranim s neionskim emulgatorom TX-100. Osim toga rezultati raspodjele veličina čestica ukazali su da su najveće čestice (slika 97) prisutne u emulziji s TiO₂ modificiranim s TX-100 te rezultati morfologije (slika 101) također ukazuju na znatnu aglomeriranost unutar ove emulzije. Prema tome povećanje viskoznosti može se pripisati znatnoj količini aglomerata u ovoj emulziji. Emulzija s TiO₂ modificiranim s POSS-om također ima više vrijednosti viskoznosti te je vidljivo iz rezultata raspodjele veličine čestica da ima znatan udio, više od 80%, čestica veličine 1370 nm što može biti uzrok visokoj prividnoj viskoznosti. Emulzija s TiO₂ modificiranim s AMPTS-om ima najnižu viskoznost, međutim, prema rezultatima raspodjele veličina čestica također ima znatan udio, oko 60%, čestica veličine 1400 nm te je moguće da dolazi do kompaktnog pakiranja čestica, a samim time nižim vrijednostima viskoznosti. Dodatak modificiranog TiO₂ s kationskim inicijatorom AIBA također povećava viskoznost PAK emulzije.

Prema svemu navedenom može se zaključiti da modifikacija površine TiO₂ znatno utječe na viskoznost PAK emulzije. Iako je količina dodanih modifikatora mala, zabilježeno je znatno

povećanje viskoznosti, a osim toga modifikacija TiO_2 s neionskim emulgatorom TX-100 i POSS-om uzrokuje pseudoplastično ponašanje. Ukoliko je, u svrhu neke primjene, cilj dobiti viskoznije emulzije bez da se dodaje veća količina punila to se može postići upotrebom navedenih modifikatora.

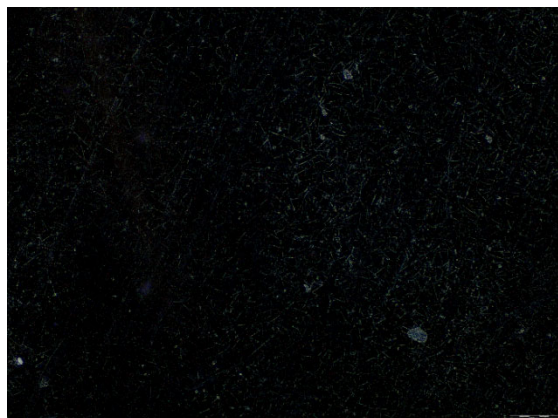
4.3.4. Morfologija PAK i PAK/ TiO_2 premaza

Mikrografije PAK i PAK/ TiO_2 premaza prikazane su na slici 101. Vidljivo je da PAK kao i u prethodnim rezultatima proziran i prikazana je crna podloga nosača uzorka. Mikrografija premaza s nemodificiranim punilom ukazuje na dobru raspodjelu i dispergiranost punila u PAK-u bez vidljivih aglomerata što se pokazalo i u prethodnoj fazi istraživanja. Na mikrografiji premaza s TiO_2 modificiranim s kationskim inicijatorom AIBA vidljiva je dobra raspodjela, s manjim aglomeratima kako je vidljivo na slici 101c.

Modifikacija površine TiO_2 s neionskim emulgatorom pogoršava raspodjelu i dispergiranost punila u PAK polimeru. Na slici 101d vidljivi su veliki aglomerati što ukazuje da modifikacija površine TiO_2 s neionskim emulgatorom smanjuje stabilnost nanočestica TiO_2 odnosno dolazi do hidrofobnih interakcija između repova neionskog emulgatora koja dovode do nakupljanja (aglomeriranja) nanočestica TiO_2 [160]. Rezultati raspodjele veličina čestica u emulziji s TiO_2 modificiranim neionskim emulgatorom TX-100 (slika 97) također ukazuju na znatan udio čestica hidrodinamičkog promjera iznad 2000 nm. Modifikacijom s AMPTS-om vidljiva je dobra raspodjela punila bez velikih aglomerata, međutim čestice su nešto veće u odnosu na nemodificirani TiO_2 što upućuje da modifikacijom površine TiO_2 sa silanima dolazi do nastanka čestica većeg hidrodinamičkog promjera što se pokazalo i u ranijim istraživanjima [163]. Premaz s TiO_2 modificiranim s POSS-om ukazuje na slabu dispergiranost punila u polimeru, aglomerati su vidljivi ali nisu kompaktni kao npr. u premazu s TiO_2 modificiranim neionskim emulgatorom.

Rezultati morfologije na kojima se vide čestice punila u skladu su s rezultatima raspodjele veličina čestica koji također ukazuju da se modifikacijom površine dobivaju čestice većeg hidrodinamičkog promjera. Prema svemu navedenom može se zaključiti da premaz s nemodificiranim punilom daje najbolju morfologiju odnosno najbolju raspodjelu i dispergiranost punila u PAK polimeru. Modifikacija površine TiO_2 s navedenim modifikatorima narušava raspodjelu i dispergiranost punila TiO_2 u PAK polimeru, što nije u

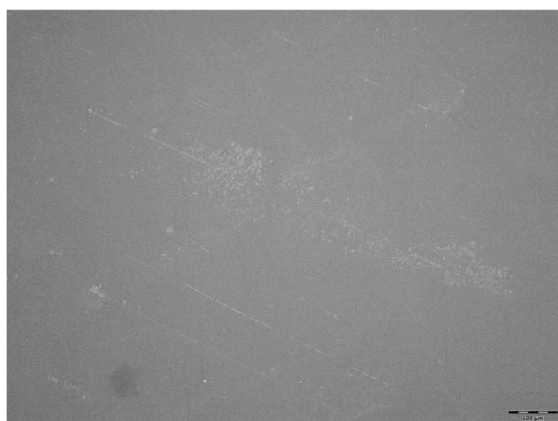
skladu s ranijim istraživanjima [86] koji su ukazali da prilikom modifikacije TiO_2 sa silanima dolazi do bolje raspodjele i dispergiranosti punila u polimeru.



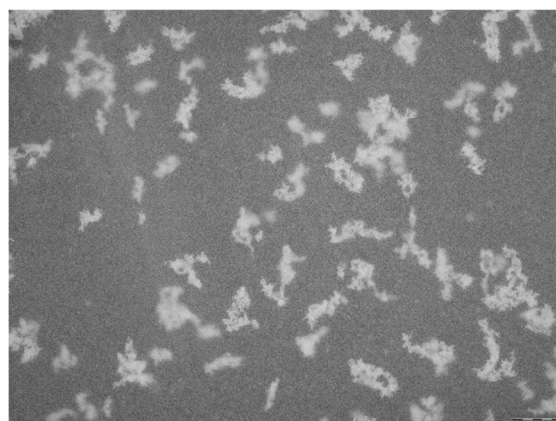
a)PAK



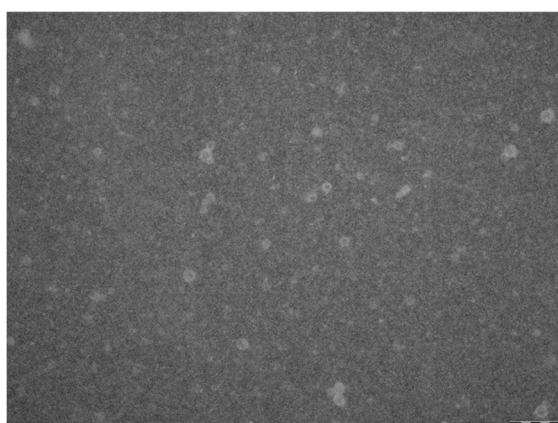
b)PAK+0,75% DW



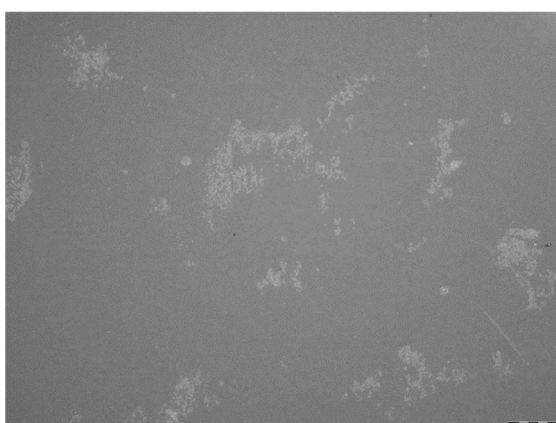
c)PAK+0,75% DW AIBA



d) PAK+0,75% DW TX-100



e)PAK+0,75% DW AMPTS

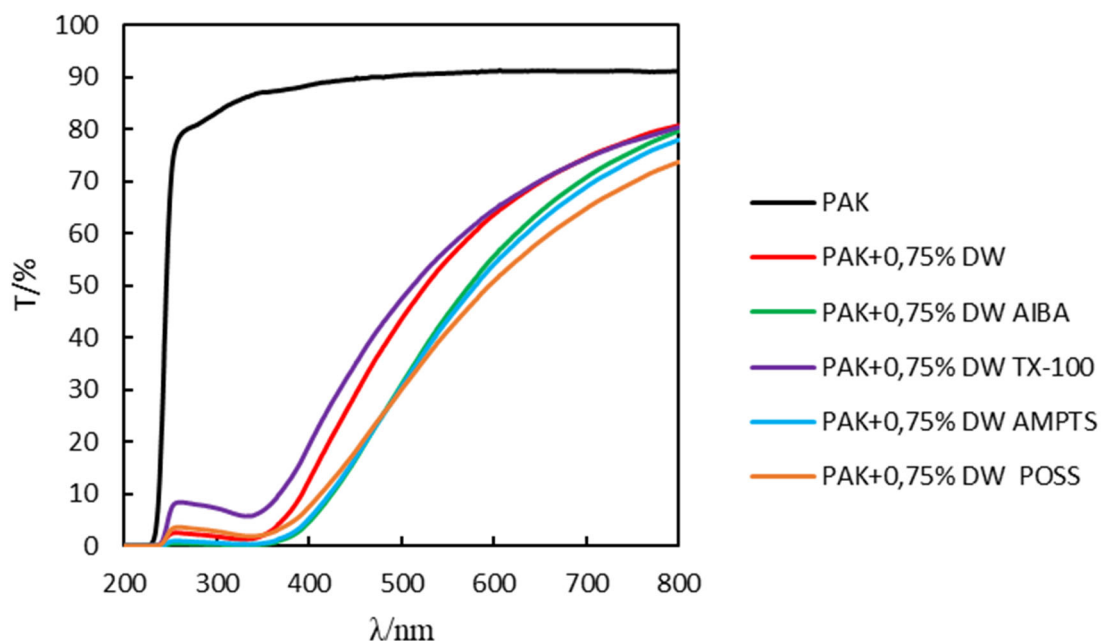


f) PAK+0,75% DW POSS

Slika 101. Morfologija PAK i PAK/ TiO_2 premaza povećanje 100x

4.3.5. Transmitancija PAK i PAK/TiO₂ premaza

Kako bi se ustanovilo na koji način modifikacija površine TiO₂ utječe na prozirnost PAK premaza provedeno je ispitivanje transmitancije u UV i vidljivom dijelu spektra. Na slici 102 prikazan je UV-Vis transmitancijski spektar PAK i PAK/TiO₂ premaza.



Slika 102. UV-Vis transmitancijski spektri PAK/TiO₂ premaza.

Krivulja transmitancije za čisti PAK upućuje na veliku prozirnost i visoku transmitanciju u UV-dijelu spektra što ukazuje na slaba UV-zaštitna svojstva. Dodatak punila snižava transmitanciju u UV-dijelu spektra ali i u vidljivom dijelu spektra što ukazuje da dolazi do zamućenja premaza odnosno smanjenja prozirnosti. Prema slici 102 vidljivo je da najveću transmitanciju u UV-dijelu ali u vidljivom dijelu spektra ima premaz s punilom modificiranim neionskim emulgatorom TX-100. Rezultati morfologije ukazali su na slabu raspodjelu i dispergiranost punila modificiranog s TX-100 u PAK premazu gdje su vidljivi aglomerati te se između tih aglomerata nalazi čisti PAK i manji udio neaglomeriranih nanočestica TiO₂. Stoga ovaj premaz pokazuje veću prozirnost i slabija UV-zaštitna svojstva u odnosu na ostale premaze. Dodatak punila modificiranog s kationskim inicijatorom AIBA u potpunosti blokira UV-zračenje do 380 nm nakon čega dolazi do porasta transmitancije u vidljivom dijelu spektra. Dodatak punila s AMPTS-om također u potpunosti blokira zračenje u UV-dijelu spektra, a u vidljivom dijelu dolazi do povećanja transmitancije.

