



UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Enis S. Džunuzović

*-doktorska disertacija-*

DOBIJANJE NANOKOMPOZITA NA BAZI TERMOPLASTIČNIH  
POLIMERA I UTICAJ NANOČESTICA OKSIDA TITANA I GVOŽĐA NA  
NJIHOVA SVOJSTVA

Beograd, 2010

Mentor:

dr Katarina Jeremić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr Ivanka Popović, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu

dr Jovan Nedeljković, naučni savetnik  
Institut za nuklearne nauke Vinča,  
Beograd

Datum odbrane doktorske disertacije:

---

Datum promocije doktorske disertacije:

---

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Katarini Jeremić, kao i članovima komisije prof. dr Ivanki Popović i dr Jovanu Nedeljkoviću, na nesebičnoj pomoći i podršci koju su mi pružili tokom izrade ovog rada.

Takođe, zahvalnost za pomoć u izradi eksperimentalnog dela ovog rada dugujem Mileni Marinović-Cincović, Jasni Džunuzović, Vesni Vodnik, Aleksandru Marinkoviću, Branislavu Božiću, Maji Maksimović, Vesni Aleksandrović, Saši Bondžiću, Danijeli Jovanović, Nemanji Miletiću, Aleksandri Jeličić i Ivani Vuković.

Zahvaljujem se Goranu Babiću, stakloduvaču, za sve korisne komade stakla koje mi je napravio.

## IZVOD

U ovoj disertaciji prikazan je postupak dobijanja polimernih nanokompozita *in situ* polimerizacijom monomera u prisustvu čestica punila. Kao punilo korišćene su nanočestice  $\text{TiO}_2$  i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Polimerni nanokompoziti poli(metil metakrilata) i  $\text{TiO}_2$  dobijeni su polimerizacijom metil metakrilata preko slobodnih radikala u rastvoru, u masi i u suspenziji, dok su nanokompoziti poli(metil metakrilata) i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dobijeni polimerizacijom preko slobodnih radikala u masi. Nanokompoziti poli(stirena) i  $\text{TiO}_2$  su dobijeni polimerizacijom stirena preko slobodnih radikala u masi.

Površinska modifikacija nanočestica  $\text{TiO}_2$ , dobijenih kontrolisanom hidrolizom  $\text{TiCl}_4$ , izvršena je sa pet različitih jedinjenja - palmitatom askorbinske kiseline, oktil galatom, decil galatom, lauril galatom i cetil galatom. Kao punilo su korišćene dve vrste  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica, u obliku štapića i u obliku kocki, dobijene forsiranom hidrolizom  $\text{FeCl}_3$ .

Površinskom modifikacijom nanočestica  $\text{TiO}_2$  izvršena je njihova hidrofobizacija što je omogućilo njihovo prebacivanje iz vodene sredine u organsku fazu, odnosno monomere metil metakrilat i stiren. Palmitat askorbinske kiseline i estri galne kiseline su se preko OH grupa hemijski vezali za površinu  $\text{TiO}_2$  čestica, što je rezultiralo pomeranjem apsorpcionog spektra površinski modifikovanih čestica  $\text{TiO}_2$  ka većim talasnim dužinama u odnosu na spektar  $\text{TiO}_2$  koloida.

Karakterizacija površinski modifikovanih čestica  $\text{TiO}_2$  izvršena je apsorpcionom UV i FTIR spektroskopijom. Kristalna struktura sintetisanih  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica određena je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka, a veličina i oblik čestica su određeni pomoću transmisionom elektronske mikroskopije. Karakterizacija dobijenih polimernih kompozita izvršena je UV i NMR spektroskopijom i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Molarne mase poli(metil metakrilata) i poli(stirena), čistih i ekstrahovanih iz kompozitnih uzoraka, određene su korišćenjem gel propusne hromatografije i viskozimetrijske metode. Termička svojstva dobijeni polimernih nanokompozita ispitivana su termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom.

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj načina sinteze polimerne matrice, vrste, veličine, oblika, načina površinske modifikacije i koncentracije oksidnih čestica punila na svojstva dobijenih polimernih nanokompozita. Dobijeni rezultati su pokazali da su površinski modifikovane nanočestice  $\text{TiO}_2$  i nanočestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u obliku štapića, prisutne u toku polimerizacije MMA, uticale na reakcije terminacije pa samim tim i na molarne mase dobijenog PMMA. Čestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  u obliku kocki, prisutne u toku polimerizacije MMA, nemaju uticaj na reakcije terminacije pa ni na molarne mase dobijenog PMMA. Nanočestice  $\text{TiO}_2$  i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nisu dovele do značajnije promene vrednosti temperature ostakljivanja PMMA, što je ukazalo na slabu interakciju između čestica punila i PMMA matrice. Površinski modifikovane nanočestice  $\text{TiO}_2$ , prisutne u toku polimerizacije stirena, nisu uticale na molarne mase dobijenog PS. Dodatak nanočestica  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$  u PS matricu dovodi do povećanja temperature ostakljivanja, dok nanočestice  $\text{TiO}_2$  modifikovane estrima galne kiseline ne utiču na temperaturu ostakljivanja PS matrice. Dodavanje nanočestica  $\text{TiO}_2$  u PMMA i PS matricu je povećalo njihovu termičku i termooksidativnu stabilnost.

**Ključne reči:** nanočestice  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , površinska modifikacija, palmitat askorbinske kiseline, estri galne kiseline, polimerni nanokompoziti, PMMA, PS

## ABSTRACT

The synthesis of polymer nanocomposites by in situ polymerization of monomers in the presence of filler particles is presented in this dissertation. Nanoparticles of  $\text{TiO}_2$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  were used as fillers. Polymer nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and  $\text{TiO}_2$  were obtained by radical polymerization of methyl methacrylate in solution, bulk and suspension, while nanocomposites of poly(methyl methacrylate) and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and poly(styrene) and  $\text{TiO}_2$  were prepared by radical polymerization in bulk.

Surface modification of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, obtained by control hydrolysis of  $\text{TiCl}_4$ , was performed using five different compounds- ascorbic acid palmitate, octyl gallate, decyl gallate, lauryl gallate and cetyl gallate. The  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles were obtained by forced hydrolysis of  $\text{FeCl}_3$  and depending on the conditions of the reaction they were in the shape of rods or cubes.

Surface modification of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles allows the extraction of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles from water into organic phase, methyl methacrylate and styrene, due to the increased hydrophobic character of the modified particles. Ascorbic acid palmitate and gallic acid esters were chemically bonded to the surface of  $\text{TiO}_2$  particles through  $-\text{OH}$  groups, which resulted in the red-shift of the absorption spectrum of the surface modified  $\text{TiO}_2$  particles compared to the non-modified ones.

Characterization of surface modified  $\text{TiO}_2$  particles was performed using absorption UV and FTIR spectroscopy. Crystal structure of the synthesized  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles was determined from the X-ray diffraction measurements, while size and shape of the particles were determined using transmission electron microscopy. Characterization of the obtained polymer composites was done using UV and NMR spectroscopy and transmission electron microscopy. Molar masses of poly(methyl methacrylate) and poly(styrene) samples, pure and extracted from the composites, were determined by gel permeation chromatography and viscosimetry. Thermal properties of the synthesized polymer nanocomposites were investigated by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry,

The goal of this study was to examine the influence of methods of synthesis of polymer matrix, and the influence of nature, size, shape, surface modification method and concentration of filler particles on the properties of the obtained polymer nanocomposites. The obtained results showed that surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods, present during the polymerization of MMA, influenced the termination reactions and thus the molar masses of the obtained PMMA. Cubic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, present during the polymerization of MMA, did not have the influence on the termination reactions and molar masses of obtained PMMA. The presence of TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles did not lead to significant changes of glass transition temperature of PMMA, indicating weak interactions between filler particles and PMMA matrix. Surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles, present during the polymerization of styrene, did not influence molar masses of obtained PS. Incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with ascorbic acid palmitate in PS matrix led to an increase of glass transition temperature of PS, while the TiO<sub>2</sub> nanoparticles, surface modified by gallic acid esters, did not influence the glass transition temperature of PS matrix. Incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in PMMA and PS matrix increased their thermal and thermo-oxidative stability.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, surface modification, ascorbic acid palmitate, gallic acid esters, polymer nanocomposites, PMMA, PS

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO .....</b>	<b>3</b>
2.1. KOLOIDNE DISPERZIJE OKSIDA METALA.....	3
2.1.1. <i>Sinteza koloidnih čestica oksida metala</i> .....	3
2.1.2. <i>Stabilnost koloidnih disperzija</i> .....	7
2.1.3. <i>Adsorpcija i reakcije na površini koloidnih čestica oksida metala</i> .....	8
2.2. POLIMERNI NANOKOMPOZITI .....	14
2.2.1. <i>Dobijanje polimernih nanokompozita</i> .....	15
2.2.2. <i>Svojstva polimernih nanokompozita</i> .....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO.....</b>	<b>26</b>
3.1. KORIŠĆENE HEMIKALIJE .....	26
3.2. SINTEZA KOLOIDA .....	26
3.3. SINTEZA DECIL I CETIL GALATA .....	27
3.4. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH ESTARA GALNE KISELINE .....	28
3.5. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA $TiO_2$ ČESTICA .....	28
3.6. KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH ČESTICA $TiO_2$ .....	28
3.7. KARAKTERIZACIJA $\alpha-Fe_2O_3$ ČESTICA.....	29
3.8. DOBIJANJE POLIMERNIH NANOKOMPOZITA.....	29
3.8.1. <i>Dobijanje nanokompozita PMMA/<math>TiO_2</math> polimerizacijom MMA u rastvoru</i> .....	30
3.8.2. <i>Dobijanje nanokompozita PMMA/<math>TiO_2</math> polimerizacijom MMA u masi</i> .....	30
3.8.3. <i>Dobijanje nanokompozita PMMA/<math>TiO_2</math> polimerizacijom MMA u suspenziji</i> .....	31
3.8.4. <i>Dobijanje kompozita PMMA/<math>\alpha-Fe_2O_3</math> polimerizacijom MMA u masi</i> .....	31
3.8.5. <i>Dobijanje nanokompozita PS/<math>TiO_2</math> polimerizacijom St u masi</i> .....	31
3.9. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA .....	32
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>	<b>34</b>
4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ESTARA GALNE KISELINE .....	34
4.2. KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH NANOČESTICA $TiO_2$ .....	38
4.2.1. <i>Karakterizacija nanočestica <math>TiO_2</math> površinski modifikovanih sa 6-PAA</i> .....	39
4.2.2. <i>Karakterizacija nanočestica <math>TiO_2</math> površinski modifikovanih estrima galne kiseline</i> .....	41
4.3. KARAKTERIZACIJA ČESTICA $\alpha-Fe_2O_3$ .....	44
4.4. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA PMMA/ $TiO_2$ .....	46
4.4.1. <i>Nanokompoziti PMMA i nanočestica <math>TiO_2</math> površinski modifikovanih sa 6-PAA</i> ..	47
4.4.1.1. <i>Nanokompoziti PMMA i <math>TiO_2</math>-PAA dobijeni polimerizacijom u rastvoru</i> .....	47
4.4.1.2. <i>Nanokompoziti PMMA i <math>TiO_2</math>-PAA dobijeni polimerizacijom u masi</i> .....	54
4.4.1.3. <i>Nanokompoziti PMMA i <math>TiO_2</math>-PAA dobijeni polimerizacijom u suspenziji</i> .....	62
4.4.1.4. <i>Uticaj načina dobijanja na svojstva kompozita PMMA i nanočestica <math>TiO_2</math>-PAA</i> .....	66
4.4.2. <i>Nanokompoziti PMMA i nanočestica <math>TiO_2</math> površinski modifikovanih estrima galne kiseline</i> .....	69
4.4.2.1. <i>Uticaj površinske modifikacije <math>TiO_2</math> na svojstva PMMA/<math>TiO_2</math> nanokompozita</i> .....	78
4.5. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PMMA/ $\alpha-Fe_2O_3$ NANOKOMPOZITA .....	80
4.5.1. <i>Nanokompoziti PMMA i <math>\alpha-Fe_2O_3</math> čestica u obliku štapića</i> .....	80
4.5.2. <i>Nanokompoziti PMMA i <math>\alpha-Fe_2O_3</math> čestica u obliku kockica</i> .....	86
4.5.3. <i>Uticaj vrste i oblika čestica punila na svojstva PMMA/<math>TiO_2</math> i PMMA/<math>\alpha-Fe_2O_3</math> nanokompozita dobijenih polimerizacijom u masi</i> .....	91
4.6. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PS/ $TiO_2$ NANOKOMPOZITA .....	92
4.6.1. <i>Nanokompoziti PS i <math>TiO_2</math> nanočestica površinski modifikovanim sa 6-PAA</i> .....	93
4.6.2. <i>Nanokompoziti PS i <math>TiO_2</math> nanočestica površinski modifikovanim estrima galne kiseline</i> .....	97



4.6.3. Uticaj površinske modifikacije $TiO_2$ na svojstva PS/ $TiO_2$ nanokompozita .....	106
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>109</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>112</b>

## 1. UVOD

Nanotehnologija je oblast koja u poslednje dve decenije privlači pažnju velikog broja istraživača, pa je shodno tome i najveći broj naučnih i tehničkih otkrića do kojih se došlo u poslednje vreme iz ove oblasti. Ovako brz razvoj ove oblasti proteklih godina omogućen je usavršavanjem alata i tehnika za karakterizaciju, pre svega elektronske i skenirajuće tunelske mikroskopije, koji su nano svet učinili „vidljivim“. Značajno mesto u ovoj oblasti pripada i polimernoj nauci, što je i razumljivo ako se ima u vidu da radovi pre „nano ere“ koji se odnose na faznu separaciju u polimernim blendama, morfologiju domena u blok kopolimerima, miniemulzije i površinske pojave u polimernim blendama i kompozitima uključuju nano dimenzije ali oni tada nisu mogli biti predstavljeni kao nanotehnologija. Polimerni kompoziti već dugo vremena predstavljaju važnu grupu inženjerskih materijala, a napredak u sintezi nanočestica i njihovoj kontrolisanoj površinskoj modifikaciji doveo je do pojave relativno nove grupe materijala, polimernih nanokompozita. Zbog svojih dimenzija nanočestice imaju ekstremno veliki odnos površine i zapremine tako da uvođenje i vrlo male količine čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu drastično menja njena mehanička, termička, optička i električna svojstva. Danas, postoji veliki broj načina za sintezu nanočestica različitog hemijskog sastava, različitih dimenzija i oblika, što pruža mogućnost da se pravilnim izborom odgovarajuće vrste punila kontrolisano menjaju svojstva polimerne matrice u cilju dobijanja kompozitnog materijala sa unapred definisanim svojstvima za tačno određene namene. Svojstva polimernog nanokompozita zavise od vrste nano čestica, njihovog oblika i veličine, kao i od njihove koncentracije i interakcije sa polimernom matricom. Glavni izazov u procesu dobijanja polimernih nanokompozita je kako postići dobro dispergovanje hidrofilnih nanočestica u hidrofobnoj polimernoj matrici. Ovo se može postići modifikacijom tj. hidrofobizacijom površine čestica, čime se u velikoj meri sprečava njihova agregacija i povećava kompatibilnost sa polimernom matricom.

Predmet ovog rada je dobijanje i karakterizacija nanokompozita kod kojih polimernu matricu čine poli(metil metakrilat) ili poli(stiren), a kao neorgansko punilo su korišćene nanočestice hematita ili titan-dioksida različitih dimenzija i oblika, dobijeni hidrolizom gvoždje(III)-hlorida i titan(IV)-hlorida pod različitim eksperimentalnim uslovima. Svi uzorci nanokompozita dobijeni su *in situ* polimerizacijom preko slobodnih radikala metil

metakrilata ili stirena u prisustvu čestica punila. Uzorci nanokompozita su pripremljeni polimerizacijom monomera u rastvoru, u masi i suspenzionom polimerizacijom. Površinska modifikacija korišćenih nanočestica titan-dioksida izvršena je palmitatom askorbinske kiseline i estrima galne kiseline kod kojih nepolarni deo predstavlja ugljovodonični lanac različitih dužina, od C8 do C16.

Cilj ovog rada je da se ispita uticaj načina sinteze polimerne matrice, vrste, veličine, oblika, načina površinske modifikacije i koncentracije čestica punila na svojstva dobijenih polimernih nanokompozita što bi moglo doprineti boljem razumevanju interakcija između polimerne matrice i čestica nanopunila. Naime, uprkos velikim nastojanjima, do danas se nije došlo do zadovoljavajućeg teorijskog objašnjenja ovih interakcija na osnovu koga bi se mogla unapred predvideti svojstva polimernih nanokompozita.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. KOLOIDNE DISPERZIJE OKSIDA METALA

Koloidne disperzije predstavljaju disperzne sisteme u kojima je veličina čestica dispergovane faze od 1 do 100 nm. Koloidne čestice sadrže od 100 do  $10^6$  atoma ili molekula i one po svojim dimenzijama leže između atoma i molekula, sa jedne strane, i materijala makroskopskih dimenzija sa druge strane, tako da se njihova svojstva ne mogu u potpunosti objasniti ni zakonima kvantne fizike niti zakonima klasične fizike. Zbog jako velikog odnosa površine i zapremine, veliki broj atoma ili molekula materijala ovih dimenzija se nalazi na površini tako da površinske pojave imaju jako veliki uticaj na svojstva koloidnih čestica, što ima za posledicu da svojstva koloidnih čestica zavise od njihove veličine i morfologije.<sup>1,2,3</sup>

Oksidi metala su, kako zbog svojih opštih karakteristika, velike tvrdoće, dobre termičke stabilnosti i hemijske otpornosti, tako i zbog specifičnih svojstava (optičkih, električnih, magnetnih...) od velikog tehnološkog i industrijskog značaja već dugi niz godina. Danas, se sa razvojem nanotehnologije i nanomaterijala, zna da fizička i hemijska svojstva nanometarskih materijala zavise od njegovih dimenzija i da se ona mogu kontrolisano menjati, otvaraju se nove mogućnosti za primenu koloida oksida metala u medicinskoj dijagnostici, elektronici, katalizi, za prečišćavanje vode i vazduha, za proizvodnju solarnih ćelija i različitih vrsta senzora, za razgradnju organskog otpada, u industriji rashladnih uređaja, u industriji premaza, za dobijanje novih kompozitnih materijala i za poboljšanje svojstava već postojećih. Shodno tome, razvijen je niz postupaka za dobijanje koloidnih čestica oksida metala.<sup>2,4,5</sup>

#### 2.1.1. Sinteza koloidnih čestica oksida metala

Koloidne čestice imaju dimenzije između dimenzija atoma ili molekula i dimenzija makroskopskog materijala, pa shodno tome postoje i dva moguća puta za njihovo dobijanje: primenom disperzionih metoda kod kojih se polazi od materijala

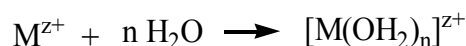
makroskopskih dimenzija i usitnjavanjem se dobijaju čestice željenih dimenzija ili primenom kondenzacionih metoda kod kojih se polazi od pojedinačnih atoma ili molekula i njihovom kondenzacijom, agregacijom ili taloženjem se dobijaju čestice željenih dimenzija.<sup>6,7</sup>

Koloidi oksida metala mogu se dobiti usitnjavanjem materijala makroskopskih dimenzija najčešće dejstvom mehaničke sile. Mlevenje se vrši u prisustvu rastvarača i disperznog sredstva da bi se smanjile privlačne sile između čestica i sprečila njihova agregacija. Nedostatak ovog načina dobijanja koloidnih čestica je nemogućnost kontrolisanja veličine, oblika i raspodele veličine dobijenih čestica.<sup>1,7</sup>

Postoji nekoliko metoda za dobijanje nanočestica oksida metala koje su svrstane u grupu fizičkih aerosol metoda, a to su prvenstveno metoda kondenzacije para i sprej piroliza. Metoda kondenzacije para je među najstarijim metodama dobijanja nanočestica iz superzasićene pare metala. Ona se obično sastoji iz dva stupnja, prvi je dobijanje nanopraha metala kondenzacijom njegove zasićene pare u inertoj atmosferi, a drugi je oksidacija tako dobijenog praha uvođenjem kiseonika.<sup>8,9,10</sup>

Kod sprej pirolize polazi se od rastvora, sola ili disperzije hemijskog prekursora, najčešće neke soli, koji se raspršuje u sitne kapi i uvodi u reakcionu zonu u kojoj u okviru svake pojedinačne kapi dolazi do isparavanja, precipitacije, sušenja, termolize istaložene čestice na povišenoj temperaturi, formiranja mikroporozne čestice i sinterovanja mikroporozne čestice u gustu česticu.<sup>2,11,12,13</sup>

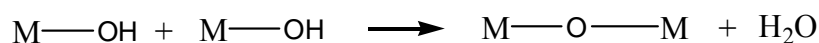
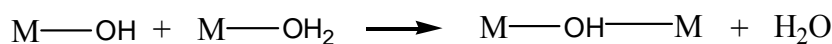
U literaturi je opisan određen broj tehnika za sintezu koloidnih čestica (sol-gel metoda, taloženje iz rastvora, metoda reverznih micela)<sup>14,15,16,17,18</sup> koje se mogu svrstati u hemijske metode. Zajedničko za sve njih je da se polazi od rastvora hemijskog prekursora, a da u toku sinteze dolazi do hemijske reakcije u kojoj nastaje nerastvorno jedinjenje tj. formira se čvrsta faza. Za sintezu koloida oksida metala kao prekursori koriste se najčešće alkoksidi ili hloridi tih metala. Prvo dolazi do hidrolize prekursora a kondenzacijom nastalih hidrolizovanih vrsta dolazi do stvaranja oksida metala. Brzine reakcija hidrolize i kondenzacije su bitni faktori koji utiču na svojstva finalnog proizvoda, generalno sporija i kontrolisanija hidroliza vodi do stvaranja manjih i uniformnijih čestica na kraju. U ovim procesima priroda katjona, veličina i struktura alkoksi grupe, temperatura, pH, koncentracija elektrolita i priroda anjona imaju važnu ulogu. Sam proces nastanka čvrste faze odigrava se u više stupnjeva.<sup>4,19</sup> Prvo dolazi do solvatacije metalnog jona, pri čemu se u vodenim rastvorima formira hidrataciona sferu oko centralnog atoma.



Zatim hidrolizom hidratiranih katjona dolazi do formiranja prekursora nultog naelektrisanja čijom kondenzacijom nastaju jezgra budućih kristala.



Rast nastalih jezgara odvija se daljom kondenzacijom hidrolizovanih metalnih jona i tako nastaju primarne čestice. Reakcije kondenzacije uključuju reakcije oleacije i reakcije oksolacije pri kojima dolazi do formiranja hidrokso odnosno okso mostova.



Broj i veličina nastalih primarnih čestica zavisi od brzine nukleacije i brzine rasta nastalih jezgara. Da bi se dobile primarne čestice uniformnije raspodele potrebno je da reakcije nukleacije i rasta budu razdvojene, tj. da prvo nastanu jezgra, pa da se onda akumulacijom preostalog materijala odvija njihov rast. Proces nukleacije i rasta nastalih nukleusa su kinetički kontrolisani tako da nastale primarne čestice ne moraju biti i termodinamički stabilne pa u procesu starenja nastale suspenzije može doći do njihovog rasta, odnosno agregacije, što vodi promeni morfologije nastalih čestica. Takođe, može doći i do kristalizacije amorfnih čestica, ili do rekristalizacije već nastale kristalne faze, a sve u cilju postizanja bolje termodinamičke stabilnosti.

Titan-dioksid je zbog svojih svojstava našao široku primenu u kozmetičkoj industriji, industriji premaza, u fotokatalizi i u oblasti senzora. Za primenu u fotokatalizi i u sensorima, gde se reakcija uglavnom odigrava na površini  $TiO_2$  jako je bitno da njegova površina bude što veća. Smanjujući dimenzije čestica  $TiO_2$  u velikoj meri se povećava njegova specifična površina pa je razvijen veliki broj tehnika za dobijanje koloidnih čestica  $TiO_2$ .<sup>2,5,20</sup> Kontrolisanom hidrolizom  $TiCl_4$  u vodenoj sredini mogu se dobiti čestice  $TiO_2$  u kristalnom obliku anatasa prečnika manjeg od 3 nm.<sup>21</sup> Koloidni rastvor  $TiO_2$ , veličine čestica 8 nm, može se dobiti hidrolizom tetra-(*izo*-propoksi)-titanata u

smeši izopropanola i vode uz dodatak azotne kiseline na temperaturi od 80 °C u trajanju od 8 h.<sup>22</sup> Čestice TiO<sub>2</sub> u kristalnom obliku anatasa različitih veličina i oblika mogu se dobiti polikondenzacijom titanijum alkoksida u prisustvu tetra-metil-amonijum-hidroksida.<sup>23</sup> Sol-gel postupkom, koristeći tetra-(*izo*-propoksi)-titanat kao prekursor, menjajući pH i koristeći različite amine, mogu se dobiti čestice TiO<sub>2</sub> različitih veličina i oblika.<sup>24,25,26</sup> Reakcijom benzil alkohola i TiCl<sub>4</sub> mogu se dobiti čestice TiO<sub>2</sub> u kristalnoj formi anatasa veoma uniformne veličine i oblika na temperaturama do 40 °C, a veličina čestica se može kontrolisati temperaturom i relativnim odnosom benzil alkohola i TiCl<sub>4</sub>.<sup>27</sup> Često, da bi se dobila uža raspodela veličine čestica, u toku sinteze koloidnih čestica se koriste različite površinski aktivne materije<sup>28</sup>, tako su Scolan i Sanchez dobili monodisperzne čestice TiO<sub>2</sub> hidrolizom tetra-butoksi-titanata u prisustvu acetilacetona i *p*-toluensulfonske kiseline na 60 °C.<sup>29</sup> Takođe, hidrolizom tetra-(*izo*-propoksi)-titanata u prisustvu oleinske kiseline i tercijarnih amina kao katalizatora, mogu se dobiti nanočestice TiO<sub>2</sub> u obliku štapića.<sup>30</sup> Reakcijom tetra-(*izo*-propoksi)-titanata i smeše etanol-voda na pH 0,7 i na temperaturi 240 °C dobijene su čestice TiO<sub>2</sub> u kristalnom obliku anatasa veličine od 7 do 25 nm u zavisnosti od koncentracije prekursora i sastava smeše etanol-voda.<sup>31</sup> Nanočestice TiO<sub>2</sub> u obliku štapića mogu se dobiti polazeći od razblaženog rastvora TiCl<sub>4</sub>, ako se reakcija vodi na temperaturama od 60 do 150 °C u prisustvu kiselina ili neorganskih soli, a morfologija dobijenih čestica može se menjati upotrebom različitih površinski aktivnih materija ili promenom sastava rastvarača.<sup>32,33,34</sup> Nanočestice TiO<sub>2</sub> različite veličine i oblika i uske raspodele veličina mogu se dobiti polazeći od nevodnih rastvora titanijum alkoksida na povišenim temperaturama bez ili uz dodatak površinski aktivnih materija.<sup>18</sup>

Hematit je najstabilniji oksid gvožđa, spada u grupu poluprovodničkih materijala i našao je svoju primenu u katalizi, kao aktivna komponenta senzora, u litijum-jonskim baterijama i kao pigment u industriji premaza tako da je u literaturi opisan veliki broj načina za dobijanje čestica hematita nanometarskih dimenzija fizičkim i hemijskim metodama.<sup>35</sup> Hidrolizom FeCl<sub>3</sub> u prisustvu natrijum dodecil sulfata u baznoj sredini na 120 °C dobijene su nanočestice hematita u obliku štapića.<sup>36</sup> Solvolizom Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O u dimetilformamidu u prisustvu poli(vinilpirolidona) na 180 °C dobijene su nanočestice hematita u obliku kocki.<sup>37</sup> Hidrolizom gvožđe(III) soli u vodenim rastvorima moguće je u zavisnosti od pH, temperature, koncentracije reaktanata, vrste anjona, načina mešanja dobiti koloidne čestice hematita različite veličine i oblika.<sup>3,16</sup> Hidrolizom FeCl<sub>3</sub> u smeši etanol/voda (1:1) u prisustvu NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> na 100 °C dobijene su čestice hematita u obliku

elipsoida.<sup>38</sup> Sferne čestice hematita prečnika 100 nm dobijene su tako što je u vodeni rastvor  $\text{FeCl}_3$  dodata određena količina  $\text{HCl}$  i dobijeni rastvor je držan na  $105\text{ }^\circ\text{C}$  24 h, a posle toga su čestice ispirane naizmenično razblaženom perhlornom kiselinom i razblaženim rastvorom  $\text{NaOH}$ <sup>39</sup> ili razblaženom azotnom kiselinom<sup>40</sup> dok se ne uklone svi zaostali  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cl}^-$  joni. Dodavanjem različitih kiselina u suspenziju  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i starenjem na različitim temperaturama dobijene su vretenaste čestice hematita različitih dužina.<sup>41</sup> Sferne čestice hematita prečnika od 6 do 10 nm dobijene su ukapavanjem rastvora  $\text{FeCl}_3$  u ključalu destilovanu vodu uz stalno mešanje tokom 5 h.<sup>42</sup> Submikronske čestice hematita dobijene su hidrolizom rastvora  $\text{FeCl}_3$  u koji je dodata određena količina  $\text{HCl}$  na  $80\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od 24 h.<sup>43</sup>

### 2.1.2. Stabilnost koloidnih disperzija

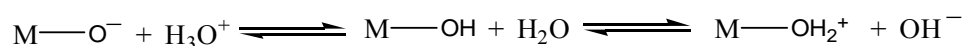
Koloidne disperzije, zbog jako velike specifične površine, sadrže višak slobodne površinske energije, termodinamički su metastabilne, i teže da pređu u stabilnije stanje. To dovodi do aglomerizacije i koagulacije pri čemu dolazi do smanjenja slobodne površine čestica, odnosno smanjenja slobodne energije i dostizanja termodinamički stabilnijeg stanja. Pored svega toga, koloidne disperzije su kinetički stabilne, ukoliko nasuprot privlačnim Van der Waalsovima silama između čestica dispergovane faze postoje odbojne sile, koje im ne dozvoljavaju da se prilikom međusobnih sudara približe dovoljno blizu da bi se spojile. Adsorpcijom određenih vrsta jona ili molekula na površinu koloidne čestice, postiže se da ona bude elektrostatički ili sterno odbijena od druge čestice, tako da postoje dva mehanizma stabilizacije liofobnih koloida, elektrostatička i sterna stabilizacija. Koji će tip stabilizacije biti prisutan kod datog koloida određeno je samim procesom sinteze. Kod elektrostatički stabilisanih koloida, protivteža privlačnim Van der Waalsovima silama su odbojne elektrostatičke sile između dvojnog električnog sloja. One zavise od površinskog naelektrisanja i veličine kontrajona difuzionog sloja na šta utiče pH i jonska jačina rastvora, a disperzija će biti stabilna samo ako su te sile dovoljno jake da spreče agregaciju čestica. Stabilnost ovih koloida prema agregaciji i flokulaciji opisana je DLVO (Dejarguin, Landau, Verwey, Ovebeek) teorijom, koja uzima u obzir sve sile koje deluju na dispergovanu česticu na osnovu čega se može izračunati energetska barijera koju je potrebno preći da bi se čestice prilikom sudara spojile.<sup>44,45,46</sup>



Sterna stabilizacija se postiže tako što se oko čestice napravi liofilni sloj, adsorpcijom određenih molekula (liganda) na njenu površinu, koji će sternim odbijanjem sprečiti spajanje čestica i koagulaciju koloida. Kao sterna stabilizatori mogu se koristiti različite supstance, od niskomolekulskih do različitih vrsta makromolekula.<sup>47,48,49,50</sup> Oni moraju ispuniti jedan uslov, da imaju jedan deo molekula koji je dobro rastvoran u disperzionom sredstvu i drugi koji nije i koji će se dobro adsorbovati na površini čestice. Kao najbolji sterna stabilizatori pokazali su se makromolekuli koji mogu biti adsorbovani na česticu svojim liofobnim delom dok je drugi liofilni deo u rastvoru u obliku „slobodnovisećih“ petlji ili lanaca.<sup>51,52</sup> Kada se dve čestice približe, dolazi do interpenetracije slojeva, lokalno dolazi do povećanja koncentracije polimernih lanaca i porasta osmotskog pritiska što uzrokuje ulazak molekula rastvarača u tu međuoblast i do razdvajanja čestica. U isto vreme, inerpenetracijom polimerni lanci gube određeni stepen slobode, dolazi do smanjenja entropije, a da bi se nadomestio taj gubitak, čestice se udaljavaju, molekuli rastvarača resolvatišu polimerne lance koji sad opet dobijaju veću slobodu kretanja.

### 2.1.3. Adsorpcija i reakcije na površini koloidnih čestica oksida metala

Disperzija čvrstih čestica u vodenoj sredini je dvofazni sistem. Faze su razdvojene međupovršinom (interface) gde je sistem diskontinualan i kroz koji se vrši razmena materije između faza, koja uključuje i reakcije na površini čestica. Dva osnovna svojstva površine oksidnih čestica, koja u najvećoj meri određuju njihova fizičko-hemijska svojstva, su da je ona naelektrisana i jako hidratizovana. Naelektrisanje na površini oksidnih čestica nastaje jonizacijom površinskih hidroksilnih grupa u reakciji sa vodom. Naelektrisanje površinskih grupa može biti negativno, pozitivno ili nula, u zavisnosti od prirode oksida, tako da površina čestica može imati bazni, kiseli ili neutralni karakter, respektivno.

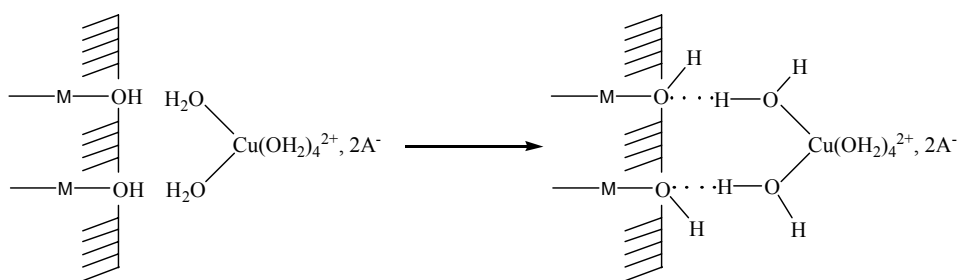


Pošto je površinsko naelektrisanje oksidnih čestica rezultat kiselo-bazne ravnoteže, ono zavisi od pH i jonske jačine rastvora. pH sredine na kome je površinsko naelektrisanje

čestica nula naziva se tačka nultog naelektrisanja (PZC, od Eng. potential of zero charge). PZC zavisi od prirode oksida (veličine i naelektrisanja katjona, kristalne strukture i morfologije oksidne čestice, termičke i fizikohemijske istorije oksidne čestice) i odraz je kiselosti površine. Ako je pH sredine manje od PZC, površina oksida je pozitivno naelektrisana i obrnuto, ako je  $\text{pH} > \text{PZC}$  površina čestica je negativno naelektrisana.<sup>4</sup>

Zahvaljujući vrlo jakim interakcijama polarizovanih i jonizovanih površinskih grupa sa vodom, oksidne čestice su vrlo dobro hidratirane. Jedan sloj hemijski vezane vode i nekoliko slojeva fizički vezane vode na površini oksidnih čestica čine jedan uređeni hidratirani sloj (Sternov kompaktni sloj) čija debljina zavisi od polarnosti površine i površinske gustine naelektrisanja.<sup>4,53,54,55</sup>

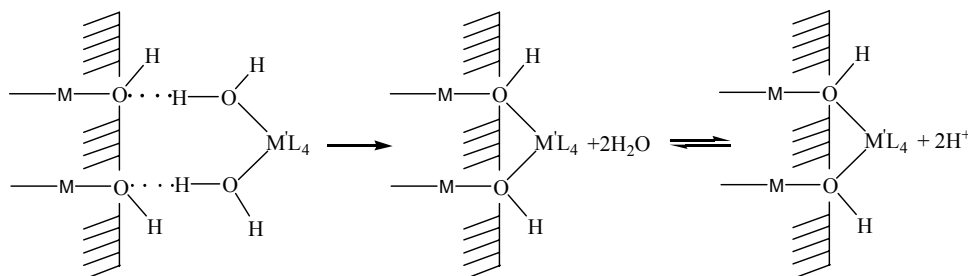
Na površinu koloidnih čestica oksida metala mogu se iz rastvora adsorbovati katjoni metala, anjoni, neutralni molekuli i različiti polimeri. Katjoni koji ne hidrolizuju ( $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$ ) ili neki stabilni kompleksi  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Co}^{2+}$  se fizički adsorbuju na površinu oksidnih čestica, tako da nema promene u koordinacionoj sferi adsorbovanih katjona. Sa stanovišta koordinacione hemije, ovi katjoni grade jonske parove sa negativno naelektrisanom površinom oksida ili grade komplekse u spoljašnjoj sferi (Eng. outer sphere complexes) koji uključuju vodonične veze između površinskih hidroksilnih grupa i molekula vode iz koordinacione sfere katjona (slika 1.1.). Ovako adsorbovani katjoni najčešće ne dovode do promene PZC oksidnih čestica.<sup>56,57,58,59</sup>



Slika 1.1. Fizička adsorpcija katjona na površinu oksida<sup>4</sup>

Adsorpcija katjona prelaznih metala i katjona koji lakše hidrolizuju ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,...) dosta zavisi od pH disperzije.<sup>4</sup> Adsorpcija ovih katjona uvek počinje na pH koje je niže od pH na kome taj katjon sam u rastvoru hidrolizuje i taloži se. Tako da na početku, dolazi do fizičke adsorpcije hidratisanog katjona na površinu oksidne čestice. Sa porastom pH dolazi do hidrolize katjona pod dejstvom površinskih hidroksilnih grupa,

koje reaguju kao hidrolizujući ligandi, i reakcijom supstitucije do hemisorpcije katjona na površinu oksidne čestice (slika 1.2.). Sa daljim povećanjem pH, dolazi se do vrednosti pri kojoj katjon hidrolizuje i taloži se sam u rastvoru, a na površinu oksida se fizički adsorbuju već kondenzovane čestice.<sup>4,60,61,62,63,64,65</sup>

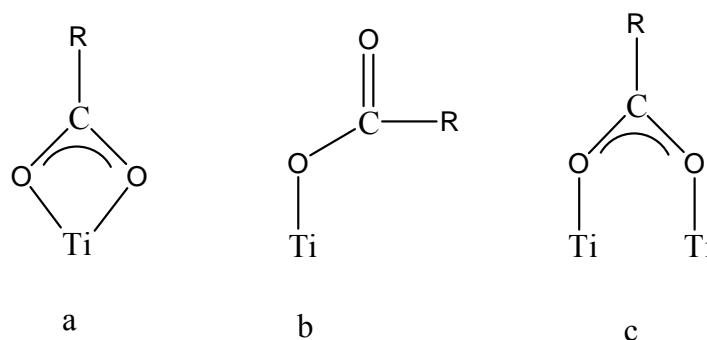


Slika 1.2. Hemisorpcija katjona na površinu oksida<sup>4</sup>

Kod nekih oksida, kao što su  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ili  $\text{MnO}$ , adsorpcija katjona na njihovu površinu može dovesti do prelaska jona ili elektrona kroz graničnu površinu, odnosno može dovesti do razmene materije između unutrašnjosti čvrste faze i rastvora.<sup>4</sup>

Na površinu oksidnih čestica mogu se adsorbovati različiti anjoni ili slabe kiseline. Hemisorpcija ovih supstanci vrši se preko reakcija supstitucije akva ili okso liganda na površini čestica, tj. oni kompleksiraju katjone na površini oksidnih čestica. Na adsorpciju anjona ili neutralnih molekula na površinu oksida metala utiču isti faktori (pH, koncentracija, temperatura) koji utiču i na reakcije stvaranja kompleksa tog katjona u rastvoru. Simetrija i naelektrisanje anjona igraju važnu ulogu u adsorpciji i načinu njihove koordinacije. Tako da se nitrati i karbonati, zbog svoje male veličine, adsorbuju na površinu ferri gela gradeći helatne komplekse sa katjonima na površini i oni su monokoordinisani. Zbog većeg naelektrisanja karbonati se adsorbuju bolje nego nitrati. Sa druge strane, adsorbovani sulfatni joni su dvokoordinisani.<sup>4</sup>

Na površinu oksida metala takođe se hemijski adsorbuju karboksilati, polikarboksilati i hidroksi karboksilati. Grätzel i saradnici su ispitivali hemisorpciju mravlje i sirćetne kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$  i došli do zaključka da je od tri moguća načina vezivanja karboksilne grupe za površinu oksida (slika 1.3.) dominantan način stvaranja „bridging“ kompleksa, gde su dva kiseonika iz karboksilne grupe vezana za dva različita Ti na površini čestice (slika 1.3.c).<sup>66</sup> Do istih rezultata su došli Rizkalla i saradnici koji su ispitivali hemisorpciju metakrilne kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$  čestica.<sup>67</sup>

Slika 1.3. Hemisorpcija karboksilne grupe na površinu  $\text{TiO}_2$ 

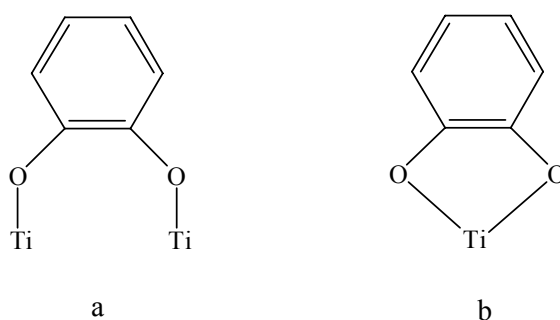
Ojamäe i saradnici su ispitivali hemisorpciju mravlje, sirćetne i limunske kiseline na površinu sfernih čestica  $\text{TiO}_2$  prečnika oko 7 nm na  $\text{pH}=9$ . Na osnovu FTIR spektroskopije pokazali su da se mravlja i sirćetna kiselina vežu za površinu  $\text{TiO}_2$  tako što grade „bridging“ komplekse sa jonima Ti na površini čestice, a u slučaju limunske kiseline postoje neproreagovale karboksilne grupe što ukazuje da sve tri karboksilne grupe ne formiraju vezu sa Ti na površini čestica.<sup>68</sup> Do sličnih rezultata su došli Matijević i saradnici koji su ispitivali hemisorpciju oksalne, limunske i iminodisirćetne kiseline na površinu čestica hematita. Oksalna kiselina se na površinu hematita vezuje preko svoje dve karboksilne grupe, dok u slučaju limunske kiseline, vezivanje ide preko dve i tri, ali u najvećoj meri preko dve karboksilne grupe. Vezivanje iminodisirćetne kiseline, koja je dvobazna kiselina, ide preko jedne karboksilne grupe jer je ona puno slabiji elektrolit od dve prethodne i disosuje samo u jednom stupnju.<sup>69,70,71</sup>

Supstituisane benzoeve kiseline, naročito orto supstituisane, hemijski se vezuju za površinu čestica  $\text{TiO}_2$  gradeći helatne ili „bridging“ komplekse sa jonima Ti na površini čestica. Regazzoni i saradnici su ispitivali hemisorpciju orto-hidroksi-benzoave kiseline (salicilne kiseline) na čestice  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) uzimajući u obzir postojanje defekata na površini čestica pa samim tim i postojanje određenog broja tetra koordinisanih Ti jona na površini koji imaju veći afinitet prema adsorbpciji liganda. Prema njihovom modelu, postoje tri načina vezivanja salicilne kiseline za površinu  $\text{TiO}_2$ , a za najmanju ravnotežnu koncentraciju salicilne kiseline najveća je koncentracija kompleksa salicilne kiseline i tetra koordinisanih Ti jona na površini čestica koja je nezavisna od  $\text{pH}$ .<sup>72</sup> Tunesi i Anderson, i Grätzel sa saradnicima su ispitivali hemisorpciju salicilne, 3-hlorsalicilne, antranilne, ftalne, izoftalne, terftalne i benzoave kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$  čestica.<sup>73,74,75</sup>

Za razliku od supstituisanih, benzoeva kiselina se slabo adsorbuje na površinu  $\text{TiO}_2$  jer je stvaranje helatnog kompleksa sa četvoročlanim prstenom energetski nepovoljnije od nastajanja kompleksa preko šestočlanog prstena u slučaju ortosupstituisanih kiselina. Na površinu  $\text{TiO}_2$ , sem derivata benzoeve kiseline, mogu se hemijski vezati amino kiseline i merkpto supstituisane alifatske karbonske kiseline.<sup>76,77,78,79</sup> Hemisorpcija  $\alpha$ -supstituisanih merkpto karbonskih kiselina odigrava se tako što površinski Ti joni preko karboksilne i tiolne grupe sa njima grade helatne komplekse sa petočlanim prstenom.<sup>75</sup>

Sem karbonskih kiselina i derivata karbonskih kiselina na površinu  $\text{TiO}_2$  koloida hemijski se adsorbuju ligandi koji sadrže enolnu grupu. Na površinu koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$  anatasa vrlo dobro se adsorbuje askorbinska kiselina. Hemisorpcija askorbinske kiseline se odvija uz nastajanje „charge-transfer“ kompleksa što dovodi do pomeranja apsorpcionog spektra  $\text{TiO}_2$  koloida ka većim talasnim dužinama. Na površini koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$  postoji određeni broj Ti jona koji su pentakoordinisani za razliku od Ti jona u masi koji su u oktaedralnom položaju, tj. heksa koordinisani, i oni predstavljaju reaktivna mesta na kojima se vezuje askorbinska kiselina preko svoje dve OH grupe iz enolne grupe čime se postiže da i ti Ti joni na površini čestica imaju oktaedralnu strukturu.<sup>80,81</sup>

Hemisorpcija katehola na površinu  $\text{TiO}_2$  koloida odvija se takođe uz nastajanje „charge-transfer“ kompleksa što rezultira pomeranjem apsorpcionog spektra modifikovanog koloida ka većim talasnim dužinama u odnosu na nemodifikovani.<sup>82,83,84,85</sup>