Premaz s punilom modificiranim s POSS-om ima neznatno veću transmitanciju u UV-dijelu spektra te nižu prozirnost u odnosu na premaze s punilom modificiranim AIBA-om i AMPTS-

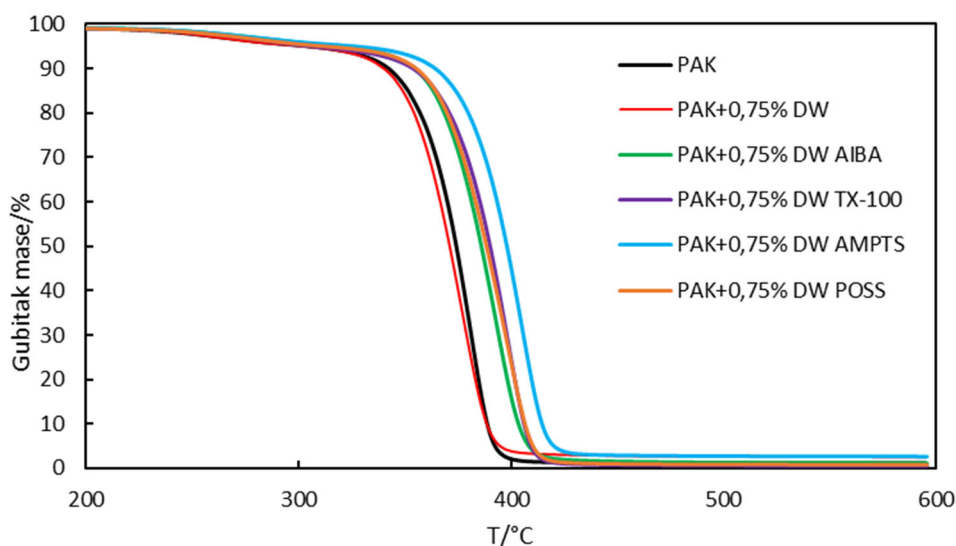
om, međutim te razlike u transmitanciji između tih premaza su neznatne. Vidljivo je da se modifikacijom punila s AIBA-om i AMPTS-om postiže niža transmitancija premaza u UV-dijelu spektra u odnosu na premaz s nemodificiranim punilom, međutim dodatak svih modificiranih punila smanjuje prozirnost PAK premaza. Prema tome može se zaključiti da modifikacija punila smanjuje prozirnost premaza ali neznatno povećava UV-zaštitna svojstva premaza.

4.3.6. Toplinska stabilnost PAK i PAK/TiO₂ premaza

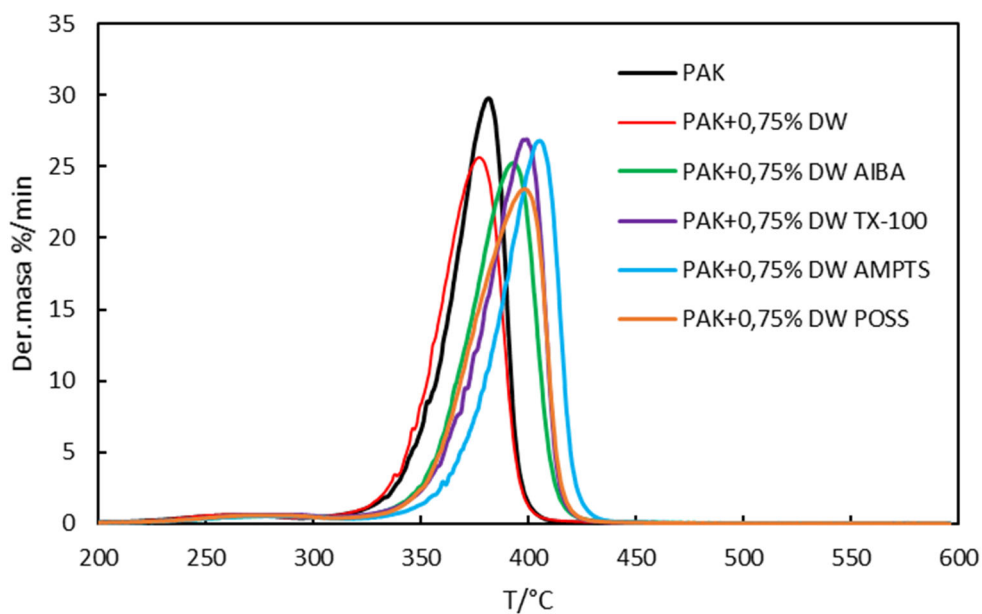
Rezultati prethodnih faza istraživanja ukazali su da dodatak punila TiO₂ nema znatan utjecaj na toplinsku stabilnost PAK-a. TGA krivulje PAK i PAK/TiO₂ premaza prikazane su na slici 103 te je vidljivo da se toplinska razgradnja svih premaza odvija u području od 350 do 425 °C kada se gubi glavina mase uzorka. Početna temperatura razgradnje je oko 250 °C. Diferencijalne TG krivulje (DTG) PAK i PAK/TiO₂ premaza prikazane su na slici 104. DTG krivulje PAK, PAK/TiO₂ premaza kao i u ranijim fazama pokazuju dva stupnja razgradnje, prvi u području 220 do 320 °C i drugi u području od 350 do 450 °C. U prvom stupnju razgradnje, maksimalne brzine razgradnje za sve uzorke se ne razlikuju, dok kod drugog stupnja ima znatnijih razlika. Vidljivo je da se najbrže razgrađuju čisti PAK u odnosu na ostale pripremljene premaze.

Ranija istraživanja [164] dodatka modificiranih SiO₂ čestica s neionskim emulgatorom PAK-u ukazali su da dolazi do znatnog porasta toplinske stabilnosti s 341°C za čisti PAK na 373°C za nanokompozit. Istraživanja Dinaria i suradnika [165] su također ukazala da modifikacija površine TiO₂ s 3-aminopropiltriethoxisilanom (APTES) znatno povećava toplinsku stabilnost poliamida, te da dodatak modificiranog TiO₂ povećava temperaturu početka toplinske razgradnje za 56 °C.

Obradom TGA i DTG krivulja dobivene su temperature pri kojima premazi izgube određenu količinu mase, u tablici 21 navedene su karakteristične temperature, tj. temperature pri kojima je gubitak mase uzorka 10, 30, 50, 70 i 90% početne mase te temperatura maksimalne brzine razgradnje, T_{max} . Temperatura koja prikazuje gubitak 10% mase, odnosno predstavlja početak razgradnje i temperatura koja prikazuje 50 % gubitak mase dane su na slikama 105 i 106.



Slika 103. TGA krivulja PAK i PAK/TiO₂ premaza



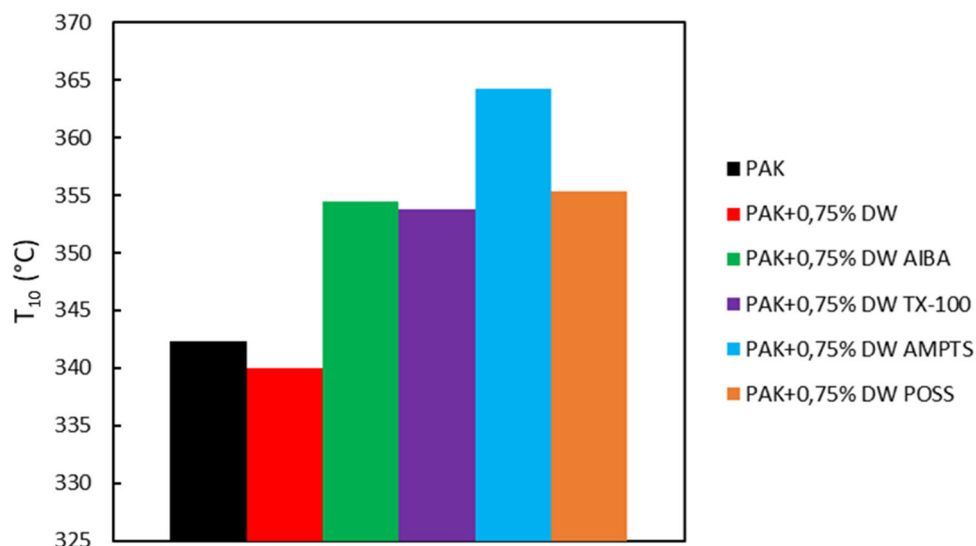
Slika 104. DTG krivulja PAK i PAK/TiO₂ premaza

Na prikazanim termogramima vidljivo je da se temperatura toplinske razgradnje svih premaza s modificiranim punilima TiO₂ pomiče prema višim temperaturama u odnosu na čisti PAK i premaz s nemodificiranim TiO₂ punilom. U tablici 21 detaljnije su prikazane temperature za određeni gubitak mase.

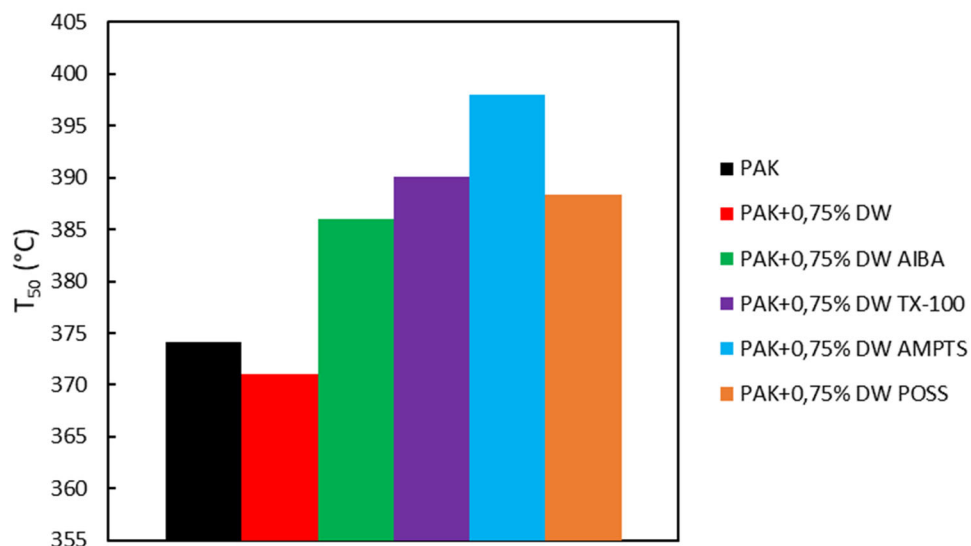
Tablica 21. Rezultati TGA analize.

Premazi:	Temperatura razgradnje za određeni gubitak mase/°C					
	T _{10%}	T _{30%}	T _{50%}	T _{70%}	T _{90%}	T _{max}
PAK	342,30	364,72	374,18	381,23	388,76	381,36
PAK+0,75% DW	340,00	361,38	371,05	378,99	388,52	377,11
PAK+0,75% DW AIBA	354,43	375,89	385,98	394,11	403,47	392,86
PAK+0,75% DW TX-100	353,79	379,36	390,07	398,00	406,09	399,19
PAK+0,75% DW AMPTS	364,24	387,75	398,00	405,77	414,55	405,42
PAK+0,75% DW POSS	355,38	377,41	388,40	397,36	406,53	398,11

Prema slici 105 i tablici 21 vidljivo je da dodatak nemodificiranog TiO₂ nema utjecaja na toplinsku stabilnost PAK na početku razgradnje, kao ni u daljnjim fazama toplinske razgradnje. Modifikacija punila TiO₂ znatno povećava toplinsku stabilnost PAK-a na početku razgradnje ali i u daljnjim fazama toplinske razgradnje. Poboljšanje toplinske stabilnosti pripisuje se nanočesticama TiO₂ koje djeluju kao toplinski izolatori tako što smanjuju propusnost nastalih halpljivih produkata u polimeru uslijed toplinske razgradnje te tako smanjuju mogućnost reakcija oksidacije [154]. Premaz koji je toplinski najstabilniji je premaz s TiO₂ modificiran silanom AMPTS-om. Ranije je već navedeno da modificirana punila TiO₂ imaju znatan učinak na toplinsku stabilnost polimera, što je potvrđeno i u ovom istraživanju. Razlog tome može biti u lakšem prijenosu topline s polimera na punilo TiO₂ zbog modificirane površine odnosno zbog poboljšanja kompatibilnosti TiO₂ s polimerom uslijed modifikacije površine punila.



Slika 105. Temperatura 10% gubitka mase T_{10} PAK, PAK/TiO₂ premaza



Slika 106. Temperatura 50% gubitka mase T_{50} PAK, PAK/TiO₂ premaza

Rezultati morfolologije (slika 101) ne ukazuju na bolju dispergiranost i raspodjelu punila TiO₂ u PAK-u ali to nužno ne mora značiti da interakcije između polimera i punila uslijed modifikacije površine nisu prisutne te su možda one znatno jače u odnosu na interakcije između nemodificiranog punila i PAK-a. Relativno jake interakcije između površina punila i polimernih lanaca rezultiraju ograničenjem toplinske pokretljivosti polimernih lanaca [166]. Esthappan i sur. [167] ustanovili su da u polipropilenskim nanokompozitima s TiO₂ nanočesticama, dobre međufazne interakcije ograničavaju pokretljivost polimernih lanaca i otežavaju cijepanje polimera uslijed toplinske razgradnje, pa se zbog toga temperatura toplinske razgradnje pomiče na više temperature.

Prema tome iz prikazanih rezultata može se zaključiti da modifikacija površine TiO_2 ima znatan učinak na toplinsku stabilnost PAK-a, odnosno znatno se poboljšava toplinska stabilnost PAK-a. Rezultati upućuju da je toplinski najstabilniji premaz s dodatkom TiO_2 punila modificiranim silanom AMPTS-om.