Slika 1.4. Hemisorpcija katehola na površinu  $\text{TiO}_2$

Na slici 1.4. prikazana su dva moguća načina vezivanja katehola za površinu  $\text{TiO}_2$ , stvaranjem „bridging“ kompleksa sa jonima Ti na površini čestica (slika 1.4.a) ili helatnih kompleksa preko petočlanog prstena (slika 1.4.b). Po istom mehanizmu se na površinu  $\text{TiO}_2$  koloida vezuju pirogalol (1,2,3-trihidroksibenzen) i galna kiselina (3,4,5-

trihidroksibenzoeva kiselina). U slučaju galne kiseline FTIR analizom je utvrđeno da karboksilna grupa ne učestvuje u reakcijama stvaranja kompleksa sa jonima Ti na površini čestica.<sup>80,81</sup>

Na površinu koloida oksida metala mogu se adsorbovati različite vrste polimera. Sam mehanizam adsorpcije je komplikovan i zavisi od fizičkih i hemijskih karakteristika kako koloida tako i polimera.<sup>86,87</sup> Nejonski vodo-rastvorni polimeri, kao što su: poli(etilen oksid), polisaharidi, poli(vinilpirolidon), poli(akril amid), poli(vinil alkohol) i dr., fizički se adsorbuju na površinu oksidnih čestica. Adsorpcija ovih polimera podrazumeva više tački kontakta između polimernog lanca i površine čestice. Pojedini segmenti polimernog lanca su fizički adsorbovani preko svojih polarnih grupa koje grade vodonične veze sa naelektrisanim grupama na površini oksidnih čestica, a ostali segmenti grade petlje i „slobodno viseće repove“ što doprinosi boljoj sternoj stabilizaciji čestica.<sup>88,89,90</sup> Polielektroliti i jonske površinski aktivne materije adsorbuju se jače na naelektrisanu površinu oksida metala nego neutralni makromolekuli. Jačoj interakciji doprinose privlačne elektrostatičke sile između suprotno naelektrisanih grupa na polimernim lancima i na površini oksida.<sup>19,91,92,93,94</sup> Kod polielektrolita, naelektrisane grupe su raspoređene duž fleksibilnih polimernih lanaca. Zbog odbijanja istoimenih naelektrisanja na lancu, ovi lanci se adsorbuju na površinu bez formiranja petlji i „slobodno visećih repova“.<sup>4</sup> Za razliku od fizički vezanih polimera na površinu čestica, koji se mogu desorbovati promenom pH ili mogu biti zamenjeni nekim manjim molekulima koji se bolje od njih adsorbuju na površinu čestica, hemijski vezani polimeri pružaju mnogo bolju disperzionu stabilnost čestica. Takođe, hemijskim vezivanjem polimera za površinu čestica, može se postići dobra hidrofobizacija površine čestica i mogu se dobiti organsko-neorganski hibridni materijali. Polimeri se mogu hemijski vezati za površinu čestica tako što će neka funkcionalna grupa sa polimernog lanca hemijski reagovati sa nekom funkcionalnom grupom na površini čestice, „kalemljenje na“ (Eng. grafting to) metod, ili „kalemljenje od“ (Eng. grafting from) metod, kada se inicijator za reakcije polimerizacije hemijski veže za površinu čestice, pa se *in situ* polimerizacijom monomera dobijaju hemijski vezani polimeri za površinu čestice.<sup>95,96,97</sup> Reakcijom TiO<sub>2</sub> i toluoldiizocijanata, kao agensa za kuplovanje, dobijaju se izocijanatne grupe na površini čestice što omogućuje hemijsko vezivanje poliestra sa završnim hidroksilnim grupama za površinu TiO<sub>2</sub>.<sup>98</sup> Poli(N-vinilkarbazol) se hemijski vezuje za površinu TiO<sub>2</sub> preko polimernog karboanjona koji nastaje u reakciji poli(N-vinilkarbazol)a sa natrijum hidridom.<sup>99</sup> Poli(metil metakrilat) sa završnim karboksilnim grupama se reakcijom esterifikacije

hemijski vezuje na površinu alkil-hidroksi funkcionalizovanih čestica silicijum-dioksida.<sup>100</sup> Koristeći različite inicijatore za „žive“ radikalske polimerizacije, vezane za površinu čestica, na površinu TiO<sub>2</sub>, hematita, magnetita i silicijum-dioksida hemijski se mogu vezati poli(stiren) i poli(metil metakrilat).<sup>101,102,103,104,105</sup>

## 2.2. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Polimerni kompoziti su višefazni sistemi u kojima polimerna matrica čini kontinualnu fazu (vezivo), a dispergovana faza je neorgansko punilo (ojačivač). Izborom odgovarajuće polimerne matrice i punila, moguće je dobiti kompozitni materijal željenih svojstava koja ne poseduje ni jedan od polaznih materijala. Međutim, dostizanje nekog željenog svojstva obično uključuje i značajno pogoršanje nekog drugog svojstva. Tako se u jednom trenutku, dostigao maksimum u razvoju klasičnih polimernih kompozita sa punilom mikrometarskih dimenzija, koji više nisu mogli zadovoljiti potrebe za nekim novim materijalima gde se traži kombinacija dva ili više odgovarajućih svojstava. Novi pomak u razvoju kompozitnih materijala učinjen je početkom devedesetih godina prošlog veka, sa početkom uvođenja punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu i pojavom nove grupe kompozitnih materijala, polimernih nanokompozita.<sup>106</sup> Polimerni nanokompoziti su materijali u kojima su čestice punila nanometarskih dimenzija (1 do 100 nm) raspršene u polimernoj matrici.<sup>107</sup> Nanočestice, zbog svojih dimenzija, površinskih i strukturnih efekata, poseduju znatno drugačija svojstva od čestica mikrometarskih dimenzija. Zbog jako velikog odnosa površine i zapremine, uvođenjem male količine nanočestica u polimernu matricu, dobijaju se polimerni nanokompoziti sa jedinstvenim mehaničkim, optičkim, električnim, termičkim i/ili magnetnim svojstvima pogodni za različite namene.<sup>108,109,110,111,112</sup> Svojstva polimernih nanokompozita zavise od vrste polimerne matrice, od vrste, veličine, oblika i koncentracije čestica nanopunila i od interakcija između matrice i punila. Kao i kod klasičnih polimernih kompozita, da bi se dobila željena svojstva kompozitnog materijala, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže jakim međučestičnim silama i dobiti homogenu disperziju čestica punila u polimernoj matrici čime se obezbeđuje dovoljno jaka interakcija na graničnoj površini polimer/punilo. Ovaj problem je još više izražen kod nanokompozita zbog malih dimenzija čestica punila i njihove jako velike površine. Da bi se sprečila aglomerizacija

čestica nanopunila i da bi se obezbedila što veća međupovršina polimer/punilo kao i da bi se poboljšale interakcije na granici faza polimer/punilo, vrši se površinska modifikacija čestica nanopunila čime se menja karakter površine punila.<sup>113,114,115,116,117</sup> Adsorpcijom određenih supstanci na površinu nanopunila smanjuje se površinski napon čime se stvara mogućnost da se poveća međupovršina između punila i polimerne matrice.<sup>118,119,120,121</sup> Sem površinske modifikacije čestica nanopunila, za homogenu raspodelu čestica nanopunila u polimernoj matrici jako je bitan i sam način dobijanja polimernog nanokompozita.<sup>122,123,124,125</sup>

### 2.2.1. Dobijanje polimernih nanokompozita

Svojstva polimernih nanokompozita u velikoj meri zavise od prirode i intenziteta interakcija na graničnoj površini polimer/punilo. Intenzitet interakcija će biti veći što je veća granična međupovršina, tako da je jako bitno postići homogenu raspodelu čestica nanopunila u polimernoj matrici, koje zbog svojih malih dimenzija i velike površine imaju težnju da se grupišu i grade aglomerate što može dovesti i do potpunog razdvajanja faza u kompozitnom materijalu. Raspodela čestica punila u polimernoj matrici zavisi od načina dobijanja kompozita. U zavisnosti od toga kakva se veza uspostavlja između polimera i čestica punila, postoji nekoliko načina dobijanja polimernih nanokompozita. Najstariji i najjednostavniji način, kada ne dolazi do stvaranja hemijske veze između polimerne matrice i čestica punila i kada je polimerna matrica neki termoplastični polimer, je umešavanje nanočestica u polimernu matricu. Umešavanje se može vršiti u rastopu ili u rastvoru polimera. Polimerni nanokompoziti poli(propilena) i silicijum-dioksida dobijeni su umešavanjem nemodifikovanih i čestica SiO<sub>2</sub> čija je površina modifikovana silanima u rastopu poli(propilena) u reometru.<sup>126</sup> Nanokompoziti organski modifikovanih čestica gline i poli(metil metakrilata) i poli(stirena) dobijeni su umešavanjem u mikseru na 175 °C.<sup>127</sup> Nanočestice aluminijum oksida inkorporirane su u poli(etilentereftalat)nu matricu umešavanjem u rastopu na 260 °C,<sup>128</sup> a čestice hematita u poli(stiren) umešavanjem u mikseru na 200 °C.<sup>129</sup> Nanokompoziti poli(metil metakrilata) i organski modifikovane gline, hematita i nanočestica TiO<sub>2</sub> dobijeni su umešavanjem u mikseru na 225 °C.<sup>130,131</sup>

Nanokompoziti poli(metil metakrilata) i TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su dobijeni tako što su neorganske čestice dispergovane u rastvoru PMMA u hloroformu uz pomoć ultrazvuka a nakon toga



je otparen hloroform.<sup>132</sup> Otparavanjem vode iz rastvora, koji je dobijen mešanjem rastvora poli(vinil alkohola) i koloidnog rastvora  $\text{TiO}_2$ , dobijen je transparentni film nanokompozita.<sup>133</sup> Otparavanjem tetrahidrofurana iz rastvora u kome su umešani diblok kopolimer poli(stirena) i poli(metil metakrilata), PS-b-PMMA, i čestice  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovane cetil trimetilamonijum hloridom ili 3-(metakriloksi)propil-trimetoksi silanom dobijeni su  $\text{TiO}_2$ /PS-b-PMMA nanokompoziti.<sup>134</sup> Nanočestice  $\text{TiO}_2$ , površinski modifikovane različitim silanima i dodatno stabilisane oleinskom kiselinom, dispergovane su u rastvoru poli(metil metakrilata) u ksilenu ili dihlormetanu, nakon čega je otparavanjem rastvarača dobijen transparentan film  $\text{TiO}_2$ /PMMA nanokompozita.<sup>135</sup> Nanokompoziti poli(stirena) i hematita, čija je površina modifikovana natrijum dodecil sulfatom, dobijeni su otparavanjem ksilena u kome su prethodno dispergovane čestice hematita i rastvoren poli(stiren).<sup>136,137</sup> Nanočestice  $\beta$ -gvožđe oksihidroksida ( $\beta$ -FeOOH) u obliku štapića, površinski modifikovane oleinskom kiselinom, su dispergovane u rastvoru poli(metil metakrilata) u ksilenu, a otparavanjem ksilena dobijeni su  $\beta$ -FeOOH/PMMA nanokompoziti sa različitim udelom punila.<sup>138</sup>

Bez obzira na način umešavanja i da li je ili ne izvršena površinska modifikacija čestica punila, umešavanjem je teško postići homogenu raspodelu čestica punila i sprečiti njihovu aglomerizaciju u polimernoj matrici. Homogeniju raspodelu čestica je moguće postići kod polimernih nanokompozita koji se dobijaju sintezom polimerne matrice u prisustvu čestica punila (*in situ* polimerizacijom) ili *in situ* sintezom čestica punila u već gotovoj polimernoj matrici. Emulzionom polimerizacijom metil metakrilata u prisustvu čestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih različitim titanatima dobijeni su  $\text{TiO}_2$ /PMMA kompoziti.<sup>139,140,141</sup> Erdem i saradnici su inkapsulirali nanočestice  $\text{TiO}_2$  u poli(stiren)ske matricu polimerizacijom stirena u prisustvu  $\text{TiO}_2$  čestica u miniemulziji gde je kao stabilizator korišćen poli(buten-sukcinimid pentaamin).<sup>142,143,144</sup> Nanokompozit  $\text{TiO}_2$ /PMMA dobijen je emulzionom polimerizacijom metil metakrilata u prisustvu  $\text{TiO}_2$  čestica površinski modifikovanih  $[\gamma$ -(metakriloksi)-propil]trimetoksi silanom.<sup>145</sup> Emulzionom polimerizacijom metil metakrilata u prisustvu  $\alpha$ -FeOOH nanočestica čija je površina modifikovana natrijum dodecil sulfatom, koristeći kalijum persulfat kao inicijator dobijeni su  $\alpha$ -FeOOH/PMMA nanokompoziti.<sup>146</sup>  $\text{TiO}_2$ /PS nanokompozit dobijen je polimerizacijom u masi stirena u kome su prethodno dispergovane čestice  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovane  $[\gamma$ -(metakriloksi)-propil]trimetoksi silanom uz AIBN kao inicijator.<sup>147</sup> Nanokompoziti  $\text{TiO}_2$ /PMMA su dobijeni suspenzionom polimerizacijom i polimerizacijom u masi metil metakrilata u kome su prethodno dispergovane čestice  $\text{TiO}_2$

na čiju površinu je prethodno adsorbovana metakrilna kiselina. Za suspenzionu polimerizaciju kao stabilizator je korišćen poli(vinil alkohol) a u slučaju polimerizacije u masi u početnu reakcionu smešu dodata je određena količina PMMA.<sup>67,148</sup> TiO<sub>2</sub> nanočestice dobijene su metodom reverznih micela, gde je kao rastvarač korišćen butil akrilat, a transparentni film TiO<sub>2</sub>/poli(butil akrilat) nanokompozita dobijen je polimerizacijom dela reakcione smeše iniciranom UV zračenjem uz dodatak fotoinicijatora, 2-hidroksi-2-metilpropiofenona.<sup>149</sup>

Polimerni nanokompoziti, osim reakcijama *in situ* polimerizacije, mogu se dobiti i reakcijama *in situ* polikondenzacije u prisustvu nanočestica. Reakcijom polikondenzacije etilen tereftalatata na 285-290 °C, u prisustvu dimerizovanih masnih kiselina i TiO<sub>2</sub> dobijen je nanokompozit TiO<sub>2</sub> i kopolimera poli(etilen tereftalatata) i alifatskih dimerizovanih masnih kiselina.<sup>150</sup> Reakcijom polikondenzacije ε-kaprolaktama i amino heksanske kiseline u prisustvu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica dobijen je nanokompozit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poli(amid-6).<sup>151</sup>

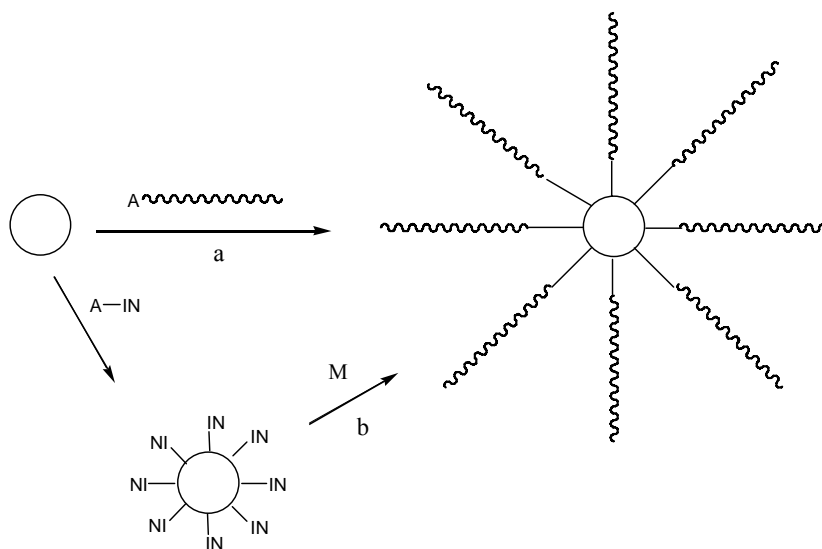
Kao polimerna matrica za dobijanje nanokompozita osim termoplastičnih polimera mogu se koristiti i termoreaktivni polimeri. Čestice TiO<sub>2</sub> su dispergovane u nezasićenoj poliestarskoj smoli uz pomoć ultrazvuka, a reakcije umrežavanja su izvedene uz dodatak soli kobalta kao ubrzivača i metil etil keton peroksida kao inicijatora.<sup>152</sup> Čestice gline, modifikovane alifatskim hiperrazgranatim poliestrima, inkorporirane su u poliuretansku matricu tako što su prvo dispergovane u poliolu u koji je kasnije umešan diizocijanat, a reakcije umrežavanja su izvedene u kalupu na povišenoj temperaturi.<sup>153</sup> Čestice cink oksida dispergovane u tetrahidrofuranu su pomešane sa rastvorom poliuretanskog predpolimera i diamina u tetrahidrofuranu, dobijeni rastvor je podvrgnut dejstvu ultrazvuka, a posle toga je otparen deo rastvarača. Čvrst kompozitni materijal je dobijen tako što je taj koncentrovani rastvor izliven u kalup koji je ostavljen 8 h na 40 °C a posle toga 24 h na 110 °C.<sup>154</sup>

Proces dobijanja polimernih nanokompozita *in situ* sintezom čestica punila u polimernoj matrici ima svojih ograničenja, prvenstveno, zbog razlike u termičkoj stabilnosti ove dve vrste materijala. Većina neorganskih materijala je termički jako stabilna i dobija se na visokim temperaturama dok je većina organskih polimera stabilna samo do oko 250 °C, tako da se za sintezu čestica neorganskog punila u polimernoj matrici ne mogu koristiti klasični visoko temperaturni postupci već neki koji zahtevaju blaže reakcione uslove, kao što je sol-gel postupak. Čestice magnetita su sintetisane u gelu poli(akrilamida) tako što je osušeni gel stavljen da bubri u koncentrovanom rastvoru FeCl<sub>3</sub> i FeSO<sub>4</sub>, a nabubrela

gel je posle tretiran koncentrovanim rastvorom KOH što je dovelo do taloženja čestica magnetita u porama gela.<sup>155</sup> Čestice cink oksida sintetisane su u prisustvu kopolimera etilheksil metakrilata i funkcionalizovanog dimetilaminoetil metakrilata tako što je polimer rastvoren u toluenu a posle su u rastvor dodati vodeni rastvor prekursora, cink acetata, i rastvor natrijum hidroksida potreban za taloženje cink oksida.<sup>156</sup> Čestice silicijum-dioksida sintetisane su u PMMA matrici dodavanjem rastvora prekursora, tetraetoksi silana, u rastvor PMMA funkcionalizovanog trietoksisilan grupama u tetrahidrofuranu.<sup>157</sup> Čestice TiO<sub>2</sub> su sintetisane u PMMA matrici tako što su posle određenog vremena, u toku reakcije polimerizacije metil metakrilata i 3-(tri-metoksisilil)-propil metakrilata inicirane benzoil peroksidom, u reakcionu smešu dodavani rastvori tetra-butoksi-titanata ili tetra-(izo-propoksi)-titanata.<sup>158,159</sup> Hibridne SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> čestice su sintetisane sol-gel postupkom u rastvoru epoksidne smole i tri-etoksi-silil funkcionalizovanog poli(etilen oksida) koristeći tetra-etoksi-silan i tetra-butoksi-titanat kao prekursore i hlorovodoničnu kiselinu kao katalizator.<sup>160</sup>

Najhomogenija raspodela i najbolja disperziona stabilnost čestica punila u polimernoj matrici dobija se kada su linearni polimerni lanci jednim svojim krajem kovalentnim vezama vezani za česticu punila. Za dobijanje ovih hibridnih materijala, kod kojih jezgro čini neorganska čestica a omotač polimerni lanci hemijski vezani za površinu čestice, postoje dva načina. Prvi, „kalemljenje na“, kada se polimer kovalentno veže za površinu čestice tako što odgovarajuća funkcionalna grupa na kraju polimernog lanca reaguje sa odgovarajućom grupom na površini neorganske čestice gradeći kovalentnu vezu. Poli(etilen glikol) monometil etar, modifikovan 3-izocijanatpropiltrioksi silanom, je hemijski vezan za površinu magnetita uz upotrebu dibutylkalajdilaurata kao katalizatora.<sup>161</sup> Funkcionalizacija površine čestice određenim funkcionalnim grupama može se postići i korišćenjem nekog agensa za kuplovanje koji će se hemijski vezati za površinu čestice, a koji poseduje i odgovarajuću reaktivnu grupu za koju će se hemijski vezati funkcionalizovani polimer. Tako je za površinu čestica SiO<sub>2</sub>, za koju je kao agens za kuplovanje prethodno vezan 3-glicidoksi-propiltrimetoksi silan, vezan poli(stiren) sa završnim amino grupama.<sup>162</sup> Na površinu SiO<sub>2</sub> modifikovanu 3-glicidoksi-propiltrimetoksi silanom hemijski je vezan poli(stiren) sa završnim karboksilnim grupama.<sup>163</sup> Takođe, za površinu SiO<sub>2</sub> za koju je prvo hemijski vezan mono sloj poli(glicidil metakrilata) vezani su poli(stiren) i poli(etilen glikol) sa završnim karboksilnim grupama.<sup>164,165</sup> Metodom „kalemljenja na“ može se vezati relativno mala količina polimera na površinu čestice, čime se postiže mala gustina grananja i mala

debljina polimernog omotača oko čestice, jer polimerni lanci moraju da difunduju kroz već postojeći polimerni sloj na površini čestice da bi došli do reaktivnih mesta na površini a ta barijera je sve veća kako se povećava broj već vezanih lanaca. Da bi se taj problem prevazišao i da bi se postigla veća gustina grananja i dobio deblji sloj kovalentno vezanih polimera koristi se metod „kalemljenje od“. Ovom metodom kovalentno vezani polimerni lanci na površini čestica dobijaju se *in situ* polimerizacijom monomera koja je inicirana prethodno imobilisanim inicijatorom na površini čestica. U zavisnosti od vrste imobilisanog inicijatora, reakcije polimerizacije mogu biti katjonske,<sup>166</sup> anjonske<sup>167</sup> ili se mogu odvijati po mehanizmu slobodnih radikala, a pod određenim uslovima moguće je kontrolisati i dužinu nastalih polimernih lanaca. Poli(metil metakrilat) i poli(stiren) su zakačeni za površinu TiO<sub>2</sub> polimerizacijom stirena i metil metakrilata iniciranom hidroperoksidnim makroinicijatorom adsorbovanim na površinu TiO<sub>2</sub>.<sup>101</sup> Određeni broj azo grupa vezan za površinu TiO<sub>2</sub> modifikovanu poli(metilsiloksanom) poslužio je kao inicijator za polimerizaciju „od površine“ različitih vinilnih monomera.<sup>168</sup> Polimerizacija metil metakrilata preko slobodnih radikala inicirana je azo grupama vezanim za površinu čestica gline.<sup>169</sup> Poli(stiren) hemijski vezan za površinu TiO<sub>2</sub> čestica dobijen je polimerizacijom stirena iniciranom 4,4'-azobis-4-cijanopentanskom kiselinom hemijski vezanom za površinu TiO<sub>2</sub> čestica.<sup>170</sup>



Slika 1.5. Dobijanje hemijski vezanih polimera za površinu neorganske čestice metodom „kalemljenja na“ (a) i „kalemljenja od“ (b)

Dužinu i raspodelu dužina nastalih polimernih lanaca nije moguće kontrolisati ako se za polimerizaciju monomera od površine čestica kao inicijatori koriste azo jedinjenja. To je moguće postići ako se za površinu vežu jedinjenja koja će inicirati živu/kontrolisanu radikalsku polimerizaciju monomera. Fotopolimerizacijom različitih monomera iniciranom ditiokarbamatima, iniferterima, vezanim za površinu SiO<sub>2</sub> čestica, mogu se dobiti hemijski vezani polimerni lanci na površini SiO<sub>2</sub> čestica.<sup>171,172</sup> Živom radikalskom polimerizacijom stirena, iniciranom nitroksidima vezanim za površinu magnetita i TiO<sub>2</sub>, mogu se dobiti hemijski vezani poli(stirenski) lanci određene dužine.<sup>104,173</sup> RAFT (od Eng. reversible addition fragmentation chain transfer) polimerizacijom stirena, iniciranom različitim RAFT agensima vezanim za površinu SiO<sub>2</sub> čestica, dobijaju se hemijski vezani poli(stirenski) lanci sa uskom raspodelom molarnih masa.<sup>105,174</sup> Polimerni lanci određene dužine i uske raspodele molarnih masa hemijski su vezani za površinu čestica SiO<sub>2</sub> i magnetita ATR (od Eng. atom transfer radical) polimerizacijom monomera pomoću hemijski vezanih inicijatora za površinu oksida.<sup>175,176,177</sup>

### 2.2.2. Svojstva polimernih nanokompozita

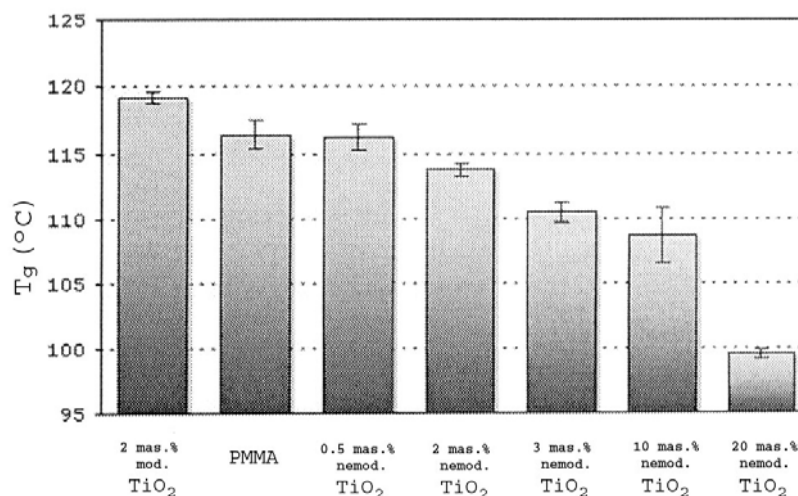
Mikrometerske čestice punila u klasičnim polimernim kompozitima dovode, pre svega, do poboljšanja mehaničkih svojstava polimerne matrice koje se ogledaju u povećanju modula elastičnosti i zatezne čvrstoće. Kod polimernih nanokompozita, uvođenje čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu, osim što dovodi do poboljšanja mehaničkih svojstava, dovodi i do poboljšanja optičkih svojstava, bolje termičke stabilnosti, bolje otpornosti na gorenje, smanjenje propustljivosti za gasove, povećanje električne provodljivosti, itd. Uvođenjem i vrlo male količine ugljeničnih nanocevi, koje poseduju odlična fizička i mehanička svojstva, u polimernu matricu mogu se u velikoj meri promeniti njena mehanička, električna i termička svojstva.<sup>106,178</sup> Nanokompozit poli(vinil alkohola) i gline ima četiri puta veću zateznu čvrstoću i za red veličine veći modul elastičnosti a da pri tome propušta 80-90 % upadne svetlosti što je za samo 5-10 % manje nego u slučaju čistog poli(vinil alkohola).<sup>179</sup> Inkorporirane nanočestice SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> u epoksidnu matricu ne menjaju njena optička svojstva a dobijeni materijal ima veći modul savijanja i tri puta veću udarnu žilavost od čiste polimerne matrice.<sup>160</sup> Nanokompozit TiO<sub>2</sub> i kopolimera poli(etilen tereftalata) i alifatskih dimerizovanih masnih kiselina, namenjen za biomedicinsku upotrebu, ima dva puta veću zateznu čvrstoću i tri

puta veće izduženje pri kidanju od čistog kopolimera.<sup>150</sup> Uvođenjem nanočestica SiO<sub>2</sub> u PMMA matricu dobija se transparentan kompozitni materijal koji poseduje veći modul elastičnosti, veću tvrdoću i bolju termičku stabilnost od čistog PMMA.<sup>157</sup> Inkorporacija nanočestica SiO<sub>2</sub> u poli(propilensku) matricu dovodi do povećanja modula istezanja i modula savijanja kao i udarne žilavosti.<sup>126</sup> Uvođenje nanočestica hematita u poli(stiren) dovodi do povećanja modula elastičnosti, veće relaksacije napona i do smanjenja viskoznosti.<sup>137</sup>

Fizička i mehanička svojstva semikristaliničnih polimera zavise u velikoj meri od stepena kristaliničnosti i od strukture i morfologije kristalne faze. Uvođenje neorganskih čestica punila nanometarskih dimenzija u semikristaliničnu polimernu matricu utiče, u velikoj meri, na sam proces kristalizacije i na morfologiju nastalih kristala. Za male udele punila, površina neorganske čestice u polimernoj matrici može poslužiti kao nukleus za heterogenu kristalizaciju polimernih lanaca što dovodi do povećanja brzine kristalizacije. Za veće udele punila difuzija polimernih lanaca do mesta rasta kristalita je otežana što za posledicu ima smanjenje brzine kristalizacije. Čestice gline nanometarskih dimenzija u poli( $\epsilon$ -kaprolaktonskoj) matrici reaguju kao nukleusi kristalizacije i povećavaju brzinu kristalizacije, ali u isto vreme, dovode i do smanjenja stepena kristaliničnosti. Sa povećanjem udela gline u kompozitu smanjuje se njegoa temperatura topljenja što ukazuje da prisutne čestice gline smanjuju pokretljivost polimernih lanaca čime se sprečava rast pravilnih lamelarnih kristala u toku kristalizacije.<sup>180</sup> Uvođenje višeslojnih ugljeničnih nanocevi u Najlon 66 prvo dovodi do povećanja brzine kristalizacije Najlona 66, a potom do smanjenja sa porastom udela punila. Na osnovu difrakcije X zraka i DSC analize došlo se do zaključka da se sa povećanjem udela punila narušavaju dimenzije i morfologija nastale kristalne faze.<sup>181</sup> Do sličnih zaključaka se došlo u ispitivanju uticaja čestica gline na brzinu kristalizacije poli(etilen oksida), ali u ovom slučaju udeo punila nema uticaja na stepen kristaliničnosti i stukturu i morfologiju nastalih kristalita.<sup>182</sup> U slučaju nanokompozita poli(laktida) i organski modifikovane gline ukupna brzina kristalizacije polimera je veća u nanokompozitu nego u čistom poli(laktidu), jer čestice gline predstavljaju dodatne nukleuse za kristalizaciju poli(laktida). Tu nastaje veći broj sferulita manjeg prečnika nego pri kristalizaciji samog poli(laktida), ali čestice gline nemaju uticaja na linearnu brzinu rasta samih sferulita.<sup>183</sup>

Drugi „nano-efekat“, zabeležen u literaturi, je promena temperature ostakljivanja ( $T_g$ ) polimerne matrice sa dodatkom nanometarskih čestica punila. Rezultati ispitivanja prikazani u literaturi pokazuju da može doći i do povišenja i do sniženja  $T_g$  u zavisnosti

od interakcija između polimerne matrice i čestica punila.<sup>107</sup> Poznato je da  $T_g$  tankog polimernog filma (<100 nm) zavisi od debljine filma i od interakcija sa supstratom i da se razlikuje od  $T_g$  polimera u masi.<sup>184</sup> Ispitujući  $T_g$  tankih filmova (18-80 nm) PS i PMMA na silikonskom nosaču, Nealey i saradnici su pokazali da  $T_g$  filma zavisi od površinskog napona na granici faza nosač/polimer ( $\gamma_{SL}$ ) i da za velike vrednosti  $\gamma_{SL}$   $T_g$  filma je veće od  $T_g$  polimera u masi, a za manje je niže. Takođe, ta razlika u  $T_g$  se povećava sa smanjenjem debljine filma i za određenu debljinu filma ona pokazuje linearnu zavisnost od  $\gamma_{SL}$ .<sup>185</sup> Ash i saradnici su ispitivali  $T_g$  nanokompozita PMMA i površinski nemodifikovanih čestica  $Al_2O_3$  i PMMA i čestica  $Al_2O_3$  površinski modifikovanih glicidoksi-propiltrimetoksisilanom.  $T_g$  nanokompozita sa površinski modifikovanim česticama  $Al_2O_3$  je isto kao i  $T_g$  PMMA matrice i za udele punila od 10 %, dok u slučaju nemodifikovanih čestica punila  $T_g$  nanokompozita sa do 0,5 % punila je nepromenjena a sa daljim povećanjem udela punila  $T_g$  kompozita opada. Na osnovu dobijenih rezultata autori su pretpostavili da  $T_g$  kompozita opada zbog slabih interakcija između čestica punila i matrice i zbog smanjenja debljine polimernog sloja između čestica punila sa povećanjem udela punila u nanokompozitu. Na ovaj način nisu mogli objasniti zašto  $T_g$  nanokompozita ostaje nepromenjena sa povećanjem udela punila od 1 do 10 %, pa su došli do zaključka da se polimerni film između čestica punila u polimernim nanokompozitima ne može posmatrati kao jednodimenzioni, uzimajući u obzir samo njegovu debljinu, već se on zbog međusobne povezanosti polimernih slojeva oko čestica punila mora posmatrati kao trodimenzioni, a to uvođenje još dve dimenzije menja dinamiku polimera i omogućuje više stepena slobode za relaksaciju polimernih lanaca.<sup>186</sup> Hamming i saradnici su ispitivali uticaj površinske modifikacije nanočestica  $TiO_2$  na  $T_g$  nanokompozita PMMA/ $TiO_2$ . U slučaju modifikovanih čestica  $TiO_2$   $T_g$  nanokompozita je bila veća nego čistog PMMA zbog privlačnih interakcija između čestica punila i PMMA matrice. U slučaju nanokompozita sa nemodifikovanim česticama  $TiO_2$  dolazi do sniženja  $T_g$  kompozita, zbog odbojnih interakcija između čestica punila i matrice. Sa povećanjem udela nemodifikovanih čestica u kompozitu  $T_g$  kompozita se snižava, što ukazuje da je sa povećanjem udela punila u matrici povećana i međupovršina matrica/punilo. Na osnovu dobijenih rezultata autori su zaključili da u zavisnosti od vrste interakcija polimerna matrica/punilo zavisi da li će  $T_g$  datog nanokompozita biti više ili niže od  $T_g$  čistog polimera, a u zavisnosti od kvaliteta raspodele čestica punila u matrici zavisi kolika će biti međupovršina matrica/punilo što će odrediti koliko će biti to odstupanje  $T_g$  nanokompozita od  $T_g$  čistog polimera.<sup>114</sup>



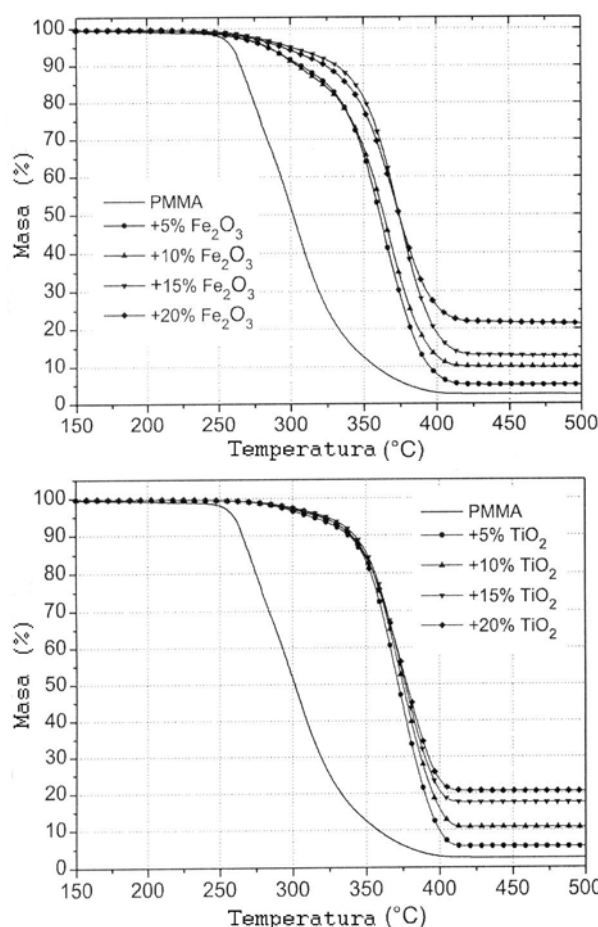
Slika 1.6.  $T_g$  kompozitnih uzoraka PMMA/ $TiO_2$  određene na osnovu DSC merenja<sup>114</sup>

Rittigstein i Torkelson su ispitivali  $T_g$  nanokompozita PS, PMMA i poli(2-vinil piridina), P2VP, sa česticama  $SiO_2$  ili  $Al_2O_3$ .<sup>187</sup> Nanokompoziti alumine sa P2VP imaju višu  $T_g$  od čistog P2VP, u slučaju nanokompozita PMMA  $T_g$  je niža, a kod nanokompozita PS  $T_g$  je nepromenjena u odnosu na  $T_g$  matrice. Dobijeni rezultati su, po analogiji sa tankim polimernim filmom, objašnjeni time što P2VP kvasi površinu čestica punila i tu su prisutne privlačne sile, PMMA ne kvasi površinu čestica, dok PS kvasi površinu čestica punila ali nema privlačnih interakcija između PS i čestica punila. Kvalitet kvašenja površine može se kontrolisati izborom rastvarača, tako da nanokompozit PMMA/ $SiO_2$  ima  $T_g$  za 5 °C višu ili za 17 °C nižu u odnosu na  $T_g$  čistog PMMA u zavisnosti da li je nanokompozitni film dobijen koristeći metil etil keton ili sirćetnu kiselinu kao rastvarač. Kim i saradnici su dali termodinamički model baziran na modelu konfiguracione entropije i Flory-Hugginsove teorije na osnovu koga se može predvideti  $T_g$  polimernog kompozita i koji se dobro slaže sa dobijenim eksperimentalnim podacima.<sup>188</sup> Ovaj model pokazuje da dominantan uticaj na vrednost  $T_g$  polimernih nanokompozita ima specifična entropija interakcija između polimera i nanočestica punila koja je kvantifikovana fizičkim parametrom  $\gamma_{spe}$ .  $T_g$  nanokompozita raste sa povećanjem vrednosti  $\gamma_{spe}$ , a vrednost  $\gamma_{spe}=0$  ukazuje da nema specifičnih interakcija polimer/punilo.

Uvođenjem čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu mogu se u velikoj meri poboljšati njena termička stabilnost i otpornost na gorenje.<sup>189</sup> Dodatkom



nanočestica  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u PMMA matricu se u velikoj meri poboljšava njena termooksidativna stabilnost. U isto vreme se sa povećanjem udela punila u PMMA matrici povećava i  $T_g$  kompozita i njihova otpornost na gorenje koja se ogleda u povećanju kiseoničnog indeksa. Imajući ovo u vidu, Leroy i saradnici su došli do zaključka da dodatkom oksidnih čestica dolazi do smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca što doprinosi boljoj termičkoj stabilnosti i većoj otpornosti na gorenje dobijenih kompozita.<sup>132</sup>



Slika 1.7. TG krive čistog PMMA, PMMA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i PMMA/ $\text{TiO}_2$  kompozitnih uzoraka dobijene u vazduhu<sup>132</sup>

Kod nanokompozita PMMA i čestica  $\beta\text{-FeOOH}$  u obliku štapića, sa različitim odnosom prečnika i dužine, takođe je primećeno da dolazi do povećanja  $T_g$  kompozita i da oni poseduju bolju termičku stabilnost u odnosu na čist PMMA, a kao razlog za takvo ponašanje opet je uzeta smanjena pokretljivost polimernih lanaca u kompozitnim

uzorcima.<sup>138</sup> Do sličnih rezultata, povećanja termičke stabilnosti i  $T_g$ , dolazi i kod PMMA hemijski vezanog za površinu  $TiO_2$ <sup>145</sup> i  $SiO_2$ .<sup>100</sup> Popović i Katsikas su ispitivale uticaj čestica silicijum-karbida na termička svojstva PMMA i kinetiku termičke degradacije. Termička stabilnost kompozitnih uzoraka raste sa smanjenjem veličine čestica i sa povećanjem udela punila. Vrednosti energije aktivacije termičke degradacije,  $E_a$ , određene Flynn-Wall metodom, rastu sa povećanjem veličine čestica SiC, što ukazuje na kvalitet raspodele čestica punila u matrici. U slučaju najsitnijih čestica SiC ( $d=20$  nm),  $E_a$  je veća od  $E_a$  čistog PMMA za manje udele punila ali se sa povećanjem udela ona smanjuje, zbog nemogućnosti potpune deaglomerizacije čestica punila. Upotrebom ultrazvuka pri pripremi kompozitnih uzoraka postiže se bolja deaglomerizacija čestica, što doprinosi boljoj interakciji polimer-punilo i dovodi do bolje termičke stabilnosti kompozita i većih vrednosti  $E_a$  i za veće udele punila.<sup>190</sup> Nedeljković i saradnici su ispitivali uticaj čestica hematita na termička svojstva kompozita poli(stirena) i hematita.<sup>42,</sup><sup>129</sup> Uvođenje mikronskih čestica hematita u PS matricu dovodi do povišenja  $T_g$  i poboljšanja termičke stabilnosti, zbog smanjene pokretljivosti segmenata polimernih lanaca adsorbovanih na površinu čestica punila. Uvođenjem čestica hematita nanometarskih dimenzija taj efekat postaje mnogo izraženiji, zbog veće površine čestica punila. Nanokompoziti PMMA i PS sa glinom pokazuju bolju termičku stabilnost i otpornost na gorenje.<sup>191</sup> Termička degradacija ovih kompozita rezultira u migraciji čestica gline na površinu čime se stvara barijera za prolaz produkata degradacije i koja sprečava prolaz toplote ka polimeru ispod nje.<sup>127</sup> Vyazovkin i saradnici su, ispitujući kinetiku termičke i termooksidativne degradacije nanokompozita PS i gline, došli do zaključka da je povećana termička stabilnost kompozita povezana sa porastom energije aktivacije degradacije, da dolazi do promene ukupne toplote degradacije što ukazuje na promenu sastava proizvoda degradacije, a možda i do nastajanja nekih novih kojih nema prilikom degradacije čistog PS.<sup>192</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. KORIŠĆENE HEMIKALIJE

Za površinsku modifikaciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  korišćeni su oktil galat (OG), lauril galat (LG) i palmitat askorbinske kiseline (6-PAA) proizvođača Aldrich. Za sintezu decil galata (DG) i cetil galata (CG) korišćeni su galna kiselina (GA) proizvođača Aldrich, decil alkohol (DecOH) i cetil alkohol (CetOH) proizvođača Fluka. Za sintezu polimerne matrice korišćeni su metil metakrilat (Fluka) i stiren (Fluka), a kao inicijator korišćen je 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) proizvođača Fluka. Korišćen je poli(metil metakrilat), PMMA, Diakon CMG 314V proizvođača Lucite International. Kao stabilizator pri polimerizaciji metil metakrilata u suspenziji korišćen je poli(vinl alkohol), PVA, Mowial n 70-88 (Hoechst). Svi rastvarači korišćeni su bez dodatnog prečišćavanja.

#### 3.2. SINTEZA KOLOIDA

Sva tri koloida, dva gvožđe-oksida,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , i jedan titan-dioksida,  $\text{TiO}_2$ , korišćeni kao punioci za dobijanje polimernih kompozita, sintetisani su u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku "Gama" Instituta za nuklearne nauke "Vinča".

Koloid koji sadrži sferne čestice  $\text{TiO}_2$ , u kristalnom obliku anatasa, srednjeg prečnika 45 Å dobijen je kontrolisanom hidrolizom  $\text{TiCl}_4$ . Način sinteze ovog koloida detaljno je opisan u literaturi.<sup>21,193</sup> Koncentracija koloida je određena na osnovu koncentracije peroksidnog kompleksa dobijenog rastvaranjem koloida u koncentrovanoj  $\text{HClO}_4$ .<sup>194</sup>

Koloidi  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  su dobijeni forsiranom hidrolizom, na sličan način, opisan u literaturi.<sup>38</sup>

Štapićaste nanočestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ ) su dobijene tako što je 100 ml 5,4 M NaOH dodato u 100 ml 2 M  $\text{FeCl}_3$ . Dobijeni rastvor je mešan 15 min na sobnoj temperaturi, a posle toga zagrejan i držan 8 dana na 100 °C. Nanočestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  su izdvojene centrifugiranjem, isprane vodom nekoliko puta i sušene u vakuum sušnici do konstantne mase.

Kao i u prethodnom slučaju, submikronske čestice  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku kocki ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C) dobijene su forsiranom hidrolizom FeCl<sub>3</sub> na 100 °C, ali je u ovom slučaju polazni rastvor dobijen tako što je 54 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O rastvoreno u 100 ml vode i pomešano sa 100 ml 5,4 M NaOH.

### 3.3. SINTEZA DECIL I CETIL GALATA

Decil i cetil galat nisu komercijalni proizvodi i sintetisani su na sličan način kao što je u literaturi opisana sinteza oktil i lauril galata.<sup>195</sup> Reakcija esterifikacije galne kiseline decil i cetil alkoholom je izvedena na potpuno isti način tako da je način sinteze detaljno opisan na primeru sinteze cetil galata. U balon od 250 ml opremljen mehaničkom mešalicom, uvodnikom za azot, kontaktnim termometrom i hladnjakom za vakuum destilaciju usuto je 70,24 g (0,2897 mol) cetil alkohola koji je zagrejan na 60 °C. U balon je zatim dodato 10,24 g (0,0602 mol) galne kiseline i 0,5 ml sumporne kiseline. Smeša je uz mešanje zagrejana do temperature 160 °C u inertnoj atmosferi azota. Reakcija je izvođena 5 h, a tok reakcije je praćen na osnovu izdvojene vode. Posle 5 h, isključen je azot, a reakcija je nastavljena pod sniženim pritiskom (0,4 bar) još 1 h. Posle toga isključeno je grejanje i smeša je polako uz mešanje ohlađena do temperature od 55 °C. U drugi balon od 500 ml opremljen mehaničkom mešalicom i povratnim hladnjakom usuto je 250 ml petrol etra koji je zagrejan do 55 °C. Kada se reakciona smeša u balonu ohladila do 55 °C sadržaj balona je polako uz mešanje dodat u petrol etar, posle toga je smeša u balonu zagrejana do 60 °C i ostavljena da se polako hladi do sobne temperature. Nakon toga, smeša je procedena kroz guč, talog ispran petrol etrom, a zatim vodom. Tako dobijeni talog je prebačen u balon i zaostali alkohol je izdvojen destilacijom sa vodenom parom. Posle destilacije vodenom parom, dobijeni proizvod, cetil galat, je prekrystalisan dva puta iz smeše petrol etar-benzen (50:50 vol.) i sušen u vakuum sušnici na 50-60 °C do konstantne mase.