4.3.7. Mehanička svojstva PAK i PAK/ TiO_2 premaza

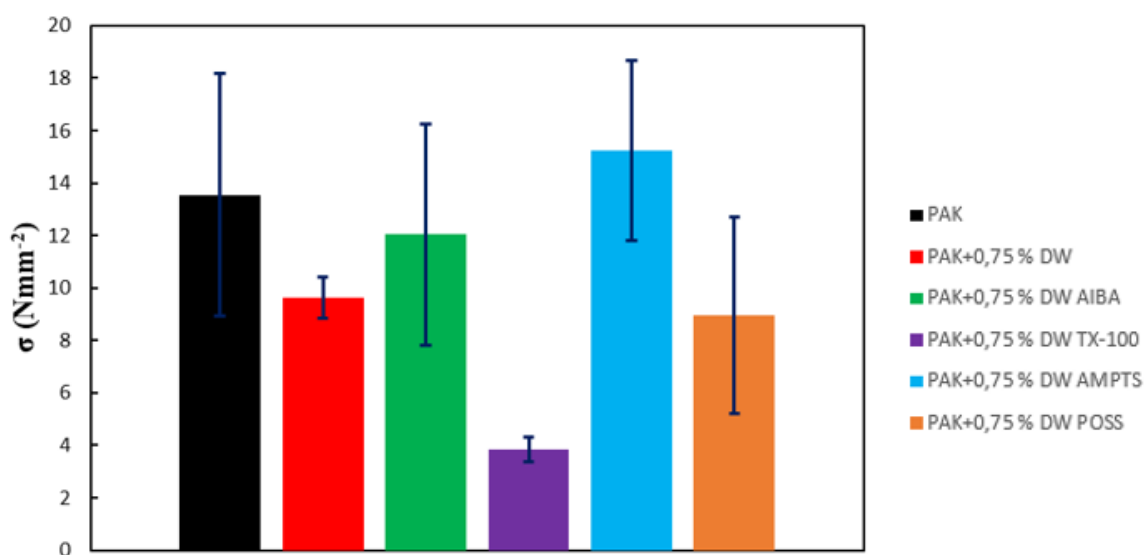
Ranije je već navedeno kako su međufazne interakcije između punila i polimera najvažniji element koji utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Pregledom literature [168] ustanovljeno je da dodatak TiO_2 može znatno poboljšati mehanička svojstva (modul elastičnosti, prekidnu čvrstoću i istezanje, žilavost) i pri niskim koncentracijama punila. Također mehanička svojstva ovise o veličini nanočestica, međufaznim interakcijama, koncentraciji punila. Istraživanja provedena u 2. fazi ukazala su da dodatak punila koncentracije 0–2 mas.% snižava prekidnu čvrstoću ali povećava prekidno istezanje. U ovom dijelu istraživanja istražen je utjecaj modifikacije površine TiO_2 na mehanička svojstva PAK-a. Vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja dobivene su iz krivulja naprezanja i istezanja te su prikazane na slikama 107 i 108.

Vidljivo je da dodatak nemodificiranog punila smanjuje prekidnu čvrstoću PAK-a, a povećava prekidno istezanje. Modifikacija površine s kationskim incijatorom AIBA smanjuje prekidno istezanje i prekidnu čvrstoću PAK-a. Dodatak modificiranog TiO_2 s neionskim emulgatorom TX-100 znatno smanjuje prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje. Ranija istraživanja [169] ukazala su da veličina čestica i aglomerati utječu na svojstva nanokompozita. Mjesta na kojima dolazi do koncentracije naprezanja povećavaju se s povećanjem veličine čestica ili uslijed aglomeriranosti punila. Uslijed naprezanja veće čestice se lakše odvajaju od polimera što dovodi do ranijeg popuštanja na međupovršini punilo/polimer i u konačnici rezultira lošijim mehaničkim svojstvima. Slaba mehanička svojstva premaza s TiO_2 modificiranim TX-100 mogu se povezati s rezultatima morfologije (slika 101) u kojima su vidljivi aglomerati koji predstavljaju slaba mjesta u filmu premaza odnosno na tim mjestima dolazi do koncentracije naprezanja i popuštanja.

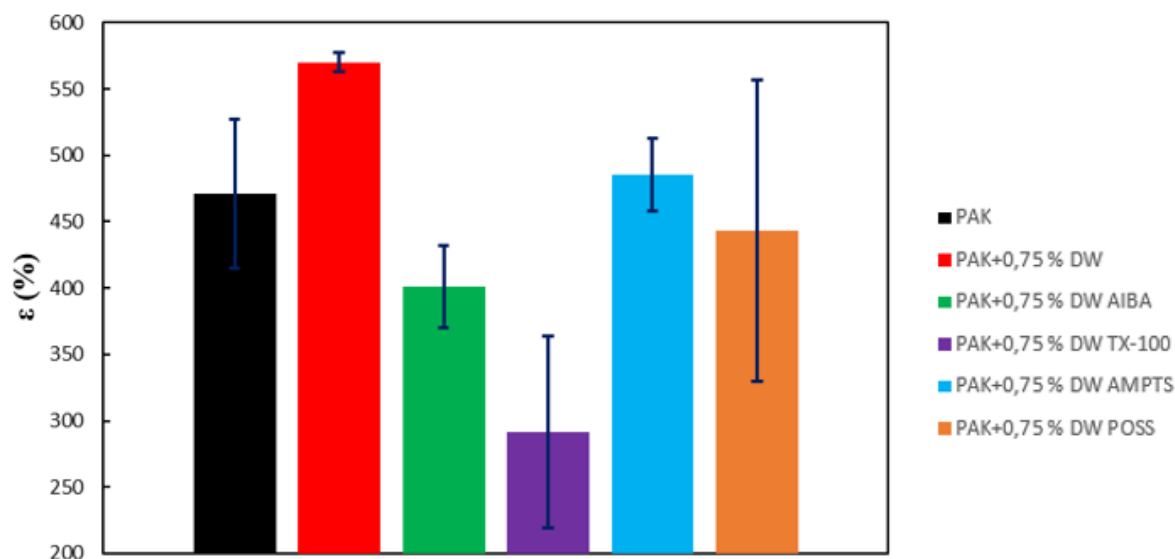
Modifikacija nanočestica TiO_2 s AMPTS-om poboljšava mehanička svojstva PAK-a, odnosno povećava prekidnu čvrstoću i prekidno istezanje PAK-a. Ranija istraživanja [170] ukazala su da silani kao modifikatori površine mogu pojačati međufazne interakcije između anorganske

čestice i polimera te tako prenositi naprezanje s polimera na punilo. Pukanszky i suradnici [171] ustanovili su da interakcije i prijenos naprezanja s polimera na punilo ovisi o jačini i karakteru interakcija između polimera i punila, npr. van der Waalsove sile su relativno slabe interakcije, dok su kovalentne veze puno jače te je prijenos naprezanja s polimera na punilo bolji. Ranijim istraživanjima [152], [153], [172] je već ustanovljeno da se AMPTS na površinu TiO_2 veže kovalentnim vezama, te zbog jačine veze dolazi lako do prijenosa naprezanja s polimera na punilo, što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava. Dodatak punila TiO_2 modificiranim s POSS-om smanjuje prekidnu čvrstoću PAK, a ne utječe na prekidno istezanje. Na slikama morfologije (slika 101f) vidljiva je znatno slabija dispergiranoost i raspodjela punila u premazu s TiO_2 modificiranim s POSS-om u odnosu na premaz s TiO_2 modificiranim s AMPTS-om, što je mogući uzrok smanjenja prekidne čvrstoće kod premaza s POSS-om.

Prema svemu navedenom može se zaključiti da se poboljšanje u mehaničkim svojstvima PAK-a može postići dodatkom punila TiO_2 modificiranim s AMPTS-om, ovaj premaz također je pokazao i najveću toplinsku stabilnost.



Slika 107. Prekidna čvrstoća PAK i PAK/ TiO_2 premaza.

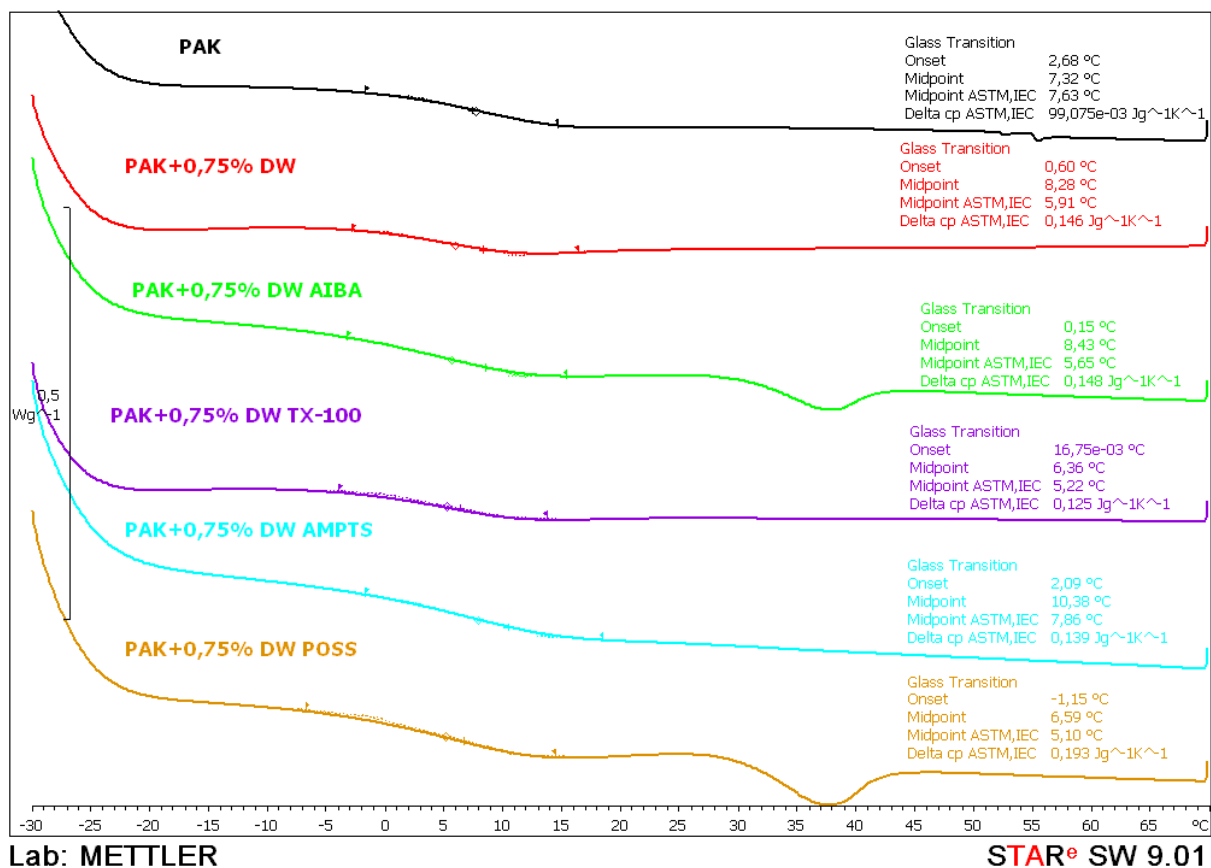


Slika 108. Prekidno istežanje PAK i PAK/TiO₂ premaza.

4.3.8. Temperatura staklastog prijelaza PAK, PAK/TiO₂ premaza prije i nakon UV-izlaganja

Na slici 109 prikazane su DSC krivulje PAK, PAK/TiO₂ premaza. Iz slike 109, a i tablice 22 vidljivo je da dodatak punila neznatno smanjuje temperaturu staklastog prijelaza PAK, smanjenje je vidljivo kod svih premaza s TiO₂ osim kod premaza s TiO₂ modificiranim sa silanom AMPTS-om. Kako bi se utvrdilo na koji način modifikacija površine TiO₂ utječe na UV-zaštitna svojstva PAK-a, te da li modifikacija smanjuje UV-apsorbirajuću moć TiO₂ ispitivane su promjene temperature staklastog prijelaza premaza uslijed UV-zračenja. Na slici 110 prikazana je promjena temperature staklastog prijelaza premaza uslijed UV-izlaganja.

Rezultati ukazuju da UV-zračenje povećava temperaturu staklastog prijelaza svih premaza, što se povezuje s nastankom umreženja u PAK polimeru. Nastala umreženja smanjuju pokretljivost polimernih lanaca, uslijed čega se povećava temperatura staklastog prijelaza.



Slika 109. DSC termogram PAK i PAK/TiO₂ premaza prije izlaganja UV-zračenju.

Tablica 22. Vrijednosti temperatura staklastog prijelaza T_g za PAK, PAK/TiO₂ premaza prije UV-izlaganja.