### **3.4. KARAKTERIZACIJA SINTETISANIH ESTARA GALNE**

#### **KISELINE**

Sastav i struktura sintetisanih estara galne kiseline, DG i CG, određeni su uz pomoć FTIR,  $^{13}\text{C}$  NMR i  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije. FTIR spektri dobijenih jedinjenja, presovanih u KBr pločicu, snimljeni su na FTIR spektrometru BOMEM MB-102.  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri sintetisanih uzoraka rađeni su u deuterisanom dimetilsulfoksidu (DMSO-d<sub>6</sub>) na instrumentu VARIAN-GEMINI 200, a kao referentni standard korišćen je tetrametilsilan (TMS).

### **3.5. POVRŠINSKA MODIFIKACIJA $\text{TiO}_2$ ČESTICA**

Modifikacija površine koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$ , tj. njena hidrofobizacija, izvedena je uz pomoć palmitata askorbinske kiseline (6-PAA) i četiri različita estra galne kiseline: oktil galata (OG), decil galata (DG), lauril galata (LG) i cetil galata (CG). U svih pet slučajeva postupak modifikacije je bio izveden na isti način i ovde će biti prikazan na primeru dobijanja površinski modifikovanih čestica  $\text{TiO}_2$  sa palmitatom askorbinske kiseline ( $\text{TiO}_2$ -PAA). U smeši 7,5 ml hloroforma i 2,5 ml metanola rastvoreno je 0,1136 g 6-PAA i pomešano u levku za odvajanje sa 10 ml koloidnog rastvora  $\text{TiO}_2$ . Posle energičnog mućkanja u levku je izdvojen donji hloroformski sloj tamno crvene boje koji sadrži čestice  $\text{TiO}_2$ -PAA. On je odvojen od gornjeg vodenog sloja i polako uz mešanje magnetnom mešalicom je ukapan u sto puta veću količinu metanola. Čestice  $\text{TiO}_2$ -PAA su izdvojene u obliku taloga koji je posle rastvaran u toluenu, metil metakrilatu ili stirenu. Tako dobijeni koloidni rastvor je produvavan azotom da bi se uklonio zaostali metanol.

### **3.6. KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH**

#### **ČESTICA $\text{TiO}_2$**

Apsorpcioni spektri nemodifikovanog i površinski modifikovanog  $\text{TiO}_2$  koloida snimljeni su na instrumentu Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer model Lambda-5.

FTIR spektri osušenih uzoraka površinski modifikovanih i nemodifikovanih čestica  $\text{TiO}_2$ , presovani u KBr pločicu, snimljeni su na FTIR spektrometru BOMEM MB-102.

### 3.7. KARAKTERIZACIJA $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ČESTICA

Kristalna struktura čvrste faze sintetisanih  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koloida određena je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka, a merenja su izvršena na instrumentu Philips PW 1710.

Veličina i oblik sintetisanih čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  određeni su uz pomoć transmisiona elektronske mikroskopije, a snimci su urađeni na transmisionom elektronskom mikroskopu PHILIPS EM-400.

### 3.8. DOBIJANJE POLIMERNIH NANOKOMPOZITA

Polimerni nanokompoziti u ovom radu su dobijeni *in situ* polimerizacijom metil metakrilata (MMA) ili stirena (St) u prisustvu čestica punila.

Nanokompoziti poli(metil metakrilata) i čestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih sa 6-PAA sintetisani su polimerizacijom u rastvoru (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-R), u masi (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-M) i u suspenziji (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-S). Nanokompoziti poli(metil metakrilata) i čestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih sa OG (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -OG), sa DG (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -DG), sa LG (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -LG) i sa CG (PMMA/ $\text{TiO}_2$ -CG) dobijeni su polimerizacijom u rastvoru.

Kompoziti poli(metil metakrilata) i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica u obliku štapića (PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -R) i poli(metil metakrilata) i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica u obliku kocki (PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -C) dobijeni su polimerizacijom u masi MMA u kome su prethodno dispergovane čestice punila.

Nanokompoziti poli(stirena) i čestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih sa 6-PAA (PS/ $\text{TiO}_2$ -PAA), sa OG (PS/ $\text{TiO}_2$ -OG), sa DG (PS/ $\text{TiO}_2$ -DG), sa LG (PS/ $\text{TiO}_2$ -LG), i sa CG (PS/ $\text{TiO}_2$ -CG) su dobijeni polimerizacijom u masi stirena u kome su prethodno dispergovane odgovarajuće čestice.

### 3.8.1. Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub> polimerizacijom MMA u rastvoru

Nanokompoziti PMMA/TiO<sub>2</sub> dobijeni su polimerizacijom MMA u toluenu u kome je prethodno dispergovana jedna od pet vrsta površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-PAA, TiO<sub>2</sub>-OG, TiO<sub>2</sub>-DG, TiO<sub>2</sub>-LG ili TiO<sub>2</sub>-CG). Početna koncentracija MMA je bila 2 mol/dm<sup>3</sup>, a početna koncentracija inicijatora, AIBN, je iznosila 0,02 mol/dm<sup>3</sup>. Polimerizacija je izvedena u staklenim ampulama, tako što je sadržaj ampula prvo produvavan azotom u trajanju od 30 minuta a zatim su ampule zatopljene na plamenu i potopljene u vodeno kupatilo prethodno zagrejano na 60 °C. Svi uzorci su polimerizovani u trajanju od 6,5 h, pretaloženi u metanolu, izdvojeni ceđenjem na Bihnerovom levku i sušeni u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-R).

### 3.8.2. Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub> polimerizacijom MMA u masi

Uzorci PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M su dobijeni tako što je u 7,5 g MMA, u kome je prethodno dispergovana određena količina TiO<sub>2</sub>-PAA čestica, dodato 1,5 g PMMA (Diakon CMG 314V) i dobijena smeša je mešana magnetnom mešalicom tokom noći na sobnoj temperaturi. Novonastala disperzija je zagrejana do 50 °C i u nju je dodato 1,35·10<sup>-2</sup> g AIBN rastvorenog u 0,8 g MMA. Disperzija je mešana još 20 minuta na 50 °C a zatim je ulivena u stakleni kalup, sačinjen od dve staklene ploče razdvojene teflonskom trakom debljine 1 mm. Reakcija polimerizacije izvođena je 4 h na temperaturi od 60 °C a potom još 1 h na temperaturi od 120 °C.

Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-M).

### 3.8.3. Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub> polimerizacijom MMA u suspenziji

U balon od 250 ml opremljen mehaničkom mešalicom, uvodnikom za azot i povratnim hladnjakom usuto je 65 ml 0,2 % vodenog rastvora poli(vinil alkohola) i 0,325 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vodeni rastvor je grejan uz mešanje u inertoj atmosferi azota do 80 °C, a zatim mu je dodato 18,30 g MMA u kome su prethodno dispergovane čestice TiO<sub>2</sub>-PAA i rastvoreno 0,091 g AIBNa. Reakcija polimerizacije MMA je izvođena na 80 °C, pri brzini mešanja od 300 obr/min tokom 3 h. Polimerni kompozit je dobijen u obliku finih perli koje su izdvojene ceđenjem na Bihnerovom levku, a zatim su ispirane toplom vodom da bi se uklonio PVA sa njihove površine i sušene u sušnici sa ventilatorom na temperaturi od 60 °C. Na potpuno isti način i pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-S).

### 3.8.4. Dobijanje kompozita PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polimerizacijom MMA u masi

Uzorci PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C su dobijeni tako što je određena količina  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R ili  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica dispergovana u 7,5 g MMA uz pomoć dejstva ultrazvuka (15 minuta). U disperziju je zatim dodato 1,5 g PMMA (Diakon CMG 314V) i dobijena smeša je mešana magnetnom mešalicom tokom noći na sobnoj temperaturi. Novonastala disperzija je zagrejana do 50 °C i u nju je dodato 1,35·10<sup>-2</sup> g AIBN rastvorenog u 0,8 g MMA. Disperzija je mešana još 20 minuta na 50 °C a zatim je ulivena u stakleni kalup, sačinjen od dve staklene ploče razdvojene teflonskom trakom debljine 1 mm. Reakcija polimerizacije izvođena je tokom 4 h na temperaturi od 60 °C a potom još 1 h na temperaturi od 120 °C.

### 3.8.5. Dobijanje nanokompozita PS/TiO<sub>2</sub> polimerizacijom St u masi

Nanokompoziti PS/TiO<sub>2</sub> dobijeni su polimerizacijom u masi St u kome je prethodno dispergovana jedna od pet vrsta površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-PAA, TiO<sub>2</sub>-



OG, TiO<sub>2</sub>-DG, TiO<sub>2</sub>-LG ili TiO<sub>2</sub>-CG). Kao inicijator polimerizacije preko slobodnih radikala korišćen je AIBN i njegova početna koncentracija je iznosila 0,025 mol/dm<sup>3</sup>. Polimerizacija je izvedena u zatopljenim ampulama na temperaturi od 60 °C tokom 5 h. Pre zatapanja sadržaj ampula je prodivavan azotom u trajanju od 30 minuta. Sintetisani uzorci su izdvojeni ceđenjem na Bihnerovom levku i sušeni u vakuum sušnici na temperaturi od 40 °C do konstantne mase. Uzorak PS je sintetisan pod istim eksperimentalnim uslovima.

### 3.9. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA

Refleksioni spektri kompozita su urađeni na Perkin-Elmer Lambda 35 UV/Vis spektrofotometru. Apsorpcioni spektri tankih filmova kompozita snimljeni su na instrumentu Perkin-Elmer UV-VIS Spectrophotometer model Lambda-5.

TEM mikrografi kompozitnih uzoraka snimljeni su na JEOL-1200EX transmisionom elektronskom mikroskopu.

<sup>1</sup>H NMR spektri ispitivanih uzoraka su rađeni u deuterisanom hloroformu na instrumentima VARIAN-GEMINI 200 i Bruker DRX 500, a kao referentni standard korišćen je tetrametilsilan (TMS).

Molarne mase sintetisanih uzoraka PMMA i PS određene su na osnovu gel propusne hromatografije (GPC) i merenjem viskoznosti razblaženih rastvora. PMMA je ekstrahovan iz nanokompozita acetonom, a PS tetrahidrofuranom (THF).

GPC merenja su rađena na dva različita instrumenta:

- Spectra Physics AS 1000 LC, sa detektorima diferencijalnim refraktometrom (Shodex RI-71) i viskozimetrom (Viscotek H-502), koristeći univerzalnu kalibracionu krivu, kao rastvarač korišćen je THF, a za kalibraciju kolona (PLGel 5m mixed-C, Polymer Laboratories) korišćeni su poli(stirenski) standardni uzorci (Polymer Laboratories),
- Spectra Physics, opremljenim sa dve kolone (MZGPC) poroznosti 1000 Å, a kao detektor korišćen je Spectra Physics diferencijalni refraktometar, kao rastvarač korišćen je THF sa protokom od 1 ml min<sup>-1</sup>. Kalibracija je izvršena sa standardnim poli(stirenskim) uzorcima (Polymer Standards Service), a za izračunavanje molarnih masa i raspodele molarnih masa korišćen je Chrom Gate 3.1.4. (Knauer) softver.

Granični viskozitetni broj,  $[\eta]$ , uzoraka PMMA određen je u hloroformu na 25 °C. Srednja viskozimetrijska vrednost molarne mase ( $M_\eta$ ) izračunata je iz jednačine Khun-Mark-Houwink za vrednosti konstanti  $K=5,81 \cdot 10^{-3}$  i  $a=0,79$ .<sup>196</sup>  $[\eta]$  uzoraka PS određen je u toluenu na 25 °C,  $M_\eta$  je izračunata na osnovu jednačine Khun-Mark-Houwink za vrednosti konstanti  $K=8,8 \cdot 10^{-3}$  i  $a=0,75$ .<sup>197</sup>

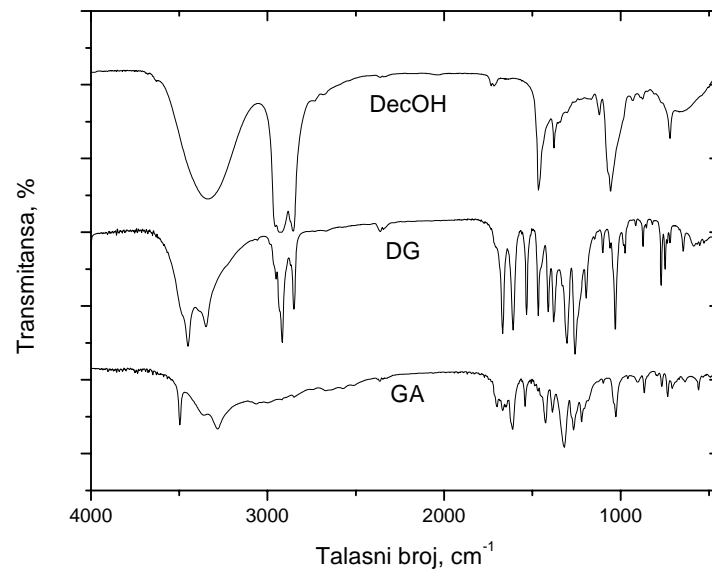
Termička stabilnost ispitivanih uzoraka određena je na osnovu termogravimetrijske analize (TGA) koja je urađena na instrumentima Perkin Elmer TGS-2 i Setaram Setsys Evolution-1750. Merenja su rađena u struji azota i vazduha, a u oba slučaja protok gasa je bio 25 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Brzina grejanja je bila 10 °C min<sup>-1</sup>.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je urađena na instrumentu Perkin Elmer DSC-2 u inertnoj atmosferi azota i sa brzinom grejanja i hlađenja od 20 °C min<sup>-1</sup>.

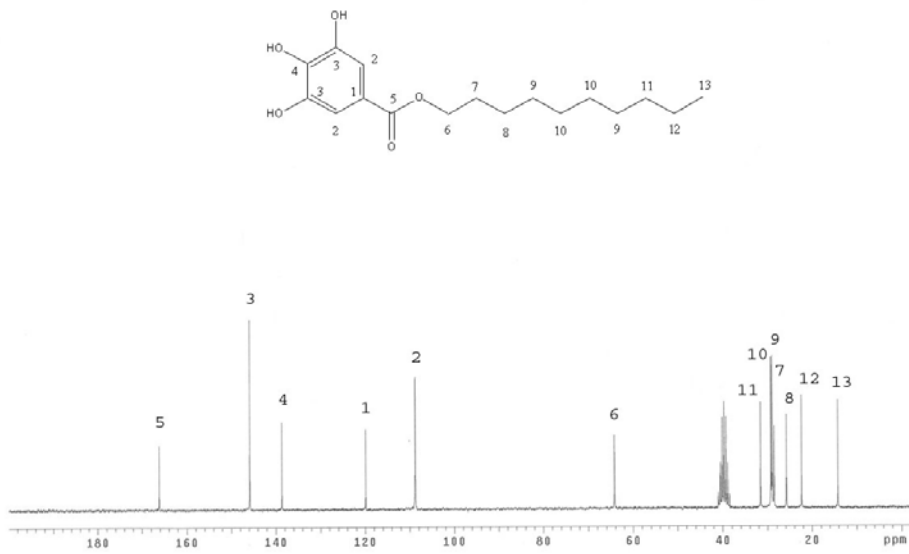
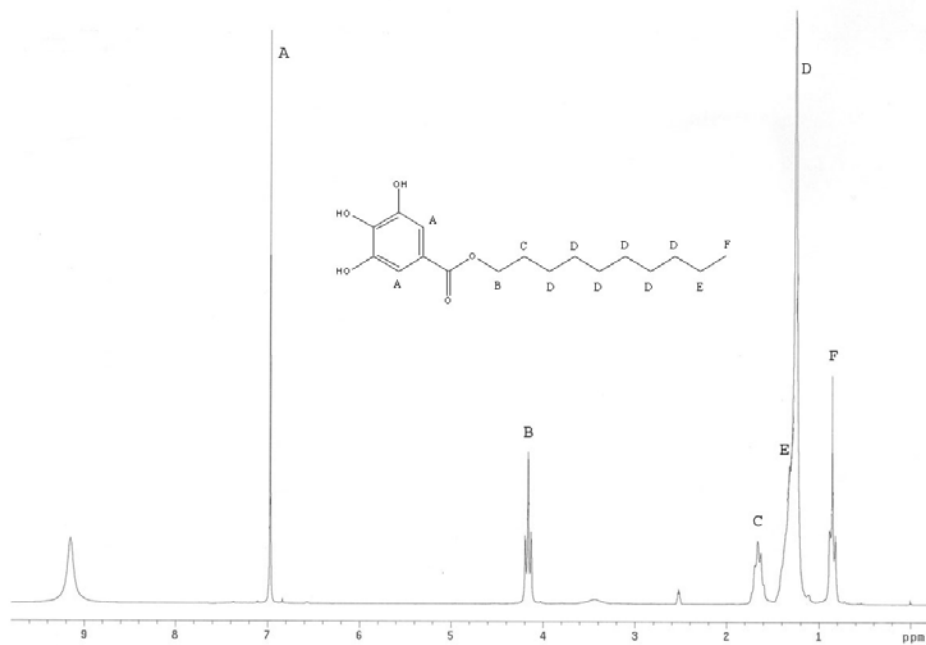
## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ESTARA GALNE KISELINE

Decil galat, kristalno bela snežno pahuljasta supstanca temperature topljenja 95 °C, dobijen je nakon niza postupaka prečišćavanja proizvoda kiselo katalizovane reakcije esterifikacije galne kiseline i decil alkohola. Na slici 4.1. prikazani su FTIR spektri GA, DecOH i DG. Na spektru DG jasno se uočavaju dve trake na 3448 i 3342  $\text{cm}^{-1}$  koje predstavljaju vibracije istezanja OH grupa i odsustvo trake na 3286  $\text{cm}^{-1}$  koja se javlja u spektru GA i predstavlja vibracije istezanja OH grupe iz COOH.<sup>198</sup> Takođe na 1668  $\text{cm}^{-1}$  se uočava jaka traka koja predstavlja strečing vibraciju estarske C=O dok se u spektru GA traka koja odgovara strečing vibracijama C=O iz COOH grupe nalazi na 1701  $\text{cm}^{-1}$ . Trake koje se javljaju na spektru DG na 2916 i 2848  $\text{cm}^{-1}$  potiču od strečing vibracija alifatskih C–H veza iz decil grupe kao i trake na 1468  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od CH<sub>2</sub> grupa.

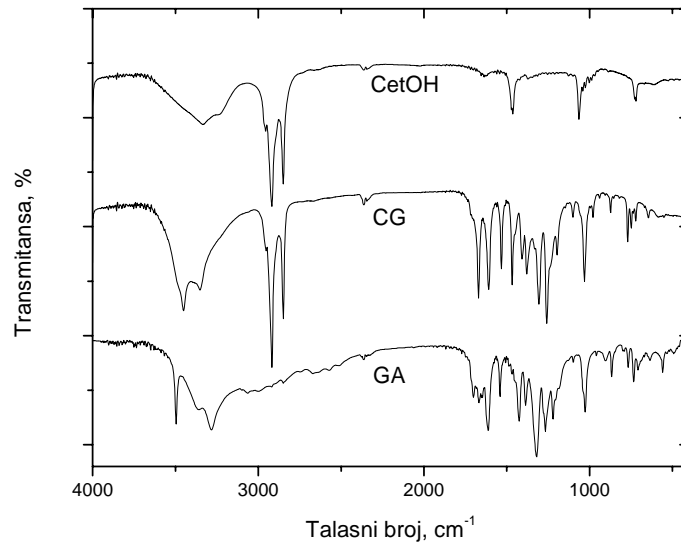


Slika 4.1. FTIR spektar DecOH, DG i GA

Slika 4.2.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar sintetisanog DGSlika 4.3.  $^1\text{H}$  NMR spektar sintetisanog DG

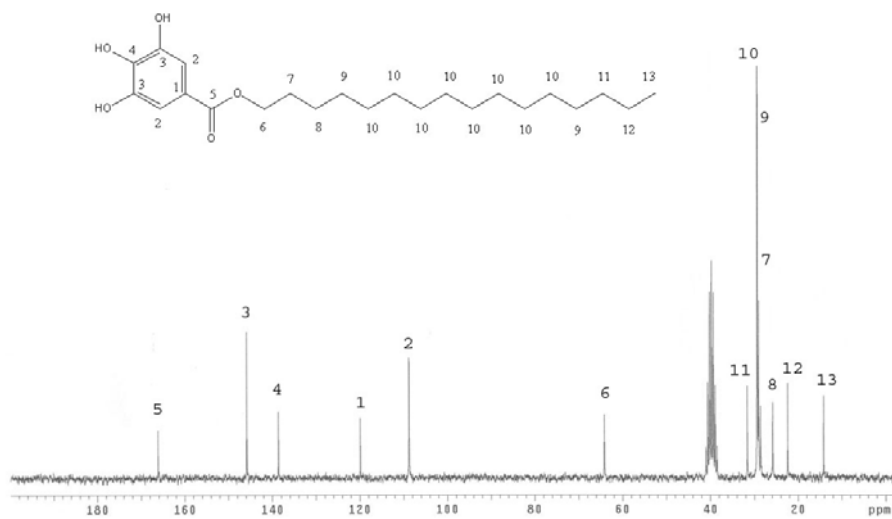
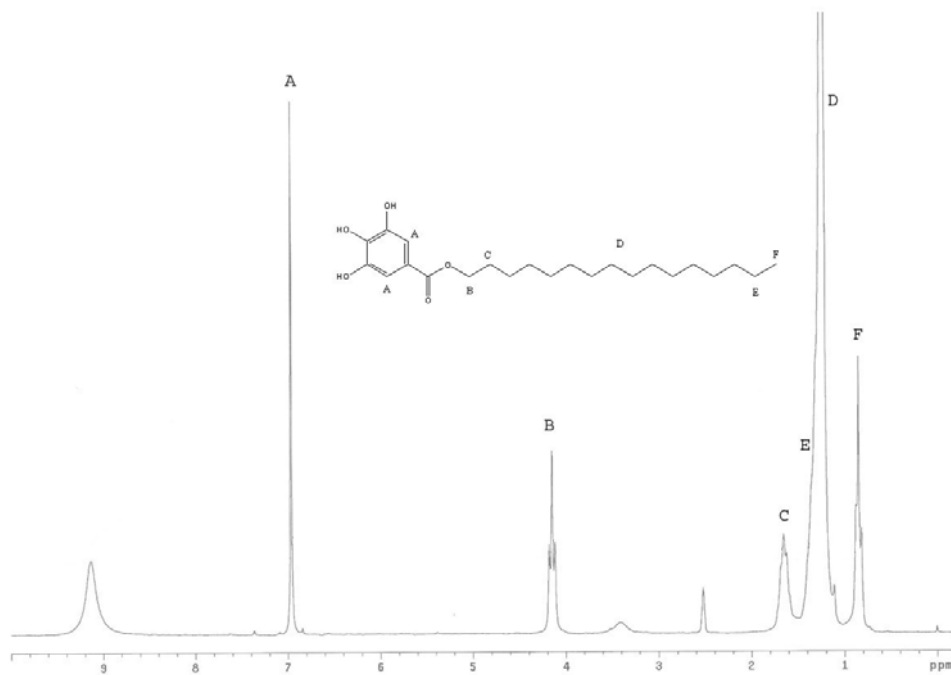
Na slikama 4.2. i 4.3. su prikazani  $^{13}\text{C}$  NMR i  $^1\text{H}$  NMR spektri DG sa jasno označenim odgovarajućim pikovima. Položaj odgovarajućih pikova na oba spektra i odnos intenziteta odgovarajućih pikova na  $^1\text{H}$  NMR spektru nedvosmisleno pokazuju da se radi o DG.

Kiselom katalizovanom reakcijom esterifikacije GA i CetOH dobijen je CG, kristalno bela supstanca temperature topljenja  $99\text{ }^\circ\text{C}$ . Na slici 4.4. prikazani su FTIR spektri GA, CetOH i CG. Karakteristične trake koje se javljaju u spektru CG su: jaka traka na  $1670\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara estarskoj  $\text{C}=\text{O}$  grupi, trake na  $3452$  i  $3348\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od vibracija istezanja OH grupa, trake na  $2918$  i  $2848\text{ cm}^{-1}$  koje potiču od vibracija istezanja alifatskih  $\text{C}-\text{H}$  veza iz cetil grupe kao i traka na  $1467\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara alifatskim  $\text{CH}_2$  grupama.



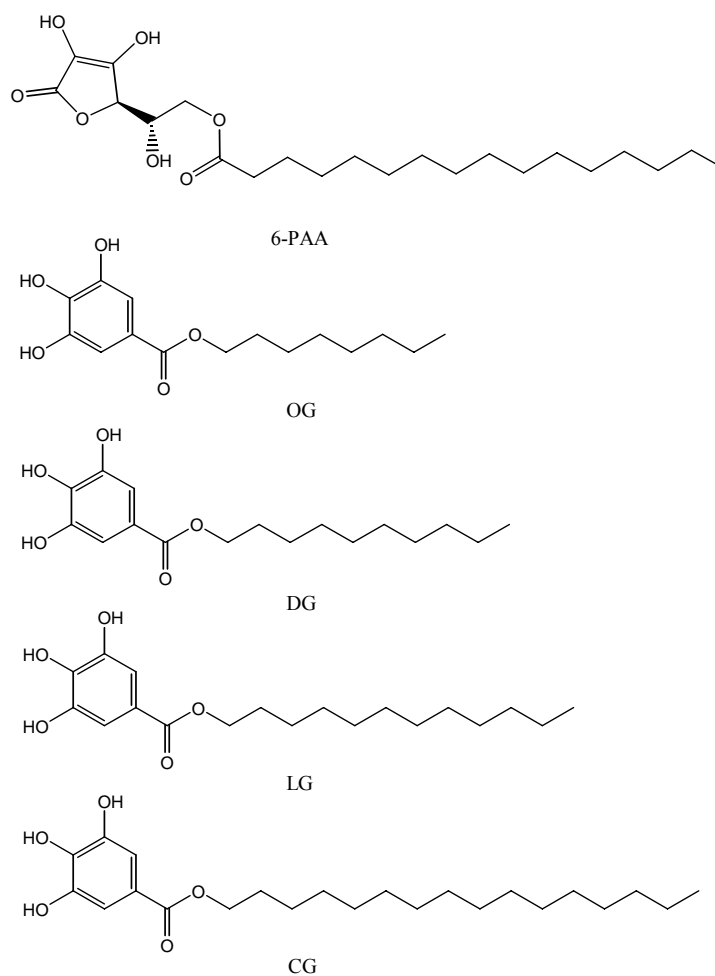
Slika 4.4. FTIR spektar CetOH, CG i GA

Na slikama 4.5. i 4.6. su prikazani  $^{13}\text{C}$  NMR i  $^1\text{H}$  NMR spektri CG sa jasno označenim odgovarajućim pikovima. Položaj odgovarajućih pikova na oba spektra i odnos intenziteta odgovarajućih pikova na  $^1\text{H}$  NMR spektru nedvosmisleno pokazuju da se radi o CG.

Slika 4.5.  $^{13}\text{C}$  NMR spektar sintetisanog CGSlika 4.6.  $^1\text{H}$  NMR spektar sintetisanog CG

## 4.2. KARAKTERIZACIJA POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH NANOČESTICA $TiO_2$

Karakterizacija sfernih koloidnih čestica  $TiO_2$  u kristalnom obliku anatasa, srednjeg prečnika 45 Å, dobijenih kontrolisanom hidrolizom  $TiCl_4$  detaljno je opisana u literaturi.<sup>81</sup> Pokazano je da ove čestice sadrže na površini titan koji nije u oktahedralnom već u piramidalnom položaju, odnosno nije koordinisan sa šest nego sa pet atoma kiseonika i jedna od tih veza je kraća od preostale četiri. Praktično taj manjak kiseonika čini ove površinske Ti reaktivnijim od onih u masi i zato oni jako brzo reaguju sa hidroksilnim grupama askorbinske kiseline, vezujući tako još jedan nedostajući atom kiseonika čime se postiže stabilna kristalna forma anatasa, tj. koordinacioni broj tih Ti atoma sad postaje šest i sve Ti—O veze su iste dužine.



Slika 4.7. Strukturne formule 6-PAA, OG, DG, LG i CG

Površinska modifikacija koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$  izvršena je sa pet različitih jedinjenja, palmitatom askorbinske kiseline (6-PAA), oktil galatom (OG), decil galatom (DG), lauril galatom (LG) i cetil galatom (CG), što je omogućilo prebacivanje čestica  $\text{TiO}_2$  iz vodene u organsku fazu. Strukturne formule korišćenih jedinjenja prikazane su na slici 4.7. Sva korišćena jedinjenja sadrže polarni i nepolarni deo. Polarni deo 6-PAA čini furanski prsten askorbinske kiseline dok je kod ostala četiri jedinjenja to benzenov prsten sa tri hidroksilne grupe vezane na tri susedna ugljenikova atoma u prstenu. Nepolarni deo kod svih korišćenih jedinjenja čini ugljovodonični lanac različitih dužina, C8, C10, C12 i C16. Tri od pet korišćenih jedinjenja, 6-PAA, OG i LG, su komercijalni proizvodi koji se koriste kao antioksidanti u prehrambenoj industriji i kozmetici i imaju oznake E304, E311 i E312<sup>199,200,201</sup>.

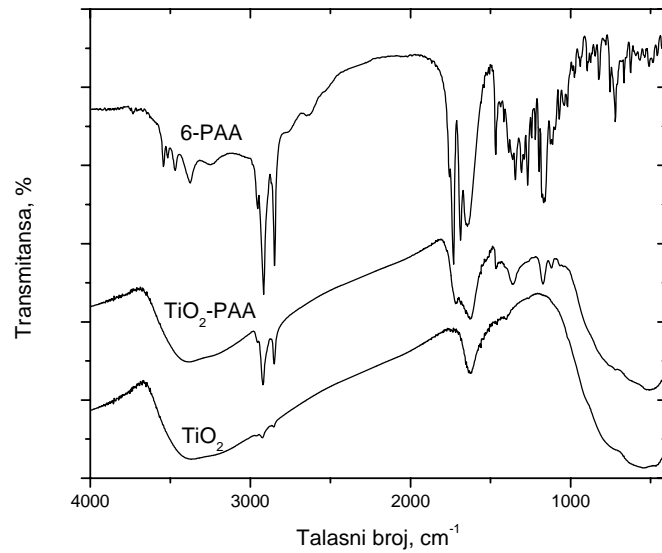
#### 4.2.1. Karakterizacija nanočestica $\text{TiO}_2$ površinski modifikovanih sa 6-PAA

Kada se pomeša 6-PAA rastvoren u smeši hloroforma i metanola i koloidni rastvor  $\text{TiO}_2$ , donji organski sloj postaje gotovo trenutno tamno crvene boje. To ukazuje da je došlo do površinske modifikacije čestica  $\text{TiO}_2$ , tj. do hidrofobizacije njihove površine, što je omogućilo prelazak čestica  $\text{TiO}_2$  iz vodene u organsku fazu. 6-PAA se hemijski veže za površinu nanočesticama  $\text{TiO}_2$  pri čemu dolazi do formiranja kompleksa uz izmenu naelektrisanja, „charge transfer complex“ (CTC), od koga potiče ta intenzivna crvena boja. Formiranje CTC je potvrđeno FTIR i UV apsorpcionom spektroskopijom.

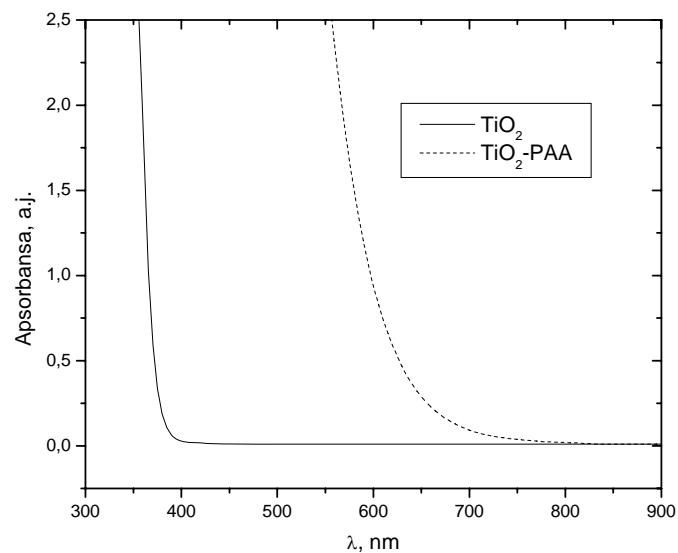
Na slici 4.8. prikazani su FTIR spektar 6-PAA i FTIR spektri osušenog  $\text{TiO}_2$  koloida i osušenih čestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih sa 6-PAA ( $\text{TiO}_2$ -PAA). Na spektru  $\text{TiO}_2$ -PAA jasno se vidi odsustvo četiri trake u oblasti 3200 do 3500  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama istezanja enolnih OH grupa iz 6-PAA, dok su trake koje odgovaraju vibracijama istezanja C=O grupe na 1733  $\text{cm}^{-1}$  i vibracijama istezanja C=C grupe na 1646  $\text{cm}^{-1}$ , kao i trake na 2919 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od vibracija istezanja alifatskih C–H veza iz palmitoil grupe nepromenjene. Ovo ukazuje da koloidne čestice  $\text{TiO}_2$  vezuju 6-PAA kao ligand i da dolazi do formiranja hemijske veze preko obe OH grupe sa



petočlanog prstena 6-PAA, što je u skladu sa rezultatima do kojih su došli Rajh i saradnici.<sup>80,81</sup>



Slika 4.8. FTIR spektri 6-PAA, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-PAA nanočestica

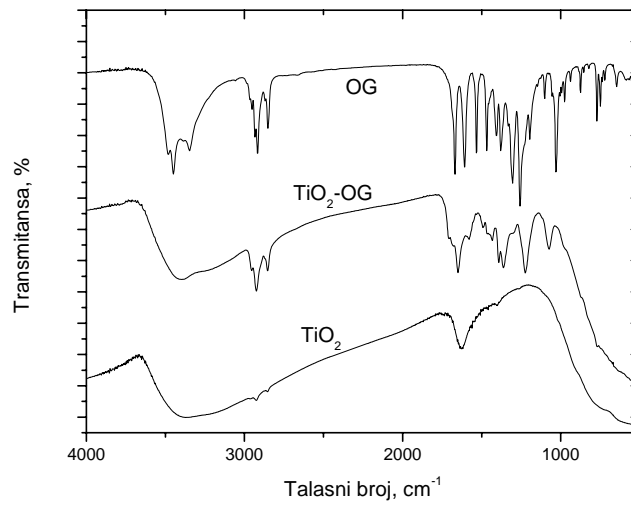
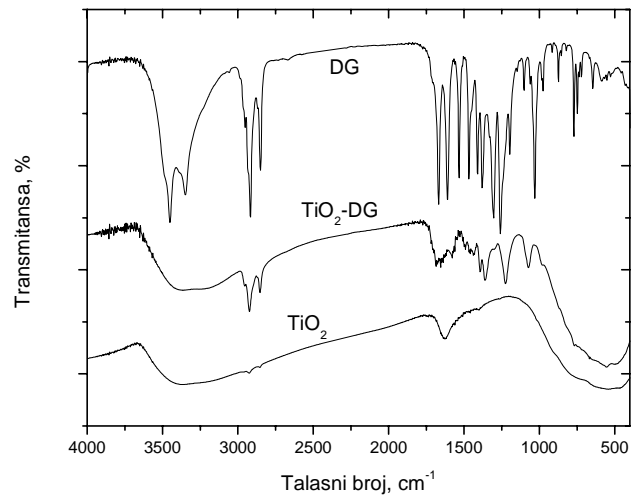


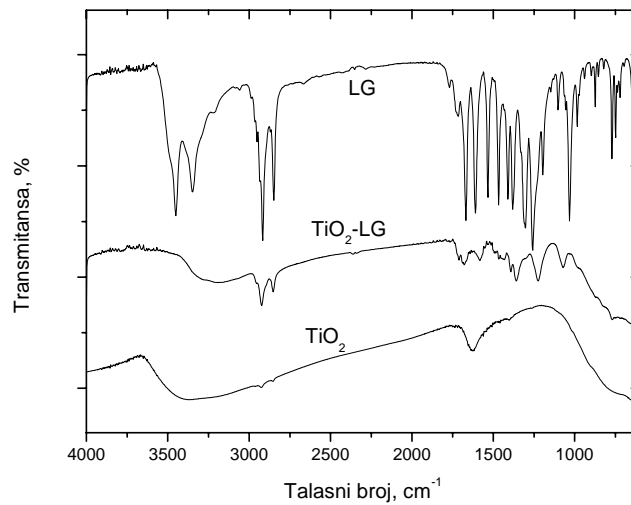
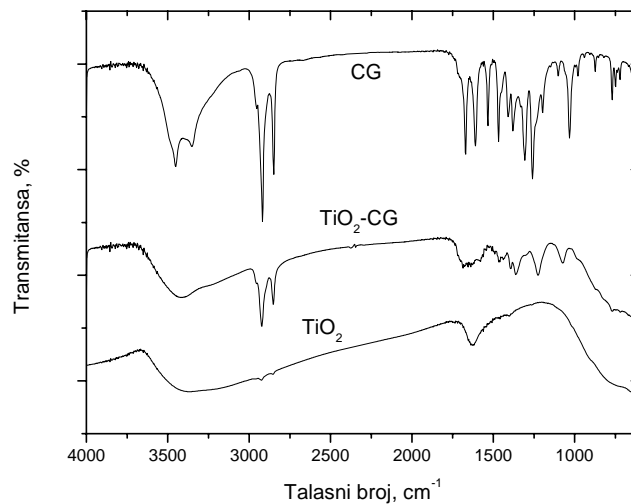
Slika 4.9. Apsorpcioni spektri vodenog TiO<sub>2</sub> koloida i TiO<sub>2</sub>-PAA u toluenu

Apsorpcioni spektar  $\text{TiO}_2$  koloida je takođe promenjen posle površinske modifikacije sa 6-PAA. Na slici 4.9. su prikazani apsorpcioni spektri vodenog  $\text{TiO}_2$  koloida i  $\text{TiO}_2$ -PAA u toluenu. Apsorpcioni spektar  $\text{TiO}_2$ -PAA je pomeren ka većim talasnim dužinama („red shift“) u odnosu na spektar  $\text{TiO}_2$  koloida. Početak apsorpcije kod modifikovanih  $\text{TiO}_2$  čestica je oko 650 nm dok je kod nemodifikovanih to 380 nm. Ovo značajno pomeranje početka apsorpcije nanočestica  $\text{TiO}_2$  posle modifikacije ukazuje takođe na formiranje CTC između površine nanočestica  $\text{TiO}_2$  i 6-PAA, što je u skladu sa rezultatima već objavljenim u literaturi.<sup>80,81</sup>

#### 4.2.2. Karakterizacija nanočestica $\text{TiO}_2$ površinski modifikovanih estrima galne kiseline

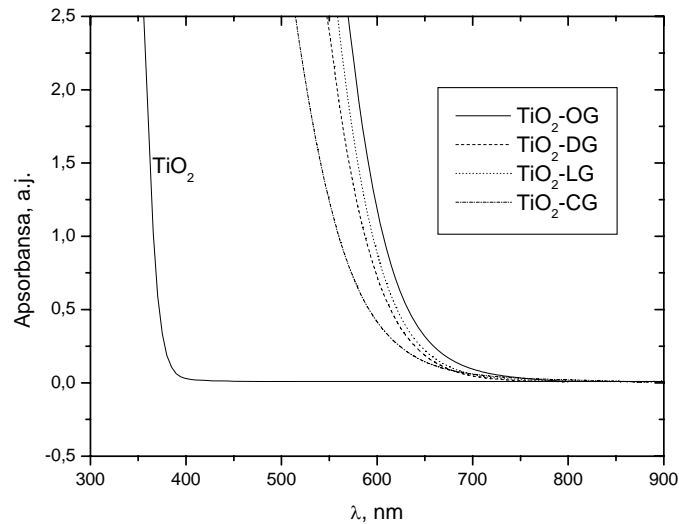
Površinska modifikacija koloidnih čestica  $\text{TiO}_2$  estrima galne kiseline (OG, DG, LG i CG) izvršena je na potpuno isti način kao i modifikacija sa 6-PAA. Izdvajanje tamno crvenog organskog sloja ukazuje da je došlo do reakcije između korišćenih estara galne kiseline i  $\text{TiO}_2$  nanočestica i da je nastao CTC koji je omogućio prelazak  $\text{TiO}_2$  čestica u organsku fazu, što je potvrđeno FTIR i UV apsorpcionom spektroskopijom. FTIR spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih estrima galne kiseline ( $\text{TiO}_2$ -OG,  $\text{TiO}_2$ -DG,  $\text{TiO}_2$ -LG i  $\text{TiO}_2$ -CG) prikazani su na slikama 4.10. do 4.13. i na njima se jasno vidi odsustvo trake na oko 3450 i 3350  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama istezanja OH grupa na benzenovom prstenu, dok su trake koje potiču od vibracija istezanja estarske C=O grupe na oko 1670  $\text{cm}^{-1}$  i trake na 2920 i 2850  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od vibracija istezanja alifatskih C—H veza iz oktil, decil, lauril ili cetil grupe nepromenjene. Na osnovu FTIR spektara  $\text{TiO}_2$ -OG,  $\text{TiO}_2$ -DG,  $\text{TiO}_2$ -LG i  $\text{TiO}_2$ -CG jasno se vidi da je, kao i u slučaju modifikacije nanočestica  $\text{TiO}_2$  sa 6-PAA, koordinativna veza između površinskog atoma titana i upotrebljenog estra galne kiseline ostvarena preko susednih OH grupa na benzenovom jezgru. Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima Arauja i saradnika, koji su ispitivali interakcije  $\text{TiO}_2$  i galne kiseline u vodenoj sredini, i pokazali da se površinski kompleks između  $\text{TiO}_2$  i galne kiseline formira preko susednih OH grupa, a da COOH grupa ne učestvuje u reakciji stvaranja kompleksa i da ostaje nepromenjena.<sup>84,85</sup>

Slika 4. 10. FTIR spektri OG, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-OG nanočesticaSlika 4. 11. FTIR spektri DG, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-DG nanočestica

Slika 4. 12. FTIR spektri LG, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-LG nanočesticaSlika 4. 13. FTIR spektri CG, TiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>-CG nanočestica

Na slici 4.14. su prikazani apsorpcioni spektri vodenog TiO<sub>2</sub> koloida i TiO<sub>2</sub>-OG, TiO<sub>2</sub>-DG, TiO<sub>2</sub>-LG i TiO<sub>2</sub>-CG rastvorenih u toluenu. Sa slike se jasno vidi da su spektri TiO<sub>2</sub>-OG, TiO<sub>2</sub>-DG, TiO<sub>2</sub>-LG i TiO<sub>2</sub>-CG pomereni ka većim talasnim dužinama u odnosu na spektar TiO<sub>2</sub> koloida i da je početak apsorpcije oko 650 nm što takođe ukazuje da je došlo

do reakcije korišćenih estara galne kiseline sa atomima titana na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  i formiranja CTC.

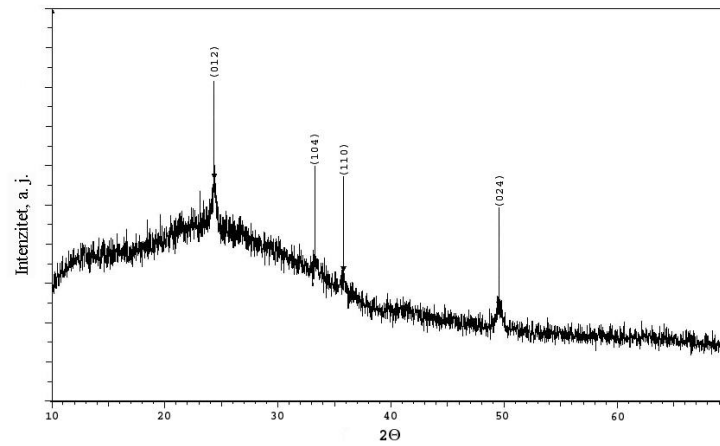


Slika 4. 14. Apsorpcioni spektri vodenog  $\text{TiO}_2$  koloida,  $\text{TiO}_2$ -OG,  $\text{TiO}_2$ -DG,  $\text{TiO}_2$ -LG i  $\text{TiO}_2$ -CG u toluenu

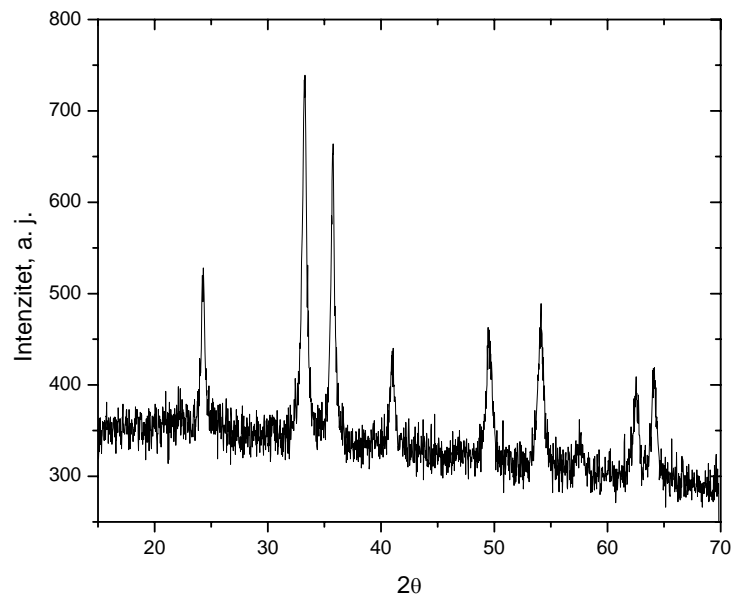
### 4.3. KARAKTERIZACIJA ČESTICA $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Dve vrste  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  koloidnih čestica, u obliku štapića ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ ) i u obliku kocki ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ ), su dobijene forsiranom hidrolizom  $\text{FeCl}_3$  pod različitim eksperimentalnim uslovima. Kristalna struktura sintetisanih čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  određena je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka, a dobijeni rendgenogrami su prikazani na slikama 4.15. i 4.16. Na datim rendgenogramima se jasno uočavaju pikovi koji odgovaraju kristalnim ravnima 012, 014, 110, 113, 024, 116, 214 i 300 korundne kristalne strukture hematita<sup>202</sup>. Oblik i veličina sintetisanih koloidnih čestica određeni su uz pomoć transmisiona elektronske mikroskopije (TEM). Na slici 4.17. prikazan je TEM mikrogram koloida  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  iz koga se vidi da su čestice štapičastog oblika sa prosečnom dužinom od 200 do 400 nm i srednjim prečnikom od 5 do 10 nm. Na slici se takođe može uočiti da čestice imaju tendenciju da se orijentišu paralelno jedna drugoj po dužini i grade agregate u obliku snopova. Dimenzije i oblik čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  su takođe određene na osnovu TEM

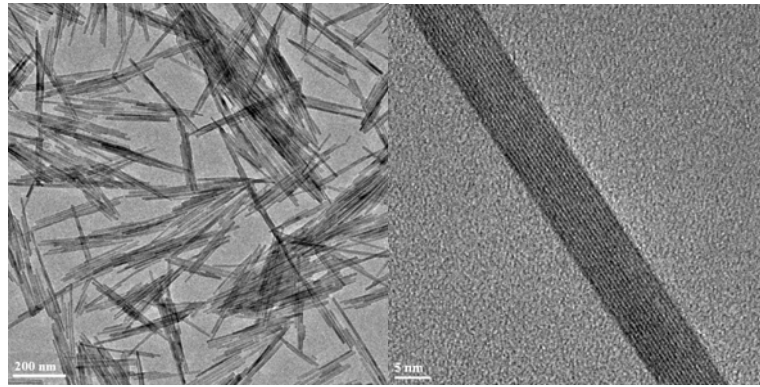
mikrograma (slika 4.18.) na kome se vidi da su ove čestice u obliku kocki čija je ivica oko 250 nm i da su relativno uniformnih dimenzija, tj. da imaju relativno usku raspodelu veličine čestica.