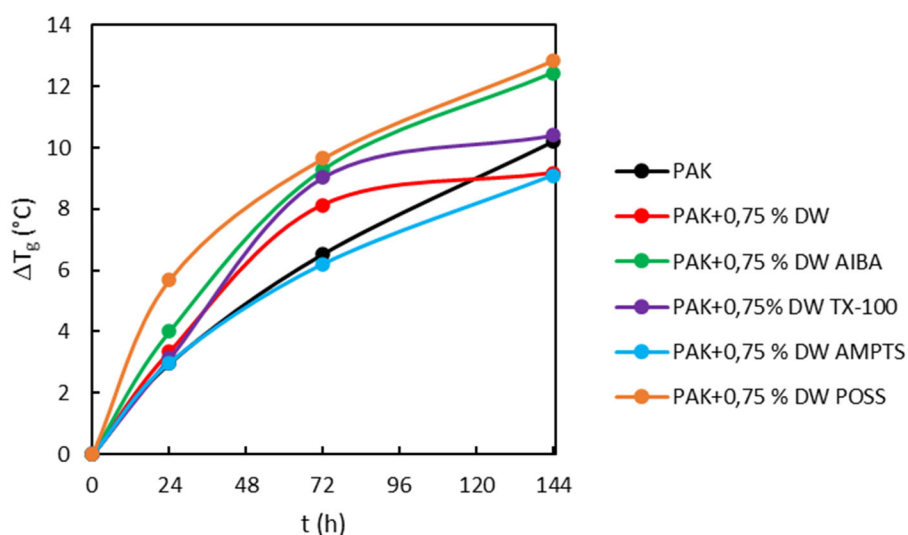
PREMAZ	$T_g/^\circ\text{C}$
PAK	7,63
PAK+0,75 % DW	5,91
PAK+0,75 % DW+AIBA	5,65
PAK+0,75 % DW+TX-100	5,22
PAK+0,75 % DW+AMPTS	7,86
PAK+0,75 % DW+POSS	5,10

Premaz s nemodificiranim punilom TiO₂ ima veću promjenu temperature staklastog prijelaza od čistog PAK do 72 h UV-izlaganja. Međutim u kasnijim fazama UV-izlaganja, promjena temperature staklastog prijelaza za premaz s TiO₂ je manja u odnosu na čisti PAK, što ukazuje da nakon 144 h premaz s TiO₂ ima bolja UV-zaštitna svojstva od čistog PAK-a. Na slici 110

vidljivo je da premazi s TiO_2 modificiranim kationskim inicijatorom AIBA, POSS-om, neionskim emulgatorom TX-100 imaju veću promjenu temperature staklastog prijelaza u odnosu na čisti PAK-a tijekom cjelokupnog UV-izlaganja, što ukazuje na mogući fotokatalitički učinak modificiranih TiO_2 nanočestica.

Prekrivenost TiO_2 sa slojem modifikatora može onemogućiti učinkovitu apsorpciju UV-zračenja te se time može narušiti UV-zaštitna moć TiO_2 . Rezultati morfologije ukazuju na lošiju dispergiranost prethodno navedenih punila (TiO_2 modificiran s AIBA-om, POSS-om, TX-100) u PAK polimeru, prema tome moguće je da se kod ovih premaza stvaraju mjesta bogata vodom, uslijed aglomeracije punila, kako je i ranije navedeno, te se time inducira fotokataliza, odnosno ubrzava se proces UV-razgradnje.

Premaz s TiO_2 modificiranim s AMPTS-om je jedini premaz koji ima manju promjenu temperature staklastog prijelaza tijekom cjelokupnog UV-izlaganja od čistog PAK, što ukazuje da ovaj premaz nudi dobra UV-zaštitna svojstva. Ranija istraživanja [153], [152] su također ukazala da se modifikacijom površine TiO_2 s AMPTS-om smanjuje fotokatalitička aktivnost TiO_2 . Učinkovitom modifikacijom TiO_2 punila dolazi do smanjenja broja -OH skupina na površini TiO_2 , a ranija istraživanja [152] ukazala su da su OH skupine i adsorbirana voda na površini TiO_2 važan čimbenik za proces fotokatalize. Prema tome, ustanovljeno je da modifikacijom punila TiO_2 s AMPTS-om dolazi do smanjenja -OH skupina na površini TiO_2 te se inhibira fotokatalitička aktivnost, a povećava UV-apsorpcijska moć TiO_2 nanočestica.

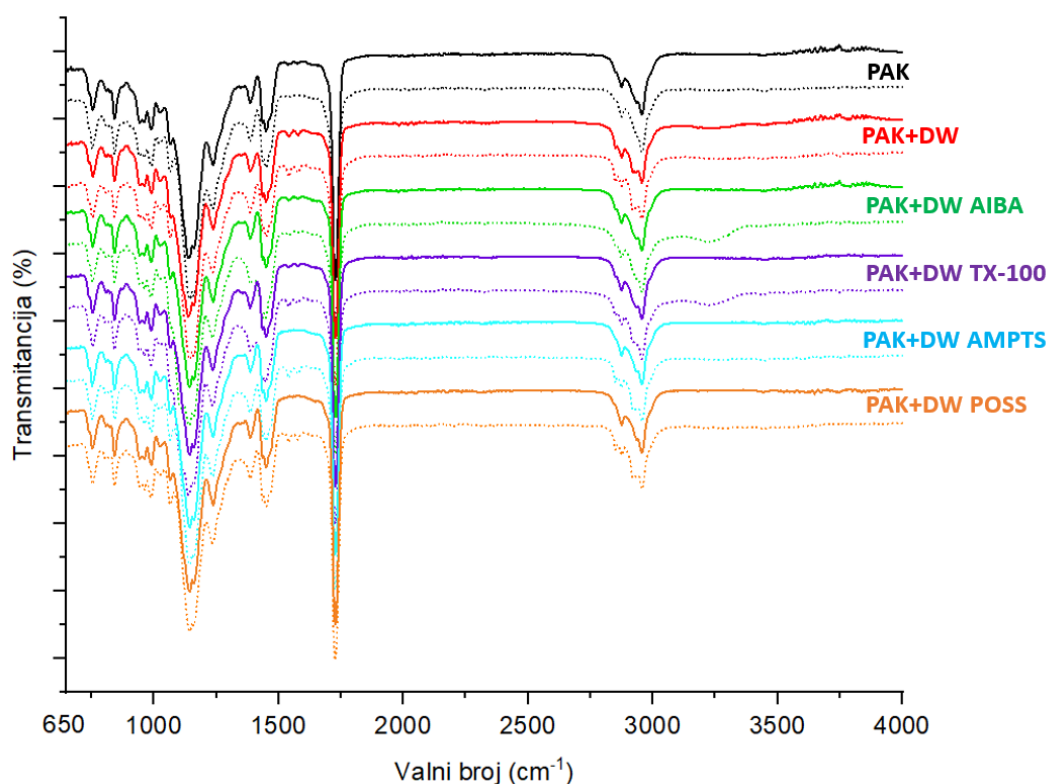


Slika 110. Promjena temperature staklastog prijelaza (ΔT_g) PAK i PAK/ TiO_2 premaza tijekom UV-izlaganja.

4.3.9. Kemijske promjene PAK, PAK/TiO₂ premaza nakon UV-izlaganja

Istraživanja Lazzara i suradnika [143] ukazala su da su u kopolimerima metakrilata i akrilata, akrilatni komonomeri reaktivna mjesta oksidacije tijekom UV-izlaganja. Također su ustanovili da UV-stabilnost premaza na bazi vode ovisi i o razgradnji emulgatora na površini premaza. Progresivno širenje apsorpcijske vrpce C=O skupine na FTIR spektru u kopolimeru BA/MMA Lazzari i suradnici pripisali su stvaranju laktona odnosno umreženih struktura uslijed intermolekulske reakcije tercijarnih makroradikala, što prikazuje i slika 89.

Ranija istraživanja [150] ukazala su da stabilnost polimera uvelike ovisi o prisutnosti dugih alkanih bočnih skupina, kao što su butilna ili izobutilna. Polimeri koji imaju velike esterne skupine podliježu brzim reakcijama umreženja zajedno s cijepanjem lanaca te kao posljedica toga dolazi do strukturnih promjena i promjena u molekulskoj masi. U ranijim fazama istraživanja ustanovljeno je da dolazi do promjena u strukturi uslijed UV-zračenja te da su one značajnije u *ex situ* premazima stoga su za ispitivanje u ovoj fazi izabrani premazi pripremljeni *in situ* načinom pripreme. Na slici 111 nalazi se FTIR spektar PAK i PAK/TiO₂ premaza prije i nakon 144 h UV-izlaganja.

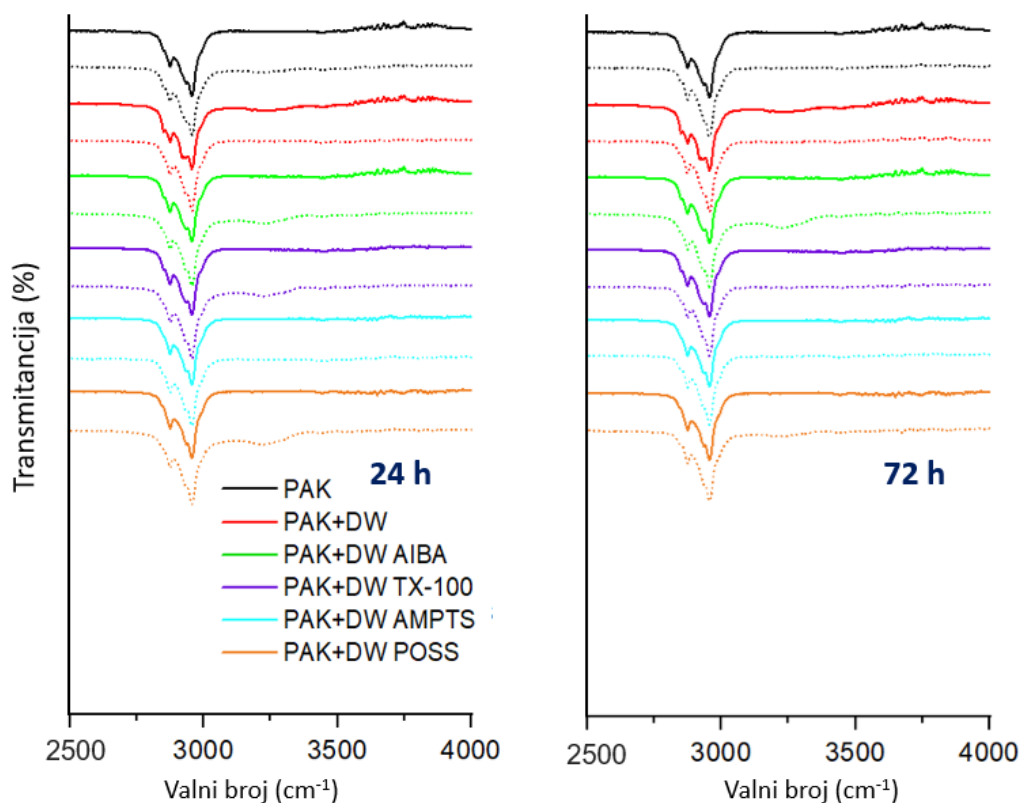


Slika 111. FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ premaza, prije (puna linija) i nakon 144 h UV-izlaganja (isprekidana linija).

Na slici 111 prikazane su vrpce PAK-a koje su u prethodnim dijelovima istraživanja (4.1.8.) objašnjene i slažu se s literaturnim podacima. Ranija istraživanja ukazala su da uslijed UV-zračenja dolazi do nastanka OH skupina koje su produkt reakcija oksidacije (nastanak alkohola i hidrogenperoksida) koje se odvijaju tijekom UV-izlaganja. Također dolazi do promjena u istežanju vrpce metilenskih i metilnih skupina koje se povezuju s nastankom monomernih jedinica, te promjene u istežanju C=O skupine koja se također povezuje s nastankom oksidativnih produkata odnosno nastankom umreženih struktura laktone.

Na FTIR spektru (slika 111) vidljivo je nastajanje OH vrpce kod premaza s TiO₂ modificiranim s kationskim inicijatorom AIBA-om i neionskim emulgatorom TX-100. Promjene u istežanju vrpca -CH₂ i -CH₃ vidljive su kod premaza s TiO₂ modificiranim POSS-om i s AMPTS-om. Ostali premazi ne pokazuju nastanak -OH skupine i promjene u istežanju -CH₂ i -CH₃ vrpce.

Kako bi se ustanovile promjene u -OH, -CH₂ i -CH₃ vrpca tijekom UV-izlaganja na slici 112 prikazani su FTIR spektri PAK i PAK/TiO₂ premaza u području valnih brojeva 2500 i 4000 cm⁻¹ nakon 24 i 72 sata UV-izlaganja.



Slika 112. FTIR spektar (područje 2500 – 4000 cm^{-1}) PAK i PA/TiO₂ premaza nakon 24 i 72 sata izloženosti UV-zračenju (prije izlaganja UV-zračenju (puna linija), nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

Nastanak -OH vrpce kod nekih premaza vidljivo je već nakon 24 h UV-izlaganja. Vrpca -OH nakon 24 h vidljiva je kod čistog PAK-a, kod premaza s TiO₂ modificiranim s AIBA-om, TX-100 i POSS-om. Promjene u vrpca -CH₂ i -CH₃ nakon 24 h UV-izlaganja nisu vidljive. Nakon 72 h UV-izlaganja -OH vrpca je vidljiva kod premaza s TiO₂ modificiranim s kationskim inicijatorom AIBA i POSS-om, dok kod ostalih premaza nije vidljiva.

Nastanak -OH vrpce te zatim nestanak -OH vrpce kod premaza s npr. POSS-om može se povezati s formiranjem hidrogenperoksida koji se zatim razgrađuje prilikom čega nastaju alkoksidni radikali koji iniciraju reakcije umreženja stvarajući laktone i anhidride. Prema tome nastanak, a potom nestanak -OH vrpce tijekom UV-izlaganja može se povezati s prethodno navedenim reakcijama. Premaz s TiO₂ modificiranim s AMPTS-om ne pokazuje nastanak -OH vrpce tijekom cijelog UV-izlaganja što ukazuje da nastaje jako malo oksidacijskih produkata tijekom UV-izlaganja. Također DSC rezultati su pokazali da ovaj premaz ima najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza nakon 144 h UV-izlaganja. Prema tome može se

zaključiti da modifikacija površine TiO_2 s AMPTS-om povećava moć UV-apsorpcije TiO_2 , a time i UV-zaštitna svojstva PAK-a.