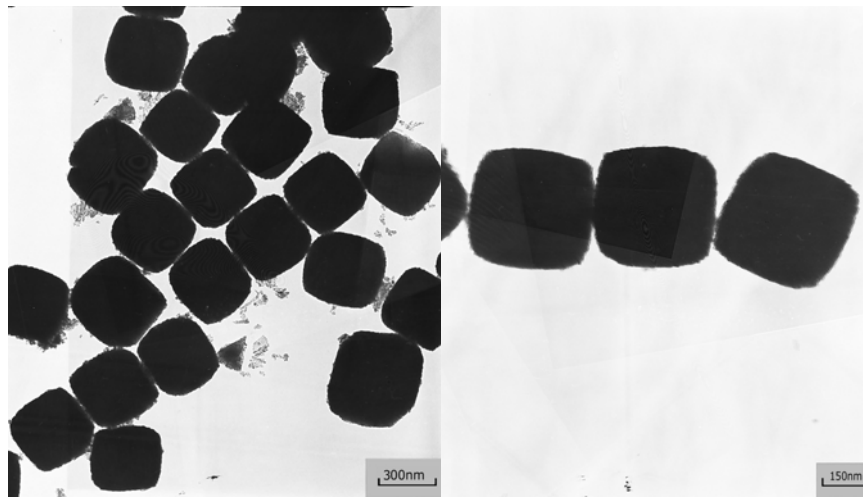
Slika 4.15. Rendgenogram čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$



Slika 4.16. Rendgenogram čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$



Slika 4.17. TEM mikrogram čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$



Slika 4.18. TEM mikrogram čestica  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$

#### **4.4. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA**

##### ***PMMA/TiO<sub>2</sub>***

Svi ispitivani nanokompoziti PMMA/TiO<sub>2</sub> dobijeni su *in situ* polimerizacijom MMA u prisustvu površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub>. Površinska modifikacija čestica TiO<sub>2</sub> izvršena je sa 6-PAA i estrima galne kiseline.

#### 4.4.1. Nanokompoziti PMMA i nanočestica TiO<sub>2</sub> površinski modificovanih sa 6-PAA

Inkorporacija nanočestica TiO<sub>2</sub> površinski modificovanih sa 6-PAA u PMMA matricu izvršena je na tri različita načina: polimerizacijom u rastvoru, polimerizacijom u masi i suspenzionom polimerizacijom.

##### 4.4.1.1. Nanokompoziti PMMA i TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni polimerizacijom u rastvoru

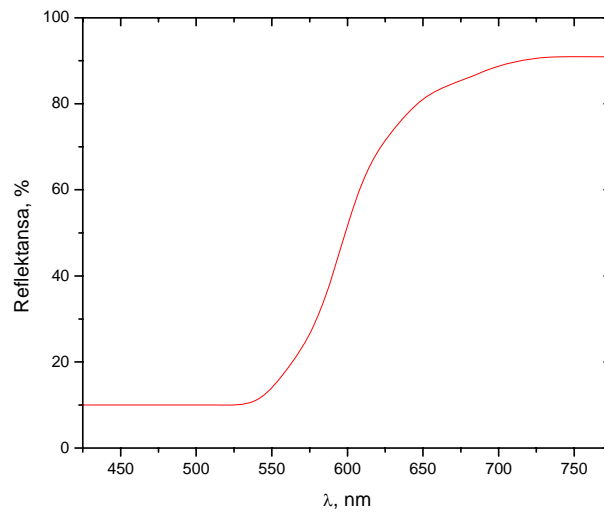
Polimerizacijom MMA u toluenu u kome su prethodno dispergovane nanočestice TiO<sub>2</sub> površinski modificovane sa 6-PAA sintetisana su tri uzorka nanokompozita (PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R) sa različitim udjelom TiO<sub>2</sub> (tabela 4.1.). Pod potpuno istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-R).

Tabela 4.1. Sadržaj TiO<sub>2</sub>, molarna masa, indeks polidisperznosti (PDI) i temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R uzoraka

Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	$M_w \times 10^{-4}$ (g/mol)	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	PDI	$[\eta]$ (dm <sup>3</sup> /kg)	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PMMA-R	0	8,51	4,48	1,90	44,8	8,32	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-R (1)	0,95	9,44	6,04	1,56	45,7	8,53	119
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-R (2)	1,8	8,57	5,18	1,65	42,7	7,84	118
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-R (3)	3,9	8,42	4,87	1,73	39,7	7,14	119

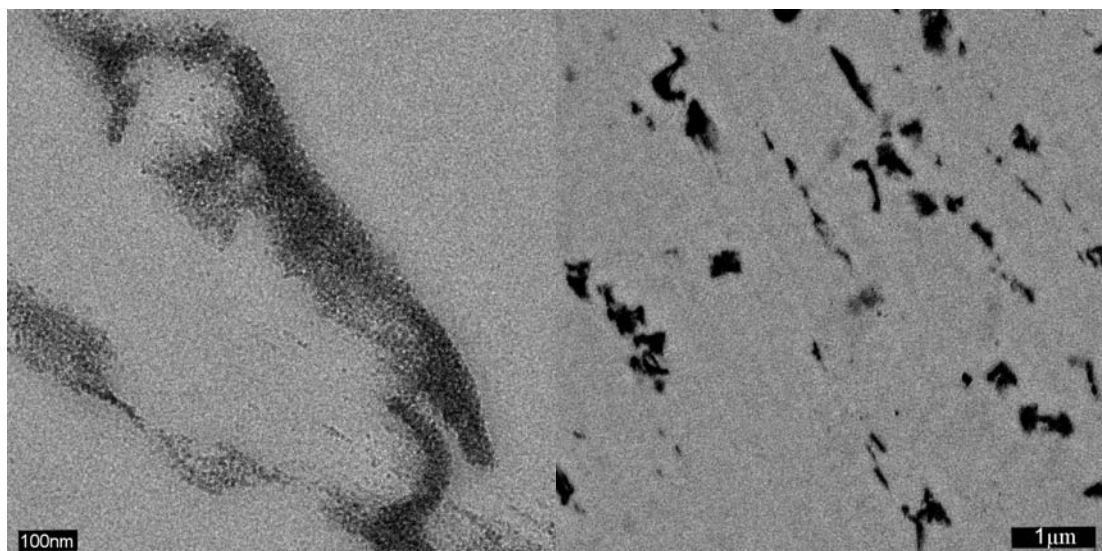
Prisustvo TiO<sub>2</sub>-PAA nanočestica u PMMA matrici je potvrđeno refleksionom spektroskopijom. Na slici 4.19. je prikazan refleksioni spektar nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3) na kome se vidi da reflektansa naglo opada ispod 650 nm jer uzorak jako apsorbira u toj oblasti talasnih dužina. Ako se dobijeni spektar uporedi sa apsorpcionim spektrom TiO<sub>2</sub>-PAA, vidi se da je to oblast u kojoj apsorbiraju nanočestice TiO<sub>2</sub>-PAA što ukazuje da su one prisutne u PMMA matrici.



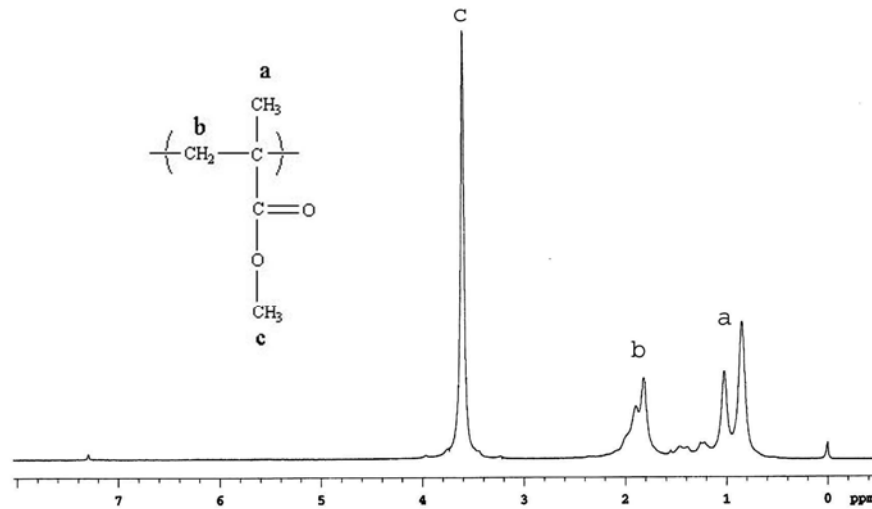


Slika 4. 19. Refleksioni spektar nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3)

Svojstva polimernog nanokompozita u velikoj mjeri zavise od toga kako su nanočestice punila dispergovane u polimernoj matrici. Na slici 4.20. je prikazan TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3) sa koga se vidi da je došlo do delimične aglomeracije čestica TiO<sub>2</sub>-PAA i da su nastali agregati relativno dobro dispergovani u PMMA matrici.



Slika 4.20. TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3)

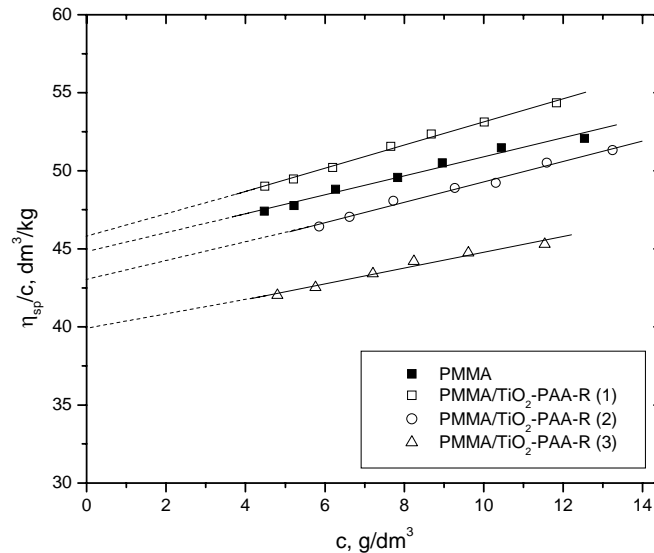


Slika 4. 21. <sup>1</sup>H NMR spektar nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3)

Na svojstva dobijenih nanokompozita može uticati i eventualno prisustvo zaostalog monomera koji nije proreagovao u toku reakcije polimerizacije. <sup>1</sup>H NMR spektroskopijom je pokazano da dobijeni uzorci PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R i PMMA-R ne sadrže zaostali monomer. Zbog prisustva relativno male količine 6-PAA u kompozitnim uzorcima, <sup>1</sup>H NMR spektri svih uzoraka sadrže samo pikove koji odgovaraju protonima iz PMMA pa je na slici 4.21. prikazan samo spektar PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3). Na spektru se jasno vidi odsustvo pikova na 5.6 i 6.1 ppm koji su tipični za metilidenske protone iz MMA, što ukazuje da u uzorku nema zaostalog monomera.

Srednja molarna masa po brojnoj zastupljenosti ( $M_n$ ), srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti ( $M_w$ ) i indeks polidisperznosti (PDI) PMMA-R i uzoraka PMMA ekstrahovanih iz nanokompozita uz pomoć acetona određeni su na osnovu GPC merenja i prikazani u tabeli 4.1. Na osnovu dobijenih rezultata vidi se da prisustvo TiO<sub>2</sub>-PAA čestica u toku polimerizacije utiče u određenoj meri na  $M_n$ ,  $M_w$  i PDI dobijenog polimera što ukazuje da prisutne TiO<sub>2</sub>-PAA čestice utiču na reakcije transfera i/ili reakcije terminacije u toku reakcije polimerizacije MMA. Poznato je da askorbinska kiselina i njeni derivati mogu reagovati kao hvatači slobodnih radikala, ali u isto vreme mogu dovesti i do stvaranja određenih hemijskih vrsta koje mogu inicirati reakcije po tipu slobodnih radikala tako da se može pretpostaviti da su dobijene vrednosti molarnih masa i

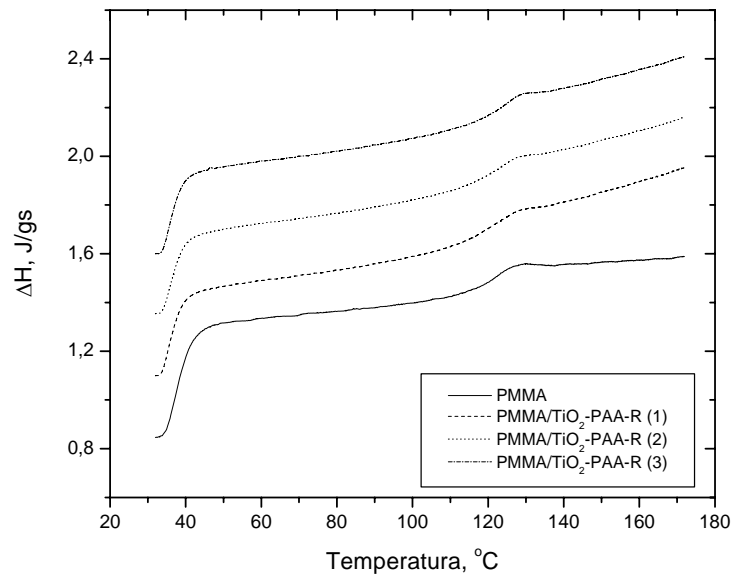
polidisperznosti za sintetisane uzorke PMMA rezultat ova dva suprotna efekta čestica  $\text{TiO}_2$ -PAA na reakciju polimerizacije MMA.<sup>203,204,205</sup>



Slika 4. 22. Zavisnost redukovane viskoznosti od koncentracije PMMA u hloroformu

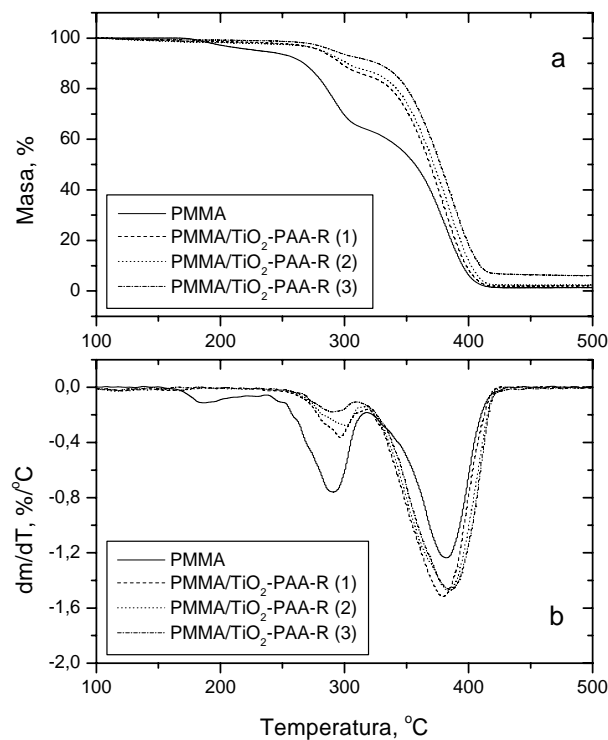
Korišćenjem rezultata određivanja viskoznosti razblaženih rastvora sintetisanih uzoraka PMMA različitih koncentracija (slika 4.22.) izračunate su vrednosti graničnog viskozitetnog broja,  $[\eta]$ , pomoću kojih je iz jednačine Khun-Mark-Houwinka izračunata srednja viskozimetrijska vrednost molarne mase ( $M_\eta$ ) za date uzorke. Dobijene vrednosti  $[\eta]$  i  $M_\eta$  su prikazane u tabeli 4.1. Vrednosti za  $M_\eta$  su u skladu sa rezultatima dobijenim na osnovu GPC merenja, prate potpuno isti trend, tako da se i na osnovu njih može doći do istih zaključaka do kojih se došlo na osnovu GPC merenja.

Temperatura prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) ispitivanih uzoraka određena je na osnovu DSC merenja (slika 4.23.) i dobijene vrednosti  $T_g$  su prikazane u tabeli 4.1. Dobijene vrednosti  $T_g$  kompozitnih uzoraka su za stepen-dva niže od  $T_g$  čistog PMMA, što ukazuje na slabu interakciju između  $\text{TiO}_2$ -PAA nanočestica i PMMA matrice, odnosno da prisutne čestice  $\text{TiO}_2$ -PAA u ispitivanom opsegu koncentracija nemaju značajniji uticaj na pokretljivost segmenata PMMA lanaca.



Slika 4. 23. DSC krive PMMA-R i nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R

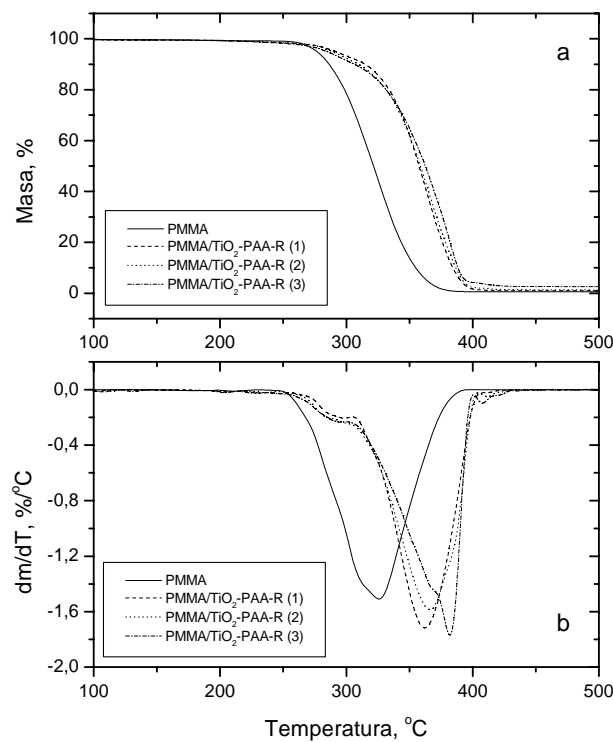
Termička stabilnost PMMA-R i nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R određeni su na osnovu termogravimetrijske analize (TGA). Termogravimetrijske krive (TG) i diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG) PMMA-R i uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R rađene u struji azota prikazane su na slici 4.24. Poznato je da PMMA termički degradira tako što depolimerizuje u potpunosti i da njegova termička stabilnost zavisi od prisustva slabih veza u polimernom lancu koje nastaju u toku same reakcije polimerizacije.<sup>206,207,208,209</sup> Veze glava-glava i dvostruke veze na kraju lanca, nastale reakcijama terminacije kuplovanjem i disproporcionisanjem u toku polimerizacije MMA po mehanizmu slobodnih radikala, predstavljaju slabe veze. Na osnovu TG analize izvedene u azotu, dobijena DTG kriva PMMA dobijenog polimerizacijom preko slobodnih radikala ima tri pika na oko 180, 300 i 380 °C, dok DTG kriva PMMA dobijenog anjonskom polimerizacijom ima samo jedan pik na oko 380 °C. Prva dva pika odgovaraju depolimerizaciji iniciranoj slabim vezama, glava-glava na 180 °C i dvostrukim vezama na kraju lanca 300 °C. PMMA dobijen anjonskom polimerizacijom ne sadrži veze glava-glava ni dvostruke veze na kraju lanca, tako da on ima samo jedan pik na 380 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem lanca.