Premazi s TiO_2 modificiranim s AIBA, TX-100, POSS koji su nakon 24 h UV-izlaganja imali izraženu -OH vrpcu pokazali su i najveću promjenu temperature staklastog prijelaza, što upućuje da modifikacija površine TiO_2 s navedenim modifikatorima povećava fotokatalitički učinak TiO_2 . Međutim rezultati morfologije ukazali su da ovi premazi imaju slabu dispergiranost i raspodjelu punila, odnosno znatnu aglomeriranost punila te se stvaraju mjesta bogata vodom u premazu, uslijed neučinkovitog isparavanja vode iz premaza prilikom sušenja, koja iniciraju proces fotokatalize [87].

Prema svemu navedenom može se zaključiti da modifikacija površine TiO_2 može imati i pozitivan i negativan učinak na UV-apsorpcijsku moć TiO_2 , pa tako modifikacija TiO_2 s AMPTS-om povećava učinak UV-apsorpcije TiO_2 dok modifikacija s ostalim modifikatorima povećava fotokatalitički učinak TiO_2 . Premaz s TiO_2 modificiran s AMPTS-om pokazuje najbolju toplinsku stabilnost, te najbolja mehanička svojstva, nisku transmitanciju u UV-dijelu spektra, najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza te najmanje strukturne promjene tijekom UV-izlaganja. Prema tome modifikacijom površine s AMPTS-om te dodatkom takvog punila u PAK polimer postiže se znatno poboljšanje u svojstava.

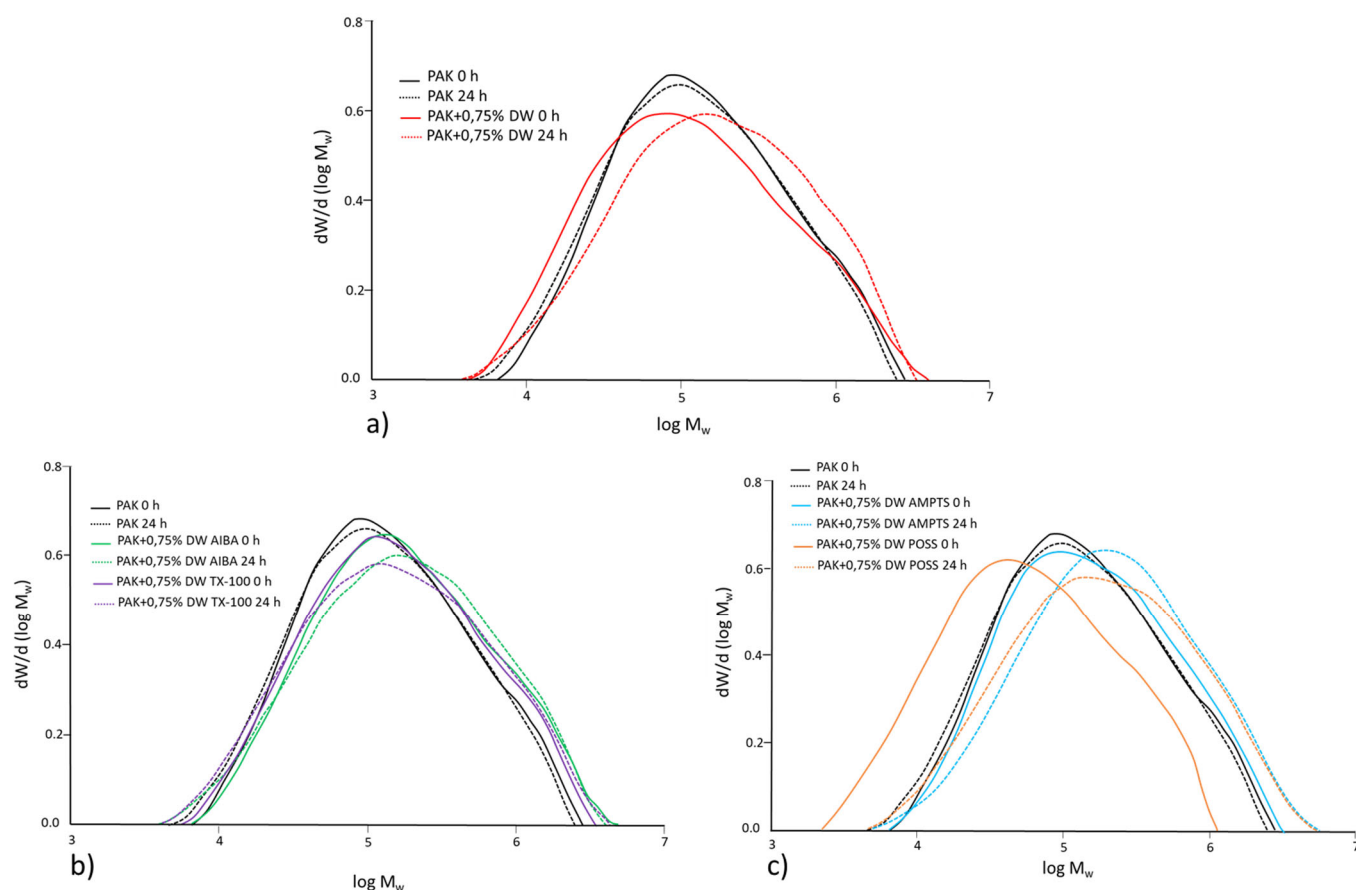
4.3.10. Raspodjela molekulskih masa PAK i PAK/ TiO_2 premaza nakon UV-izlaganja

GPC analiza provedena je kako bi se ispitalo utječe li modifikacija površine TiO_2 na raspodjelu molekulskih masa PAK, te promjene u raspodjeli molekulskih masa PAK i PAK/ TiO_2 premaza nakon UV-izlaganja. Kako je već ranije navedeno, premazi su otopljeni u THF-u prije mjerenja na GPC instrumentu i premazi nakon 72 i 144 h se nisu mogli otopiti što ukazuje da je došlo do umreženja u polimeru uslijed UV-izlaganja. Neotopljeni filmovi nakon 72 i 144 h su profiltrirani od otapala THF-a te je iz profiltriranog otapala uzet alikvot za provedbu GPC analize kako bi se ustanovilo da li postoji otopljenih dijelova PAK polimera. Rezultati su pokazali da je signal otapala prevelik te da je jako malo otopljenog polimera u alikvotu odnosno da je došlo do znatnog umreženja. Na slici 113 prikazane su raspodjele molekulskih masa PAK premaza s nemodificiranim punilom i modificiranim punilima nakon 24 h UV-izlaganja.

Dodatak modificiranog punila ne utječe znatno na raspodjelu molekulskih masa PAK-a prije UV-izlaganja. Izuzetak je jedino premaz s TiO_2 modificiranim s POSS-om gdje se raspodjela molekulskih masa pomiče prema manjim molekulskim masama, što ukazuje da se prilikom *in*

situ emulzijske polimerizacije u prisutnosti TiO_2 modificiranim s POSS-om stvaraju makromolekule manje molekulske mase. Promjene raspodjele molekulskih masa nakon UV-izlaganja vidljive su kod premaza s dodatkom svih punila, dok kod čistog PAK-a ne dolazi do znatne promjene. Raspodjele molekulskih masa premaza sa svim punilima se pomiču prema većim molekulskim masama što upućuje da uslijed 24 h UV-izlaganja dolazi do nastanka umreženih struktura što se pokazalo i u prethodnim fazama istraživanja.

Najveća promjena u raspodjeli molekulskih masa uslijed 24 UV-izlaganja vidljiva je kod premaza s TiO_2 modificiranim POSS-om. Također, kod ovog premaza je vidljiva i najveća promjena staklastog prijelaza nakon 24 h UV-izlaganja, ali i u kasnijim fazama UV-razgradnje. FTIR analiza premaza s TiO_2 modificiranim s POSS-om ukazuje na nastanak OH skupina nakon 24 h UV-izlaganja, što upućuje na stvaranje oksidativnih produkata u ovom premazu. Prema tome može se ustanoviti da modifikacija površine TiO_2 POSS-om povećava fotokatalitički učinak TiO_2 .



Slika 113. Krivulja diferencijalne raspodjele molekulskih mase za čisti PAK i PAK/ TiO_2 premaze prije (puna linija) i nakon izlaganja UV-zračenju (isprekidana linija).

5. ZAKLJUČAK

U okviru doktorskog rada provedena su istraživanja utjecaja dodatka rutilnog TiO₂ na svojstva poliakrilata prije i nakon UV-izlaganja. U skladu s ciljevima prikazanim u odjeljku 2.10. doneseni su sljedeći zaključci:

1. Ispitivanja utjecaja dodatka 1 mas. % različitih vrsta TiO₂ nanočestica (vodene disperzije DN i DW, praškasti PN i PM PVP) i načina pripreme na svojstva PAK-a upućuju da dodatak TiO₂ mijenja **raspodjelu veličina čestica** u PAK emulzijama te da u svim *ex situ* pripremljenim emulzijama pokazuju prisutnost aglomeriranih čestica, dok kod *in situ* pripremljenih emulzija, emulzije s DW i PM PVP punilom ne pokazuju prisutnost aglomeriranih čestica. Ispitivanja **reoloških svojstva** emulzija ukazala su da dodatak punila u *ex situ* pripremljenim emulzijama ne utječe na viskoznost dok kod *in situ* emulzija dolazi do povećanja viskoznosti uslijed dodatka punila, što se pripisuje značajnijim interakcijama u *in situ* pripremljenim emulzijama.

Rezultati morfologije indiciraju da *in situ* premazi pokazuju bolju dispergiranost i raspodjelu punila u polimeru u odnosu na *ex situ* premaze u kojima su prisutni aglomerati, što je u skladu s rezultatima raspodjele veličina čestica. Dodatak punila u vodenoj disperziji DN i DW rezultira boljom morfologijom premaza u usporedbi s premazima s praškastim punilima PN i PM PVP.

Mjerenja **transmitancije** premaza ukazala su da se *in situ* načinom pripreme dobivaju premazi s boljim UV-zaštitnim svojstvima i većom prozirnošću u usporedbi s *ex situ* premazima. Osim toga, dodatkom punila u vodenoj disperziji DN i DW postižu se bolja UV-zaštitna svojstva premaza i veća prozirnost u odnosu na premaze s praškastim punilima PN i PM PVP. Dobiveni rezultati transmitancije posljedica su morfologije odnosno činjenice da *in situ* pripremljeni premazi s punilima u vodenoj disperziji DN i DW imaju dobru raspodjelu i dispergiranost punila u PAK polimeru što omogućuje bolju UV-apsorpciju i veću prozirnost premaza.

Ispitivanja **toplinske stabilnosti** upućuju da dodatak punila TiO₂ ne utječe na toplinsku stabilnost PAK-a. Mogući razlozi su ili nedostatna količina TiO₂ ili prevelika pokretljivosti segmenta butil akrilata (BA) pri visokoj temperaturi u PAK polimeru.

Rezultati ispitivanja **mehaničkih svojstva** ukazali su da dodatak 1 mas. % TiO₂ nanopunila smanjuje prekidno istezanje i modul elastičnosti, a ne utječe znatno na prekidnu čvrstoću PAK-a.

UV-zračenje povećava temperaturu staklastog prijelaza PAK-a zbog nastajanja umreženih struktura u polimeru koje smanjuju pokretljivost polimernih lanaca. *In situ* premazi imaju manju promjenu T_g uslijed UV-izlaganja, posebno *in situ* premaz s DW punilom, u odnosu na *ex situ* premaze i čisti PAK što upućuje na bolja UV-zaštitna svojstva *in situ* pripremljenih premaza. Rezultati raspodjele molekulskih masa također su ukazali da su veće promjene molekulskih masa uslijed UV-zračenja vidljive u *ex situ* premazima u odnosu na *in situ*, što se može povezati s rezultatima morfologije koja upućuju na veću aglomeraciju TiO_2 nanočestica u *ex situ* premazima u odnosu na *in situ* pripremljene premaze. Prisutnost aglomeriranih nanočestice TiO_2 u *ex situ* premazima onemogućuje učinkovito isparavanje vode iz premaza prilikom sušenja te jedan dio vode zaostaje u premazu te se tako stvaraju područja bogata vodom u premazu koja iniciraju, odnosno ubrzavaju proces UV-razgradnje. Rezultati mjerenja strukturnih promjena ukazali su da su veće promjene u vrpčama nakon UV-izlaganja vidljive u premazima s praškastim punilom u odnosu na premaze s punilima u vodenoj disperziji.

Sve navedeno upućuje da se u 1. fazi istraživanja *in situ* način pripreme pokazao bolji u odnosu na *ex situ*, te da dodatak punila u vodenoj disperziji omogućuje bolja svojstva PAK/ TiO_2 premaza u odnosu na dodatak praškastih punila.

2. Ispitivanja utjecaja dodatka različite koncentracije DW punila te načina pripreme na svojstva PAK-a prije i nakon UV-izlaganja indiciraju da dodatak punila DW utječe na **raspodjelu veličina čestica** PAK-a. *Ex situ* emulzije pokazuju prisutnost aglomeriranih čestica dok *in situ* emulzije ne pokazuju prisutnost aglomerata. Hidrodinamički promjer čestica koje prevladavaju u emulziji je veći u *in situ* emulzijama u odnosu na *ex situ*. To se može objasniti adsorpcijom emulgatora i inicijatora na površini TiO_2 pri čemu se polimerizacija inicira s površine TiO_2 te se time dobivaju čestice većeg hidrodinamičkog promjera. Prema tome može se zaključiti da način pripreme znatno utječe na raspodjelu veličina čestica u emulziji. Rezultati ispitivanja **reoloških svojstva** emulzija ukazali su da način pripreme utječe na viskoznost emulzija te su kod *in situ* emulzija ustanovljene promjene viskoznosti dok kod *ex situ* emulzija nema znatnih promjena.

Ispitivanja **morfologije** upućuju da način pripreme ima znatan utjecaj na raspodjelu i dispergiranost punila u polimeru. *In situ* premazi imaju dobru raspodjelu i dispergiranost punila u PAK polimeru bez vidljivih aglomerata dok *ex situ* premazi ukazuju na znatnu aglomeriranost posebno dodatkom punila DW iznad 1 mas.%, što su također pokazali i rezultati raspodjele veličina čestica.

Rezultati mjerenja **transmitancije** premaza upućuju da *in situ* premazi imaju bolja UV-zaštitna svojstva i pokazuju veću prozirnost u odnosu na *ex situ* pripremljene premaze, što je posljedica morfologije *in situ* premaza u kojima je vidljiva dobra raspodjela i dispergiranost punila DW. Povećanjem koncentracije DW punila u premazu smanjuje se prozirnost, a poboljšava se UV-zaštita PAK premaza.

Ispitivanja **toplinske stabilnosti** pokazala su da dodatak punila DW ne utječe na toplinsku stabilnost PAK-a na početku razgradnje dok u kasnijim fazama dodatkom punila dolazi do poboljšanja toplinske stabilnosti PAK-a. Veće povećanje toplinske stabilnosti u kasnijim fazama razgradnje vidljivo je kod *in situ* pripremljenih premaza u odnosu na *ex situ*, što se može pripisati boljoj raspodjeli i dispergiranosti punila u *in situ* premazima koja smanjuje toplinsku pokretljivost polimernih lanca te tako poboljšava toplinsku stabilnost PAK-a.

Mjerenja **mehaničkih svojstava** odnosno prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja ukazala su da dodatak punila smanjuje prekidnu čvrstoću, a povećava prekidno istezanje PAK-polimera. Smanjenje prekidne čvrstoće uslijed dodatka punila može biti zbog male debljine premaza (50 μm) te stoga i male nepravilnosti u premazu kao što su aglomerati punila TiO_2 mogu biti mjesta prijevremenog popuštanja i tako smanjivati prekidnu čvrstoću PAK premaza. *Ex situ* premazi imaju veće vrijednosti prekidne čvrstoće u odnosu na *in situ* premaze.

Izlaganjem premaza **UV-zračenju** dolazi do povećanja T_g PAK-a zbog nastanka umreženih struktura u polimeru koje ograničavaju pokretljivost polimernih lanaca. *In situ* način pripreme pokazao se boljim za postizanje UV-zaštitnih svojstava PAK premaza u odnosu na *ex situ* premaz, što je posljedica male transmitancije *in situ* premaza u UV-dijelu spektra. Veće strukturne promjene uslijed UV-zračenja vidljive su u PAK-u i *ex situ* pripremljenim premazima u odnosu na *in situ* pripremljene premaze, što upućuje da dodatak TiO_2 u *in situ* pripremljenim premazima usporava proces UV-razgradnje i nudi dobra UV-zaštitna svojstva. Dodatak koncentracija punila DW iznad 0,5 mas. % u *in situ* premazima umanjuje strukturne promjene u PAK-u uslijed UV-izlaganja. Rezultati raspodjele molekulskih masa ukazali su da je kod *ex situ* premaza više izraženo cijepanje polimernih lanaca nakon 24 h UV-izlaganja, gdje se krivulja raspodjele pomiče prema manjim molekulskim masama dok kod *in situ* premaza nema značajnijeg pomaka raspodjele molekulskih masa. Prema tome može se ustanoviti da se *in situ* načinom pripreme dobivaju premazi s boljim UV-zaštitnim svojstvima.

3. Ispitivanja utjecaja modifikacije površine DW punila na svojstva PAK-a ukazala su da se modifikacijom površine TiO_2 s AMPTS-om i POSS-om uspostavljaju kemijske veze između punila i modifikatora dok se inicijator AIBA i neionski emulgator TX-100 fizikalno adsorbiraju na površinu TiO_2 . Rezultati **raspodjele veličina čestica** indiciraju da se modifikacijom površine TiO_2 povećava hidrodinamički promjer čestica u emulziji uslijed polimerizacije s površine TiO_2 te u nekim premazima kao što je premaz s TiO_2 modificiran s TX-100 dolazi do aglomeracije punila uslijed modifikacije površine TiO_2 . Ispitivanja **reoloških svojstava** ukazala su da modifikacija površine TiO_2 znatno utječe na viskoznost PAK emulzije, iako je mala količina dodanih modifikatora, znatno povećanje viskoznosti PAK-a je zabilježeno. PAK emulzije s dodatkom nemodificiranog TiO_2 te PAK emulzija s dodatkom nanočestica modificiranih s AIBA-om i AMPTS-om upućuju na njutnovsko ponašanje dok emulzije s dodatkom TiO_2 nanočestica modificiranih s neionskim emulgatorom TX-100 i POSS-om pokazuju nenjutnovsko ponašanje odnosno pseudoplastično ponašanje.

Najbolja **morfologija** PAK premaza postiže se dodatkom nemodificiranog punila TiO_2 . Modifikacijom površine TiO_2 narušava se raspodjela i dispergiranoost punila TiO_2 u PAK polimeru odnosno dolazi do aglomeracije punila u premazu. Aglomeracija punila je posebno izražena kod premaza s dodatkom nanočestica TiO_2 modificiranih s neionskim emulgatorom TX-100. Premaz s dodatkom TiO_2 modificiranim s AMPTS-om pokazuje najbolju raspodjelu i dispergiranoost punila u polimeru u odnosu na premaze s ostalim modifikatorima.

Rezultati ispitivanja **transmitancije premaza** upućuju da se modifikacijom punila TiO_2 neznatno smanjuje tprozirnost PAK premaza ali se povećavaju UV-zaštitna svojstva premaza.

Ispitivanja **toplinske stabilnosti** PAK-a uslijed dodatka modificiranih punila pokazala su da dolazi do znatnog povećanja toplinske stabilnosti PAK-a dodatkom modificiranih punila. Modifikacijom se povećavaju interakcije između punila i polimera te se time ograničava pokretljivost polimernih lanaca i otežava se cijepanje polimernih lanaca uslijed toplinske razgradnje PAK-a.

Rezultati mjerenja **mehaničkih svojstava** ukazali su da modifikacija površine TiO_2 ne povećava prekidnu čvrstoću ni prekidno istezanje PAK-a, izuzetak je jedino premaz s dodatkom punila modificiranim s AMPTS-om u kojem je vidljivo povećanje prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja u odnosu na PAK i ostale pripremljene premaze. AMPTS se na površinu TiO_2 veže kovalentnim vezama, te zbog jačine veze dolazi lako do prijenosa naprezanja s polimera na punilo, što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava PAK-a.

Uslijed **UV-izlaganja** premazi s nemodificiranim punilom i punilom modificiranim s AMPTS-om imaju manju promjenu temperature staklastog prijelaza u odnosu na čisti PAK što upućuje na UV-zaštitna svojstva navedenih premaza. Premazi s dodatkom TiO₂ modificiranim s TX-100, AIBA i POSS-om imaju veću promjenu temperature staklastog prijelaza u odnosu na PAK što ukazuje da se modifikacijom punila povećava fotokatalitički učinak TiO₂. Premazi s TiO₂ modificiranim s AIBA, TX-100, POSS-om pokazuju najveće strukturne promjene tijekom UV-izlaganja što je u skladu s rezultatima mjerenja temperature staklastog prijelaza. Rezultati morfologije upućuju da navedeni premazi imaju slabu dispergiranoost i raspodjelu punila te aglomerati punila mogu, uslijed neučinkovitog isparavanja vode iz premaza, tvoriti područja bogata vodom u premazu koja iniciraju proces fotokatalize. Premaz s TiO₂ modificiran s AMPTS-om ne pokazuje strukturne promjene uslijed UV-izlaganja. Prema tome, rezultati strukturnih promjena nastalih uslijed UV-izlaganja indiciraju da modifikacija površine TiO₂ može imati i pozitivan i negativan učinak na UV-apsorpcijsku moć TiO₂, pa tako modifikacija TiO₂ s AMPTS-om povećava UV-apsorbirajući učinak TiO₂ dok modifikacija s ostalim modifikatorima povećava fotokatalitički učinak TiO₂. Raspodjela molekulskih masa ukazala je da uslijed UV-zračenja kod premaza s POSS-om dolazi do pomaka raspodjele prema nižim molekulskim masama što upućuje na dominaciju cijepanja polimernih lanaca nakon UV-izlaganja. Kod ostalih premaza je vidljiv blagi pomak raspodjele molekulskih masa prema većim molekulskim masama što ukazuje da je tijekom UV-izlaganja kod ovih premaza više zastupljeno umreženje od kidanja polimernih lanaca.

Premaz s TiO₂ modificiran s AMPTS-om pokazuje nisku transmitanciju u UV-dijelu spektra, najmanju promjenu temperature staklastog prijelaza te najmanje strukturne promjene tijekom UV-izlaganja, zatim pokazuje i poboljšanje u toplinskoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima PAK-a. Prema tome modifikacijom površine s AMPTS-om te dodatkom takvog punila u PAK polimer postiže se znatno poboljšanje svojstava.

Daljnja istraživanja

U daljnjim istraživanjima trebalo bi utvrditi transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) kakve strukture nastaju uslijed polimerizacije *in situ* te da li nastaje jezgra-ljuska struktura u kojoj je punilo jezgra, a poliakrilat ljuska. Također bi se trebalo ispitati da li će se upotrebom nanočestica TiO₂ manjih od 30 nm uspjeti dobiti veća prozirnost premaza, a da se održe dobra UV-zaštitna svojstva

6. LITERATURA

1. L. F. Francis, C. Roberts, Dispersion and Solution Processes, Material Processing, Boston, Academic Press, 2016, 415-512 .
2. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 1997.
3. K. Albrecht, M. Stickler, T. Rhein, Polymethacrylates, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, 2013, Vol A21.
4. D. Distler, W. S. Neto, F. Machado, Emulsion Polymerization, Reference Module in Materials Science and Materials, Elsevier, 2017.
5. G. Odian, Principles of Polymerization, New York: Wiley, 2004.
6. D. M. Marquis, E. Guillaume, C. Chivas-Joly, Properties of nanofillers in polymer, Nanocomposites and polymers with analytical methods, InTech Publishing, 2011, 261-284.
7. E. Yousif, R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: a review, SpringerPlus, 2013, 2, 398.
8. B. Faure, Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticulates for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens, Sci. Technol. Adv. Mater. 2013, 14, 1-23.
9. J. Godnjavec, B. Znoj, P. Venturini, A. Žnidaršič, The application of rutile nano-crystalline titanium dioxide as UV absorber, Inf. MIDEM, 2010, 40, 6-9.
10. H. Yang, S. Zhu, N. Pan, Studying the Mechanisms of Titanium Dioxide as Ultraviolet-Blocking Additive for Films and Fabrics by an Improved Scheme, J. Appl. Polym. Sci. 2004, 92, 3201-3210.
11. C. Ye, H. Li, A. Cai, X. Zeng, Preparation and characterization of organic nano-titanium dioxide/acrylate composites emulsions by in-situ emulsion polymerization, J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem. 2011, 309-314.
12. J. Miklečić, S. Lučić Blagojević, M. Petrič, V. Jirouš-Rajković, Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions, Prog. Org. Coat. 2015, 89, 67-74.

13. J. Godnjevac, J. Zabreta, B. Znoja, S. Skaleb, Investigation of surface modification of rutile TiO₂ nanoparticles with SiO₂/Al₂O₃ on the properties of polyacrylic composites coating, *Prog. Org. Coat.* 2014, 47-52.
14. C. Wang, X. Sheng, D. Xie, X. Zhang, H. Zhang, High-performance TiO₂/polyacrylate nanocomposites with enhanced thermal and excellent UV-shielding properties, *Prog. Org. Coat.* 2016, 597-603.
15. J. Godnjavec, B. Znoj, N. Veronovski, P. Venturini, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating, *Prog. Org. Coat.* 2012, 74, 654-659.
16. F. Bulian, J. A. Graystone, *Film Formation, Wood Coatings*, 2009, 289-314.
17. F. Bulian, J. Graystone, *Properties of Wood Coatings – Testing and Characterisation, Wood Coatings*, 2009, 155 - 193.
18. S. Baueregger, M. Perello, J. Plank, On the role of colloidal crystal-like domains in the film forming process of a carboxylated styrene-butadiene latex copolymer, *Prog. Org. Coat.* 2014, 3, 685-690.
19. Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, Film formation with latex particles, *Colloid Polym. Sci.* 1992, 270, 806-821.
20. O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers, *Polymer*, 2000, 41, 1657-1668.
21. J. Koleske, *Acrylic Polymers as Coatings Binders, Paint and coating testing manual*, Philadelphia, 1995, 39 - 50.
22. D. Fleš, *Polimerizacija, Tehnička enciklopedija*, 1986, 10, 573-581.
23. M. Rogošić, *Polimerno inženjerstvo, skripta*, Zagreb, FKIT, 2011.
24. B. Lionel Funt, S. Walker Laurent, Electroinitiated polymerization of styrene I. Electrolysis of alkal metal nitrates in dimethylformamide containing styrene monomer, *Can. J. Chem.* 1964, 42, 2728-2732. br. 42, 1964.
25. C. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 443-486.

26. P. G. Lee H, Continuous tube-CSTR reactor system for emulsion polymerization kinetic studies, *Chem. Eng. Sci.* 1986, 41, 1023-1030.
27. G. Bhat, V. Kandagor, Synthetic polymer fibers and their processing requirements, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, Woodhead Publishing, 2014, 3-30.
28. V. Eliseeva , S. Ivanchev , S. Kuchanov, A. Lebedev, *Emulsion polymerization and its applications in industry*, Springer, Boston, MA, 2012, 3 - 24.
29. P. Lovell, *Emulsion polymerization and Emulsion polymers*, John Wiley&Son, West Sussex, 1997.
30. H. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
31. C. Lijen, Y. Shi, S. Chornng, C. Shuo, Critical Micelle Concentration of Mixed Surfactant SDS/NP(EO)40 and Its Role in Emulsion Polymerization, *Colloids Surf., A*, 1997, 122, 161-168.
32. www.kruss-scientific.com, [Mrežno]. [Pristup 19. 5. 2019].
33. S. Cummings, Y. Zhang , N. Smeets, M. Cunningham, M. Dube, On the Use of Starch in Emulsion Polymerizations, *Processes*, 2019, 140, 7.
34. J. Herrera-Ordenez, R. Olayo, The kinetics of emulsion polymerization: some controversial aspects, *J Macromol Sci Polymer Rev*, 2004, 44, 207-229.
35. J. Herrera-Ordenez, R. Olayo, On the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization above CMC. I. A Mathematical Model, *J Polym Sci A Polym Chem*, 2000, 2201-2218.
36. F. Schork , P. Deshpande, K. Leffew, *Control of Polymerization Reactors*, New York: Marcel Dekker, 1993.
37. B. Li, W. Brooks, Semi-batch Processes for Emulsion Polymerisation, *Polym. Int.* 1992, 29, 41-46.
38. M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, Emulsion polymerization: Kinetic and mechanistic aspects, *Adv Polym Sci.* 2005, 1-128.

39. C.-S. Chern, *Interfacial Phenomena, Principles and application of emulsion polymerization*, Wiley & Sons, New Jersey, 2008, 23-48.
40. T. Sato, R. Ruch, *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption*, Marcel Dekker, New York, 1980.
41. T. Tadros, *Emulsion formation and stability*, First edition, : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
42. L. Mao, S. Miao, Structuring food emulsions to improve nutrient delivery during digestion, *Food Eng Rev*, 2015, 7, 139-451.
43. M. Zeljko, Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana, *Diplomski rad*, Zagreb, 2016.
44. R. Valpa, S. Loganathan, G. Pugazhenth, S. Thomas, T. Varghese, An overview of polymer-clay nanocomposites, *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier, 2017, 29-81.
45. E. I. Akpan, X. Shen, B. Wetzel, K. Friedrich, Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites, *Polym. Compos. Funct. Nanopart.* 2019, 47 - 83.
46. Z. Herceg, A. Režek, S. Rimac Brnčić, Molekularna osnova funkcionalnosti proteina sirutke, *Mljekarstvo*, 2008, 58, 181-193.
47. C.-S. Kim, *Hybrid and hierarchical composite materials*, Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
48. I. Ali, M. Suhail, Z. A. Alothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, *RSC Advance*, 2018, 53, 30125 - 30147.
49. S. Divya, I. Sebastian, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, A. Mujeeb, Non resonant excitonic effects on the third order nonlinear properties of TiO₂: From amorphous to rutile phase, *Opt. Laser Technol*, 2014, 56, 207 - 210.
50. Y. Zhang, Z. Jiang, J. Huang, L. Y. Lim, W. Li, Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review, *RSC Advance*, 2015, 97, 79479-79510.
51. R. Choundhury, *Finishes for protection against microbial, insect and UV radiation*, *Principles of Textile Finishing*, Woodhead Publishing, Elsevier, 2007, 319 -382.

52. B. Bohringer, UV Protection by Textiles, Proceedings of the 37th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria, 1998.
53. M. Wedler, B. Hirthe, UV-absorbing micro additives for synthetic fibres, *Chem Fibers Int*, 1999, 49, 528.
54. L. Zhang, J. Mou, Nano-materials and Nano-structure, Science Press, Beijing, 2001.
55. S. MiarAlipor, D. Friedmann, J. Scott, R. Amal, TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications, *J. Hazard. Mater.* 2018, 341, 404-423.
56. J. Winkler, Nano-Scaled Titanium Dioxide-Properties and Use in Coatings with Special Functionality, *Macromol. Symp.* 2022, 187, 317-324.
57. R. Dastjerdi, M. Mojtahedi, A. Shoshtar, A. Khosroshahi, Investigating the production and properties of Ag/TiO₂/PP antibacterial nanocomposite filament yarns, *J. Text. Inst.* 2010, 101, 204-213.
58. S. Ugur, S. Sarıışık, H. Aktaş, Nano-TiO₂ based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection, *Fibers Polym*, 2011, 12, 190-196.
59. H. El-Dessouky, C. Lawrence, Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: Distribution and properties, *J Nanopart Res*, 2011, 13, 1115-1124.
60. G. Reinert, F. Fuso, R. Hilfiker, E. Schmidt, UV protecting properties of textile fabric and their improvement, *AATCC Review*, 1997, 29, 36-43.
61. K. Yu, A. Suryamas, C. Hirakawa, F. Iskandar, K. Okuyama, A new physical route to produce monodispersed microsphere nanoparticle-polymer composites, *Langmuir*, 2009, 25.
62. P. G. Pape, Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents, *Applied plastics engineering handbook*, Saginaw, Peter G. Pape Consulting, 2011, 503 – 517.
63. S. Mallakpour, M. Madani, A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles, *Prog. Org. Coat.* 2015, 86, 194-207.
64. H. Ishida, J. Koenig, Molecular organization of the coupling agent interphase of fiber-glass reinforced plastics, *J. Polym. Sci.* 1979, 17, 1807-1813.

65. I. Jerman, M. Koželj, B. Orel, The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties, *Sol. Energy Mater. Cells*, 2010, 94, 232-245.
66. I. Jerman, M. Mihelčič, D. Verhovšek, J. Kovač, B. Orel, Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as pigment surface modifiers for fluoropolymer based Thickness Sensitive Spectrally Selective (TSSS) paint coatings, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 2011, 95, , 423-431.
67. P. A. Wheeler, R. Misra, R. D. Cook, S. Morgan, Polyhedral oligomeric silsesquioxane trisilanols as dispesants for titanium oxide nanopowder, *J. Appl. Polym. Sci.* 2088, 108, 2503-2508.
68. B. Zazoum, M. Frechette, E. David, LDPE/TiO₂ nanocomposites: effect of POSS on structure and dielectric properties, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2016, 23, 2505-2507.
69. T. Anh, M. Frechette, E. David, R. Veillette, P. Moraille, Effect of POSS-grafted titanium dioxide on the electrical and thermal properties of LDPE/TiO₂ polymer nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 46905, 1-9.
70. M. Flejszar, P. Chmielarz, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for the Preparation of Well-Defined Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials, *Materials*, 2019, 12, 3030.
71. F. Lorandi, Y. Wang, M. Fantin, K. Matyjaszewski, Ab Initio Emulsion Atom-Transfer Radical Polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 88270-8274.
72. E. Bourgeat-Lami, Hybrid Organic/Inorganic Particles, *Hybrid Materials*, John Wiley & Sons, 2006, 87-149.
73. E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, Polymer Encapsulation of Inorganic Particles, *Functional Coatings*, Wiley and Sons, 2006, 85-152.
74. N. Grassie, A. Scotney, R. Jenkins, T. I. Davis, Relationships between thermal. photothermal and photolytic degradation processes in methacrylate/acrylate copolymers, *Chem.svesti*, 1973, 208-216.
75. K. Morimoto, S. Suzuki, Ultraviolet irradiation of poly(alkyl acrylates) and poly(alkyl methacrylates), *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, 11, 2947-2961.

76. R. Shanti, A. N. Hadi, Y. S. Salim, S. Y. Chee, S. Ramesh, K. Ramesh, Degradation of ultra-high molecular weight poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) under ultra violet irradiation, *RSC Adv.* 2017, 112-120.
77. A. Soeriyadi, V. Trouillet, F. Bennet, M. Burns, M. Whittaker, C. Boyer, P. Barker, T. Davis, C. Barner-Kowollik, A Detailed Surface Analytical Study of Degradation Processes in (Meth)acrylic Polymers, *J Polym Sci A Polym Chem*, 2012, 50, 1801-1811.
78. W. Feist, D. Hon, Chemistry of weathering and protection, The chemistry of solid wood, Washington DC, American Chemical Society, 1984.
79. M. Nikolic, J. Lawther, A. Sanadi, Use of nanofillers in wood coatings: A scientific review, *J. Coat. Technol. Res.* 2015, 12, 445-461.
80. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin, Photostabilization of the "wood-clearcoatings" systems with UV absorbers: correlation with their effect on the glass transition temperature, *J. Phys.* 2006, 118-123.
81. N. Allena, M. Edgea, A. Ortegaa, C. Liauwa, J. Strattonb, R. McIntyre, Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 78, 467-478.
82. M. Cristea, B. Riedl, P. Blanchet, Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers, *Prog. Org. Coat.* 2010, 432-441.
83. C. Schaller, D. Rogez, New approaches in wood coating stabilization, *J. Coat. Technol.* 2007, 4, 401-409.
84. P. Evans, J. Haase, A. Shakri, B. Seman, M. Kiguchi, The Search for Durable Exterior Clear Coatings for Wood, *Coatings*, 2015, 5, 830-864.
85. Y. Man, L. Mu, Y. Wang, S. Lin, G. Rempel, Q. Pan, Synthesis and characterization of rutile titanium dioxide/polyacrylate nanocomposites for applications in ultraviolet light-shielding materials, *Polym. Compos.* 2014, 36, 8-16.
86. Y. Chen, A. Lin, F. Gan, Improvement of polyacrylate coating by filling modified nano-TiO₂, *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 8635-8640.

87. T. Nguyen, P. Hung Dao, K. Linh Doung, Q. Hoan Doung, Q. Trung Vu, H. Nguyen, V. Phuc Mac, T. Lu Le, Effect of R-TiO₂ and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating, *Prog. Org. Coat.* 2017, 110, 114-121.
88. T. Nguyen, P. Nguyen Tri, T. Nguyen, R. Elaidani, V. Trinh, C. Decker, Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings,« *Polym. Degrad. Stab.* 2016, 128, 65-76.
89. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, A. Merlin, Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating system: Comparison with organic UV absorbers, *Appl. Surf. Sci.* 2007, 253, 3737-3745.
90. N. Veronovski, D. Verhovšek, J. Godnjavec, The influence of surface-treated nano-TiO₂ (rutile) incorporation in water-based coatings on wood protection, *Wood Sci. Technol.* 2013, 47, 317-328.
91. G. Guo, J. Yu, Z. Luo, L. Zhou, H. Liang, F. Luo, Z. Oain, Synthesis and chracterization of poly(methy methacrylate-butyl acrylate)/nano-titanium oxide composite particles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, 4923-4928.
92. J. Godnjavec, B. Znoj, J. Vince, M. Steinbucher, A. Žnidaršić, P. Venturini, Stabilization of rutile TiO₂ nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating, *Mater. Technol.* 2012, 19-24.
93. R. Q. F. Janssen, Polymer encapsulation of titanium dioxide: efficiency, stability and compatibility, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 1995.
94. J. Luna-Xavier, E. Bourgeat-Lami, A. Guyot, The role of initiation in the synthesis of silica/poly(methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization, *Colloid Polym. Sci.* 2001, 947–958.
95. M. Marguš, Razvoj elektroanalitičkih metoda za određivanje i karakterizaciju nanočestica metalnih sulfida i elementarnog sumpora u vodenom okolišu, Doktorski rad, Zagreb, 2016.
96. T. Bujak, Radikalima potaknute peroksidacije i izomerizacije nezasićenih masnih kiselina, Doktorski rad, Zagreb, 2015.
97. T. Mason, New fundamental concepts in emulsion rheology, *Curr. Opin. Colloid interface Sci.*, 1999, 231-238.

98. W. van Megen, S. Underwood, Glass transition in colloidal hard spheres: measurement and mode-coupling-theory analysis of the coherent measurement intermediate scattering function, *Phys Rev E*, 1994, 49, 4206-4220.
99. C. Cao, J. Liao, V. Breedveld, E. R. Weeks, Rheology finds distinct glass and jamming, *Soft Matter*, 2021, 17, 2587.
100. E. Jafari, Y. Assadpoor, Y. He, B. Bhandari, Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification, *Food Hydrocoll.* 2008, 1191-1202.
101. N. Monahan, Structure and rheology of monodisperse and bimodal emulsions, *Diplomski rad*, Victoria University of Wellington, 2010.
102. D. Donatella, C. Silvestre, S. Cimmino, Processing, structure and morphology in polymer nanocomposites, *Polymer morphology Principles, characterization and processing*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2016, 374–396.
103. V. Kovačević, S. Lučić Blagojević, M. Leskovic, *Inženjerstvo površina*, Interna skripta, Zagreb, 2011.
104. M. Fernandez-Garcia, R. Cuervo, E. Madruga, Glass transition temperatures of butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers, *J. Polym. Sci.* 1999, 2512-2520.
105. N. Jadhav, V. Gaikwad, K. Nair, Glass transition temperature: Basics and application in pharmaceutical sector, *Asian J Pharm*, 2009, 82-89.
106. C. Anderson, E. Daniels, Emulsion polymerization and latex application, *Rapra Review Reports*, 2003.
107. B. Momson, R. Gilbert, Conditions for secondary particles formation in emulsion polymerization systems, *Macromol. Symp.* 1995, 13-30.
108. S. Sajjadi, Particles formation and coagulation in the seeded semibatch emulsion polymerization of butyl acrylate, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 3612-3630.
109. M. Schneider, J. Claverie, A. McKenna, High solids content emulsions. I. A study of the influence of the particles size distributions and polymer concentration on viscosity, *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 1878-1896.
110. H. Barnes, Rheology of emulsions - a review, *Colloids Surf.* 1994, 89-95.

111. J. Zhang, P. Zheng, P. Sun, C. Wang, J. Gao, Synthesis and kinetic studies of TiO₂/polystyrene composite particles by emulsion polymerization, *e-Polymers*, 2010, 57, 1-11.
112. Y. Pang, S. Watson, L. Sung, Surface degradation process affected by heterogeneity in nano-titanium dioxide filled acrylic urethane coatings under accelerated UV exposure, *Polymer*, 2014, 6594-6603.
113. R. Domingos, N. Tufenkji, K. Wilkinson, Aggregation of titanium dioxide nanoparticles: role of a fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 1282-1286.
114. R. French, A. Jacobson, B. Kim, S. Isley, R. Penn, P. Baveye, Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 1354-1359.
115. K. Dunphy Guzman, M. Finnegan, J. Banfield, Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7688-7693.
116. B. Du, F. Chen, R. Luo, S. Zhou, Z. Wu, J. Li, Investigation on the coating modification effect of nano-SiO₂ particles on nano-TiO₂ particles, *Mater. Res. Express*, 2019, 6, 1-11.
117. K. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Trans.* 2015, 44, 17883-17905.
118. Q. He, L. Wu, G. Gu, B. You, Preparation and characterization of acrylic/nano-TiO₂ composite latex, *High Perform. Polym.* 2002, 14, 383-396.
119. Y. Liu, R. O. Claus, Blue light emitting nanosized TiO₂ colloids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 5273 – 5274.
120. V. Blanchard, P. Blanchet, Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles, *BioResources*, 2011, 6, 1219-1229.
121. R. G. Jones, J. Kahovec, R. Stepto, E. S. Willks, *Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC Recommendations*, REC Publishing, Cambridge, 2008.
122. K. Krol-Morkisz, K. Pielichowska, Thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles, *Polym. Compos. Funct. Nanopart.* 2019, 405-435.
123. W. Tao, F. Fei, W. Yue-Chuan, Structure and thermal properties of titanium dioxide-polyacrylate nanocomposites, *Polym. Bull.* 2006, 413-426.

124. J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. Wilkie, Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhance thermal stability, *Chem. Mater.* 2001, 4649-4654.
125. M. Aguirre, M. Goikoetxea, L. A. Otero, M. Paulis, Accelerated ageing of hybrid acrylic waterborne coatings containing metal oxide nanoparticles: Effect on the microstructure, *Surf. Coat. Technol.* 2017, 484-490.
126. W. Viratyaporn, R. L. Lehman, Effect of nanoparticles on the thermal stability of PMMA nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010, 267-273.
127. D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers, *Thermochim. Acta* 2011, 25-45.
128. M. K. Poddar, S. Sharma, S. Pattipaka, D. Pamu, V. Moholkar, Ultrasound-assisted synthesis of poly(MMA-co-BA)/ZnO nanocomposites with enhanced physical properties, *Ultrason. Sonochem.* 2017, 782-791.
129. M. Woldemariam, G. Belingardi, E. Koricho, D. Reda, Effects of nanomaterials and particles on mechanical properties and fracture toughness of composite materials: a short review, *AIMS Mater. Sci.* 2019, 6, 1191-1212.
130. D. Gersappe, Molecular mechanisms of failure in polymer nanocomposites, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 058301.
131. D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, S. Lopes, Mechanical properties of epoxy nanocomposites using alumina as reinforcement - A review, *Constr. Build. Mater.* 2015, 506-524.
132. Z. Buhin, Emulzijska in situ polimerizacija i karakterizacija poli[(butil-akrilat)-co-metilmetakrilat])/silika nanosustava, Doktorski rad, Zagreb, 2013.
133. J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings, *Prog. Org. Coat.* 2009, 64, 504-509.
134. J. Miklečić, Postojanost poliakrilatnih nanopremaza na toplinski modificiranom drvu, Doktorski rad, Zagreb, 2013.

135. A. I. Buzina, M. Pydaa, P. Costanzoc, K. Matyjaszewskic, B. Wunderlicha, Calorimetric study of block-copolymers of poly(n-butyl acrylate) and gradient poly(n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate), *Polymer*, 2002, 5563-5569.
136. S. Liufu, H. N. Xiao, Y. Li, Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 103-110.
137. D. Liang, C. Du, F. Ma, Y. Shen, K. Wu, J. Zhou, Degradation of polyacrylate in the outdoor agricultural soil measured by FTIR-PASS and LIBS, *Polymers*, 2018, 10, 1296.
138. R. Azevedo Goncalves Mota, E. Oliviera da Silva, L. Rodrigues de Menezes, Effect of the addition of methal oxide nanoparticles on the physical, chemical and thermal properties of PVA based nanocomposites, *Mater. Sci. Appl.* 2018, 473-488.
139. C. Wochowski, M. A. Shams Eldin, S. Metev, UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 252 – 264.
140. C. Del Grosso, J. Poulis, E. Rene de la Rie, The photo-stability of acrylic tri-block copolymer blends for the condolidation of cultural heritage, *Polym. Degrad. Stab.* 2019, 159, 31-42.
141. F. Sbardella, L. Pronti, M. Santarelli, J. Asua Gonzalez, M. Bracciale, Waterborne Acrylate-Based Hybrid Coatings with Enhanced Resistance Properties on Stone Surfaces, *Coatings*, 2018, 8, 283.
142. M. Ashraf, W. Peng, Y. Zare, K. Y. Rhee, Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacila/interphase properties and tensile strenght of polymer nanocomposites, *Nanoscale Res. Lett.* 2018, 13, 214.
143. M. Lazzari, D. Scalarone, G. Malucelli, O. Chiantore, Durability of acrylic films from commercial aqueous dispersion: glass transition temperature and tensile behavior as indexes of photooxidative degradation, *Prog. Org. Coat.* 2011, 70, 116-121.
144. L. Chen, Z. Bao, Z. Fu, W. Li, Characterization and partcle size control of acrylic polymer latex prepared with green surfactants, *Polym. Renewable Resour.* 2015, 6, 65-74.
145. S. Shrivastava, A. Sood, Secondary nucleation in emulsion polymerization: A review, *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2020, 8, 1481-1487.

146. S. Moayed, S. Fatemi, S. Pourmahdian, Synthesis of latex bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers, *Prog. Org. Coat.* 2007, 60, 312 - 319.
147. M. Mooney, The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles, *J. Colloid. Sci.* 1951, 6, 162-170.
148. I. Krieger i T. Dougherty, A Mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheol.* 1959, 3, 137-152.
149. S. Monteiro, A. Dias, A. Mendes, A. Serra, N. Rocha, J. Coelho, F. Magalhaes, Stabilization of nano-TiO₂ aqueous dispersions with poly(ethylene glycol)-b-poly(4-vinyl pyridine) block copolymer and their incorporation in photocatalytic acrylic varnishes, *Prog. Org. Coat.* 2014, 77, 1741-1749.
150. O. Chiantore, M. Lazzari, Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers, *Polymer*, 2001, 42, 17-27.
151. Q. Chen, N. Yakovlev, Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 1395-1400.
152. E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, M. Suzuki, The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter, *Appl. Surf. Sci.* 2007, 563-569.
153. J. Zhao, M. Milanova, M. Warmoeskerken, V. Dutschk, Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 2012, 413, 2773-2779.
154. S. Mallakpour, A. Barati, Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles, *Prog. Org. Coat.* 2011, 71, 391-398.
155. M. Reza-E-Rabby, S. Jeelani, V. Rangari, Structural Analysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Coated SiC Nanoparticles and Their Applications in Thermoset Polymers, *J. Nanomater.* 2015, 1-13.

156. F. Monticelli, M. Toledano, R. Osorio, M. Ferrari, Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fiber posts, *Dent. Mater.* 2006, 22, 1024-1028.
157. L. Liao, C. Lien, J. Lin, FTIR study of adsorption and photoreactions of acetic acid on TiO_2 , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 3831-3837.
158. Z. Ai, G. Sun, Q. Zhou, C. Xie, Polyacrylate-core/ TiO_2 - shell nanocomposites particles prepared by in situ emulsion polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 1466-1470.
159. T. Mizutani, K. Arai, M. Miyamoto, Y. Kimura, Preparation of spherical nanocomposites consisting of silica core and polyacrylate shell by emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 659-669.
160. N. Tkachenko, Z. Yaremko, C. Bellmann, M. Soltys, The influence of ionic and nonionic surfactants on aggregative stability and electrical surface properties of aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 299, 686-695.
161. K. Siwinska-Stefanska, F. Ciesielczyk, M. Nowacka, T. Jesionowski, Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of titanium dioxide and TiO_2 - SiO_2 composite material, *J. Nanomater.* 2012, 19.
162. J. Ferguson, Z. Kemblowski, *Applied Fluid Rheology*, London: Springer Netherlands, 1991.
163. A. Wanag, A. Sienkiewicz, P. Rokicka-Konieczna, E. Kusiak-Nejman, A. Morawski, Influence of modification of titanium dioxide by silane coupling agents on the photocatalytic activity and stability, *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 103917.
164. M. Yazdimamaghani, T. Pourvala, E. Motamedi, B. Fathi, D. Vashae, L. Tayebi, Synthesis and characterization of encapsulated nanosilica particles with an acrylic copolymer by in situ emulsion polymerization using thermoresponsive nonionic surfactant, *Materials*, 2013, 6, 3727-3741.
165. M. Dinari, A. Haghighi, Surface modification of TiO_2 nanoparticle by three dimensional silane coupling agent and preparation of polyamide/modified- TiO_2 nanocomposites for removal of Cr (VI) from aqueous solutions, *Prog. Org. Coat.* 2017, 11, 24-34.

166. S. Esthappan , S. Kuttappan, R. Joseph, Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene, *Polym. Degrad. Stability*, 2012, 97, 615-620.
167. S. Esthappan, S. Kuttappan, R. Joseph, Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers, *Mater. Des.* 2012, 37, 537-542.
168. C. Cazan, A. Enesca, L. Andronic, Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites, *Polymers*, 2021, 13, 2017.
169. B. Pukanszky, Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites, *Composites*, 1990, 21, 255-262.
170. Y. Qi, B. Xiang, W. Tan, J. Zhang, Hydrophobic surface modification of TiO₂ nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer/TiO₂ composited cool materials, *Appl. Surf. Sci.* 2017, 419, 213-223.
171. B. Pukanszky, G. Voros, Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites, *Compos. Interfaces*, 1993, 1:5, 411-427.
172. T.-C. Nguyen, T.-D. Nguyen, D.-T. Vu, D.-P. Dinh, A.-H. Nguyen, T.-N.-L. Ly, Modification of titanium dioxide nanoparticles with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate silane coupling agent, *J. Chem. (Hindawi. Online)*, 2020, 1-10.
173. M. Nomura, Miniemulsion polymerization, *Advances in Polymer Science*, Springer, Netherlands, 2005, 1-379.

ŽIVOTOPIS

Martina Zeljko [REDACTED] Osnovnu i srednju školu pohađala je u Širokom Brijegu te maturirala je 2011. godine. Nakon završene srednje škole upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Diplomski rad pod nazivom **Utjecaj modifikacije višestijenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana** izradila je pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Lučić Blagojević 2016. godine. Zaposlenje pronalazi u tvrtki *M PLAST d.o.o.* na mjestu tehnologa. Poslijediplomski studij upisala je 2017. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer: kemijsko inženjerstvo i primjenjena kemija, pod mentorstvom prof. dr. sc. Sanje Lučić Blagojević.

Objavila je 4 znanstvena rada u časopisima citiranim CC indeksom. Sudjelovala je na domaćim skupovima s priopćenjima.

Popis objavljenih radova:

1. M. Zeljko, V. Ocelić Bulatović, V. Špada, S. Lučić Blagojević, Environmentally friendly UV-protective polyacrylate/TiO₂ nanocoatings, *Polymers* 13 (2021) 2609, doi: 10.3390/polym13162609.
2. M. Zeljko, V. Ocelić Bulatović, R. Blažić, S. Lučić Blagojević, The development of eco-friendly UV-protective polyacrylate/rutile TiO₂ coating, *J. Appl. Polym. Sci.* (2022) e52393. doi: 10.1002/app.52393.
3. S. Lučić Blagojević, M. Zeljko, A. Pustak, Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, *Kem. Ind.* 66 (2017) 119-128.
4. S. Lučić Blagojević, M. Zeljko, M. Kraljić Roković, Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: II. Mehanička svojstva, električna provodnost i toplinska postojanost, *Kem. Ind.* 66 (2017) 241-248.