Slika 4. 24. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-R i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R uzoraka dobijene u inertnoj atmosferi azota

PMMA-R depolimerizuje u tri stupnja i na DTG krivnoj se uočavaju tri pika na 183, 291 i 382 °C. Ova tri pika su posledica tri načina iniciranja reakcije depolimerizacije PMMA dobijenog reakcijom polimerizacije po tipu slobodnih radikala. Termička degradacija uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R odigrava se u dva stupnja i njihove DTG krive sadrže dva pika, na oko 300 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane od dvostruke veze na kraju lanca i na oko 385 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Najizraženiji pik na DTG krivama PMMA-R i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R je na oko 385 °C što ukazuje da depolimerizacija najvećeg dela mase svih ispitivanih uzoraka je inicirana nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Na DTG krivama PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R se uočava nedostatak pika na oko 185 °C, koji potiče od depolimerizacije inicirane kidanjem veza glava-glava, što ukazuje na odsustvo ovih veza u PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R uzorcima. Pik koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukom vezom na kraju lanca je kod PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R manje izražen i pomeren ka višim temperaturama. Takođe u ovom stupnju termičke degradacije PMMA/TiO<sub>2</sub>-

PAA-R nanokompozita, gubitak mase uzorka opada sa povećanjem udela  $\text{TiO}_2$ -PAA u kompozitu. Na osnovu ovoga se može zaključiti da broj polimernih lanaca sa dvostrukom vezom na kraju opada sa povećanjem udela  $\text{TiO}_2$ -PAA u PMMA matrici, a to ukazuje da čestice  $\text{TiO}_2$ -PAA prisutne u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi. Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli Kashiwagi i saradnici, koji su pokazali da se prva dva DTG pika mogu smanjiti ili u potpunosti nestati kada se polimerizacija MMA vrši u prisustvu transfer agensa terc-butil merkaptana.<sup>201</sup>



Slika 4. 25. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-R i PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-R uzoraka dobijene u vazduhu

Uticaj prisutnih  $\text{TiO}_2$ -PAA nanočestica na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice izučavana je na osnovu TGA izvedene u vazduhu. TG i DTG krive PMMA-R i PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-R uzoraka dobijene u vazduhu prikazane su na slici 4.25. Sa slike se vidi da je termooksidativna stabilnost PMMA matrice u znatnoj meri poboljšana inkorporacijom  $\text{TiO}_2$ -PAA nanočestica. Mehanizam termooksidativne degradacije PMMA je mnogo kompleksniji nego mehanizam termičke degradacije PMMA. Na nižim

temperaturama kiseonik usporava degradaciju PMMA dobijenog polimerizacijom preko slobodnih radikala, koja je uzrokovana prisustvom slabih veza u PMMA lancima, ali ubrzava njegovu degradaciju na višim temperaturama.<sup>210,211</sup> Tako da uzorak PMMA-R ima DTG pik (oko 325 °C) koji je na temperaturi između temperatura koje odgovaraju pikovima depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem lanca u slučaju termičke degradacije PMMA. Kod nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R DTG pik je pomeren na oko 380 °C, što ukazuje da prisutne TiO<sub>2</sub>-PAA nanočestice inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA. Inhibirajući efekat TiO<sub>2</sub>-PAA mogao bi se objasniti ako se uzme u obzir da se TiO<sub>2</sub> koristi za detekciju kiseonika u poluprovodničkim sensorima baziranim na oksidima metala. Jedna od reakcija između TiO<sub>2</sub> i kiseonika odigrava se na površini TiO<sub>2</sub> i povezana je sa izmenom elektrona između TiO<sub>2</sub> i adsorbovanog gasa. Ta površinska reakcija odigrava se na temperaturama od 300 do 500 °C i karakteristična je za TiO<sub>2</sub> koji se nalazi u kristalnoj formi anatasa. Imajući sve ovo u vidu, kao i da je degradacioni pik nanokompozita na 380 °C, može se pretpostaviti da kiseonik koji difunduje u PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R uzorak biva adsorbovan na površini TiO<sub>2</sub> čestica i da je njegova količina u PMMA matrici manja nego u slučaju čistog PMMA, a sve to ima za posledicu sporiju degradaciju PMMA matrice u kompozitnim uzorcima.<sup>212,213, 214</sup>

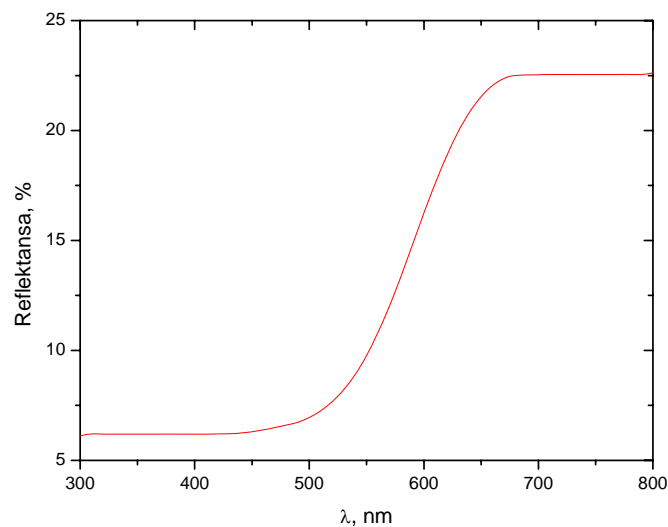
#### **4.4.1.2. Nanokompoziti PMMA i TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni polimerizacijom u masi**

Polimerizacijom MMA u kome su prethodno dispergovane nanočestice TiO<sub>2</sub> površinski modifikovane sa 6-PAA sintetisana su tri uzorka nanokompozita u obliku ploča (PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M) sa različitim udelom TiO<sub>2</sub> (tabela 4.2.). Pod potpuno istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-M). U disperziju je pre polimerizacije dodata i određena količina PMMA (Diakon CMG 314) da bi se sprečila pojava gel efekta za vreme polimerizacije, smanjilo vreme polimerizacije i sprečilo skupljanje uzorka.<sup>215</sup> Sem toga, dodavanjem PMMA povećava se viskoznost reakcione smeše a time se smanjuje mogućnost da dođe do agregacije TiO<sub>2</sub>-PAA u toku polimerizacije.

Tabela 4.2. Svojstva PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M nanokompozita

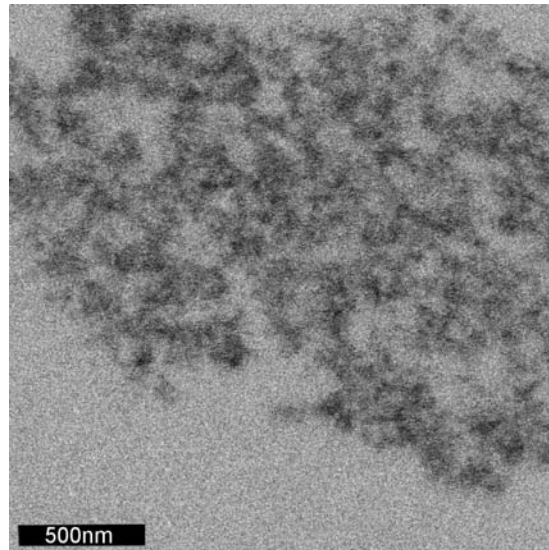
Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	PDI	$T_g$ (°C)
PMMA-M	0	14,6	4,97	111
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (1)	0,2	13,7	4,68	105
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (2)	0,4	13,8	5,47	99
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (3)	0,8	11,5	5,85	86

Na slici 4.26. je prikazan refleksijski spektar nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) na kome se vidi da reflektansa, kao i na refleksijskom spektru uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R (3), naglo opada ispod 650 nm jer čestice TiO<sub>2</sub>-PAA prisutne u PMMA matrici apsorbiraju elektromagnetno zračenje u toj oblasti talasnih dužina.

Slika 4.26. Refleksijski spektar nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3)

Na slici 4.27. je prikazan TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) sa koga se vidi da je došlo do aglomeracije čestica TiO<sub>2</sub>-PAA u određenoj meri i da su one prisutne u PMMA matrici u obliku agregata.

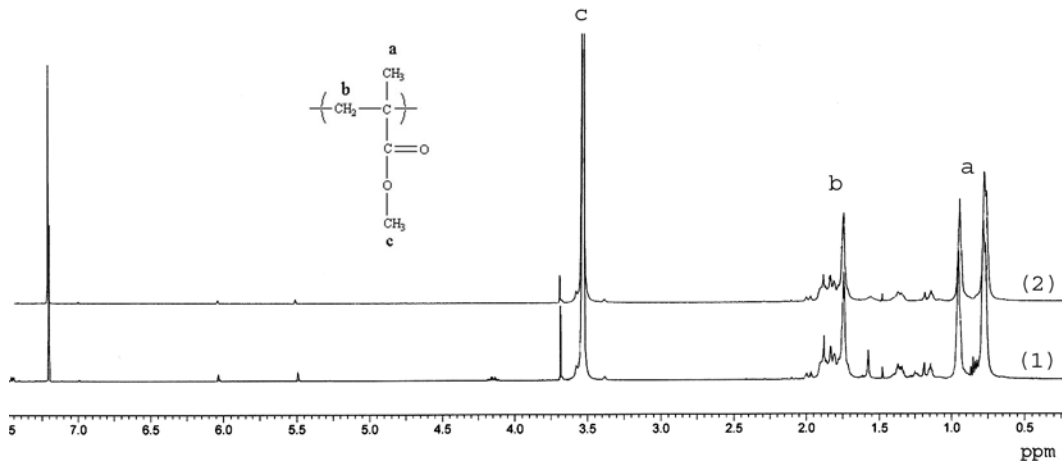




Slika 4.27. TEM mikrogram PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) nanokompozita

Vrednosti molarnih masa i PDI ispitivanih uzoraka određene su na osnovu GPC merenja i prikazane u tabeli 4.2. Najveću vrednost  $M_w$  ima uzorak PMMA-M, a dobijene vrednosti su karakteristične za ovakav način dobijanja PMMA ploča kada se reakcija vodi do maksimalnog stepena konverzije i kada se reakcije terminacije odigravaju isključivo kuplovanjem i disproporcionisanjem.<sup>216</sup> Dobijene vrednosti  $M_w$  za uzorke PMMA ekstrahovane iz nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M su manje od  $M_w$  uzorka PMMA-M i smanjuju se sa povećanjem udela čestica TiO<sub>2</sub>-PAA u kompozitu. Takođe sa povećanjem udela čestica TiO<sub>2</sub>-PAA dolazi i do povećanja PDI odgovarajuće PMMA matrice. Dobijeni rezultati ukazuju da čestice TiO<sub>2</sub>-PAA prisutne u toku reakcije polimerizacije imaju uticaja na reakcije terminacije i/ili transfera, odnosno da se one ponašaju kao hvatači radikala i/ili prenosioci lančane aktivnosti, što za posledicu ima smanjenje  $M_w$  i povećanje PDI dobijenog PMMA sa povećanjem udela čestica TiO<sub>2</sub>-PAA u reakcionoj smeši.

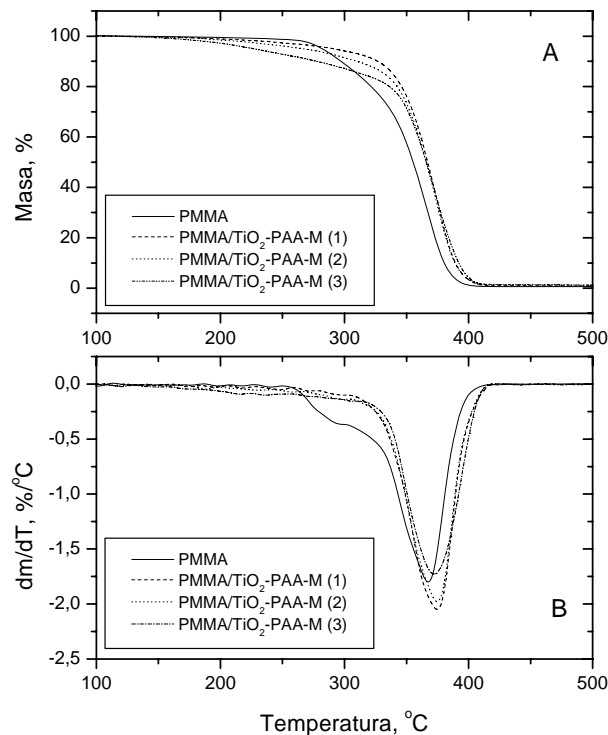
Na slici 4.28 prikazani su <sup>1</sup>H NMR spektri PMMA-M i nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3). Na osnovu <sup>1</sup>H NMR spektroskopije određen je sadržaj neproreagovanih dvostrukih veza u dobijenim uzorcima poređenjem intenziteta signala metilidenskih protona iz dvostruke veze (pikovi na 6,1 i 5,5 ppm) i protona iz metil grupe vezane za kiseonik iz estarske grupe (pikovi na 3,35-3,75 ppm). Nađeno je da je sadržaj neproreagovanih dvostrukih veza oko tri puta veći u uzorku PMMA-M (4,9%) nego u uzorcima PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M nanokompozita (1,7%).



Slika 4.28.  $^1\text{H}$  NMR spektar: 1) PMMA-M i 2) nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3)

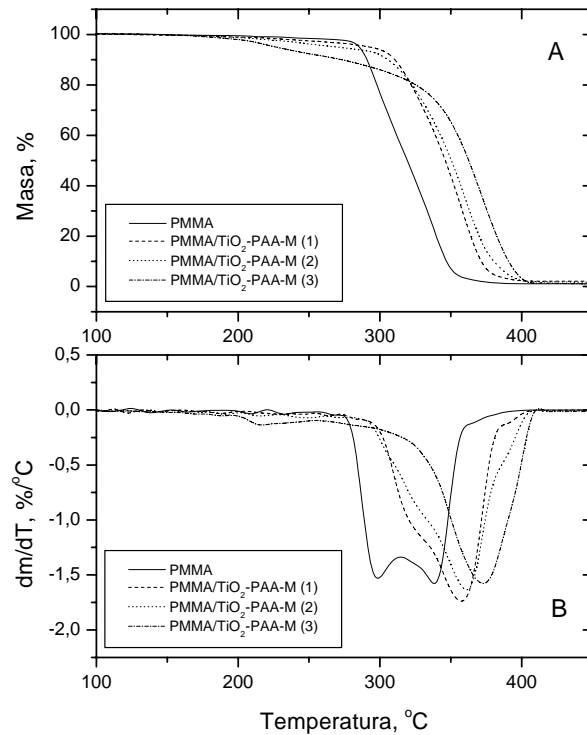
Neproreagovale dvostruke veze potiču od zaostalog monomera i od dvostrukih veza na kraju lanca koje nastaju u reakcijama terminacije kada se ona odigrava disproporcionisanjem, tako da na osnovu rezultata dobijenih iz  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije ne može se sa sigurnošću reći koji deo neproreagovanih dvostrukih veza potiče od zaostalog monomera. Sa druge strane, sa TG i DTG krivih PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M uzoraka dobijenih u azotu (slika 4.29.) vidi se da kod uzorka PMMA-M postoji DTG pik na oko 290 °C koji ukazuje na depolimerizaciju PMMA iniciranu dvostrukim vezama na krajevima PMMA lanaca, a da ovaj pik ne postoji na DTG krivama uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M i da je depolimerizacija PMMA u uzorcima PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M inicirana samo nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Na osnovu svega ovoga može se zaključiti da količina neproreagovanih dvostrukih veza za uzorke PMMA ekstrahovane iz PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M kompozita određena na osnovu  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije potiče uglavnom od zaostalog monomera dok kod PMMA-M uzorka to nije slučaj, ali može se reći da nema drastične razlike u količini zaostalog monomera u uzorku PMMA-M i kompozitnim uzorcima.

Termička stabilnost ispitivanih uzoraka je ispitivana na osnovu TGA u azotu i dobijene TG i DTG krive su prikazane na slici 4.29.



Slika 4. 29. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M dobijene u inertnoj atmosferi azota

DTG kriva uzorka PMMA-M nema pik koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj kidanjem veze glava-glava, sadrži mali pik na 293 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i svakako dominantan pik na 367 °C od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Ovakva TG i DTG kriva je tipična za PMMA velike molarne mase gde je uticaj slabih veza, glava-glava i dvostruke veze na kraju lanca, na termičku stabilnost PMMA manje izražen i gde se degradacija PMMA u najvećem delu odvija depolimerizacijom iniciranom nasumičnim kidanjem osnovnog lanca.<sup>201</sup> Degradacija uzoraka nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M se odvija isključivo depolimerizacijom iniciranom nasumičnim kidanjem osnovnog lanca i kod njih se javlja samo jedan pik na DTG krivoj koji je zbog prisustva čestica TiO<sub>2</sub>-PAA malo pomeren ka višim temperaturama, na 375 °C. Razlog za ovakvo ponašanje jeste mali uticaj veza glava-glava na termičku stabilnost PMMA zbog velike molarne mase i odsustvo dvostrukih veza na kraju PMMA lanaca jer se čestice TiO<sub>2</sub>-PAA ponašaju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi u toku reakcije polimerizacije.

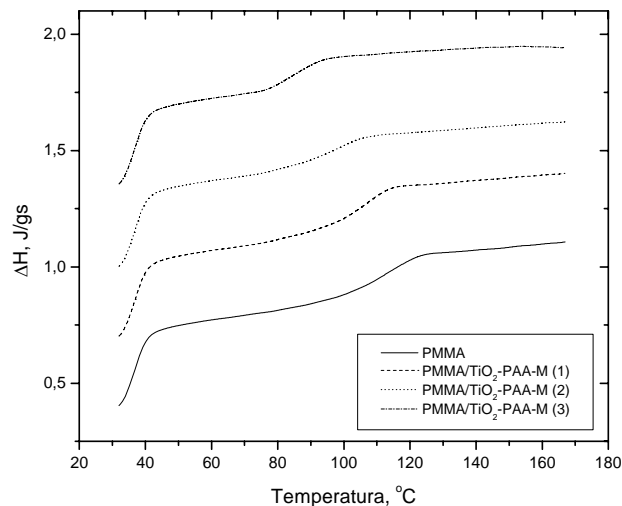


Slika 4. 30. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M dobijene u vazduhu

Na slici 4.30. prikazane su TG i DTG krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M dobijene u vazduhu, sa kojih se vidi da je uticaj prisutnih TiO<sub>2</sub>-PAA čestica veći na termooksidativnu nego na termičku stabilnost PMMA matrice. DTG kriva PMMA-M sadrži dva preklapljena pika na oko 300 i 340 °C. Razlog za to jeste debljina uzorka, tako da deo ispitivanog uzorka degradira termički jer kiseonik nije difundovao u njega.<sup>217</sup> Kod uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M temperatura degradacije je pomerena ka višim temperaturama i intenzitet prvog pika se smanjuje sa porastom udela čestica TiO<sub>2</sub>-PAA u PMMA matrici, tako da DTG kriva uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) sadrži samo jedan pik na 372 °C. Kao i kod uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R objašnjenje za ovakvo ponašanje leži u tome da se čestice TiO<sub>2</sub>-PAA prisutne u PMMA matrici ponašaju kao inhibitori termooksidativne degradacije PMMA tako što adsorbuju kiseonik na površini čestica i tako smanjuju njegovu koncentraciju u polimeru.<sup>218</sup>

Sa slike 4.29. i 4.30. može se videti da uzorci nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M počinju da gube masu na nižim temperaturama, na oko 150 °C, nego uzorak PMMA-M.

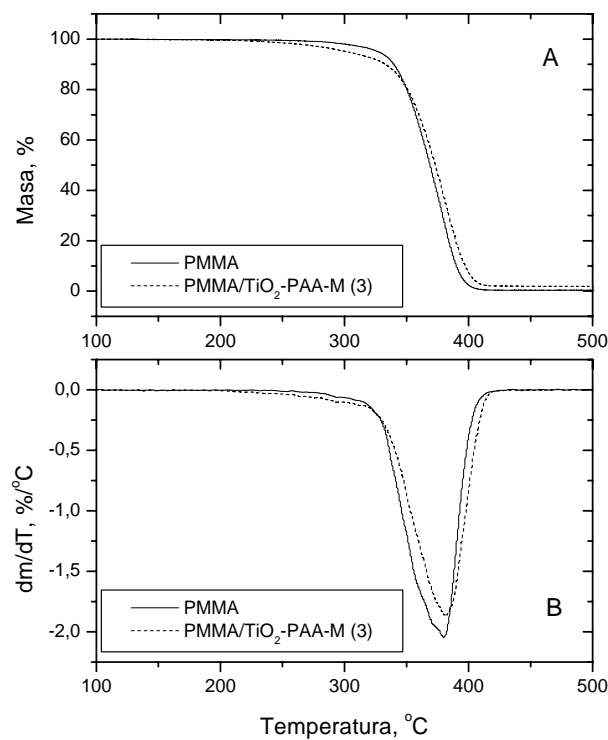
Temperature početka gubitka mase su otprilike iste u azotu i u vazduhu što znači da ne zavise od atmosfere u kojoj je rađena TGA i temperature početka gubitka mase se snižavaju sa povećanjem udela čestica  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$  u PMMA matrici. Takođe, na slici 4.31. su prikazane DSC krive PMMA-M i uzoraka PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  na kojoj se vidi da su temperature ostakljivanja uzoraka PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  (tabela 4.2.) niže od  $T_g$  PMMA-M i da one opadaju sa povećanjem udela čestica  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$  u kompozitnim uzorcima. Kod uzoraka PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-R}$  to nije bio slučaj i njihove  $T_g$  su bile približno jednake  $T_g$  uzorka PMMA-R i praktično nezavisne od sadržaja čestica  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$ . Sve ovo gore navedeno nam ukazuje da u uzorcima PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  postoji određena količina niskomolekulskih lako isparljivih komponenata koje su nastale u toku polimerizacije MMA jer prisutne čestice  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$  reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi u toku reakcije polimerizacije. Ove niskomolekulske lako isparljive komponente se ponašaju kao plastifikatori, njihova količina raste sa povećanjem udela  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$  u kompozitnim uzorcima i to je razlog zašto  $T_g$  uzoraka PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  opada sa povećanjem koncentracije čestica  $\text{TiO}_2\text{-PAA}$ .



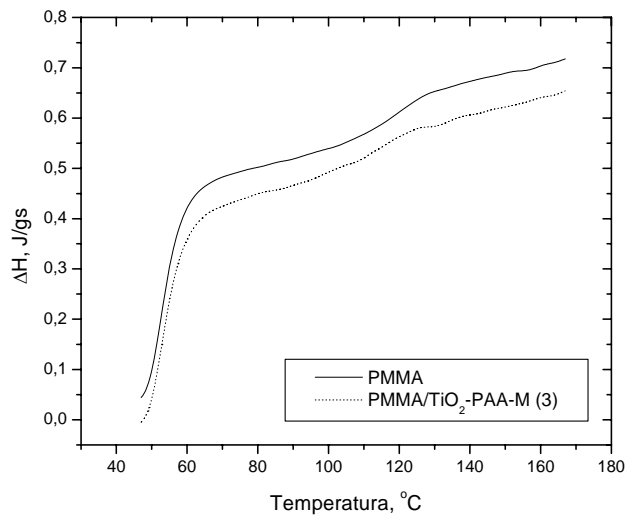
Slika 4.31. DSC krive PMMA-M i nanokompozita PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$

Da bi dokazali ovu pretpostavku, uzorci PMMA-M i PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  (3) su u atmosferi azota zagrejavani do 257 °C, brzinom grejanja od 10 °/min i ohlađeni do sobne temperature brzinom hlađenja 20 °/min. Ovo zagrevanje nema uticaja na degradaciju

PMMA jer je iz literature poznato da izotemska degradacija PMMA na temperaturama od 200 do 325 °C, u inertoj atmosferi azota, ne dovodi do smanjenja molarne mase PMMA.<sup>212</sup> Gubitak mase u toku zagrevanja je bio 1,5 % kod PMMA-M i 9,0 % kod uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3). Na slici 4.32. prikazane su TG i DTG krive PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) uzoraka dobijene u azotu posle zagrevanja. Vidi se da njihove DTG krive imaju samo jedan pik na 378 °C koji odgovara depolimerizaciji PMMA iniciranoj nasumičnim kidanjem osnovnog lanca, kao i da je temperatura početka gubitka mase za uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) pomerena ka višim temperaturama. Kod uzorka PMMA-M posle zagrevanja nema gubitka mase uzrokovanog depolimerizacijom iniciranom dvostrukim vezama na kraju lanca jer je veći deo tih dvostrukih veza proreagovao u toku zagrevanja.



Slika 4. 32. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) dobijene u azotu posle njihovog zagrevanja do 257 °C



Slika 4. 33. DSC krive uzoraka PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) posle zagrevanja do 257 °C u inertnoj atmosferi azota

Na slici 4.33. prikazane su DSC krive PMMA-M i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) uzoraka posle zagrevanja.  $T_g$  ovih uzoraka su 118 i 114 °C, na osnovu čega se vidi da TiO<sub>2</sub>-PAA čestice nemaju toliko značajan uticaj na  $T_g$  posle odstranjivanja niskomolekulskih komponenti iz uzoraka i da su one slične vrednostima  $T_g$  za uzorke PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-R kod kojih su niskomolekulske komponente odstranjene iz uzoraka u toku taloženja. Gubitak mase od 9 % u toku zagrevanja, pomeranje temperature početka gubitka mase ka većim temperaturama posle zagrevanja i povišenje  $T_g$  kompozitnog uzorka za 28 °C posle zagrevanja ukazuju da originalni kompozitni uzorci sadrže određenu količinu lako isparljivih niskomolekulskih komponenata nastalih u toku same reakcije polimerizacije.

#### 4.4.1.3. Nanokompoziti PMMA i TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni polimerizacijom u suspenziji

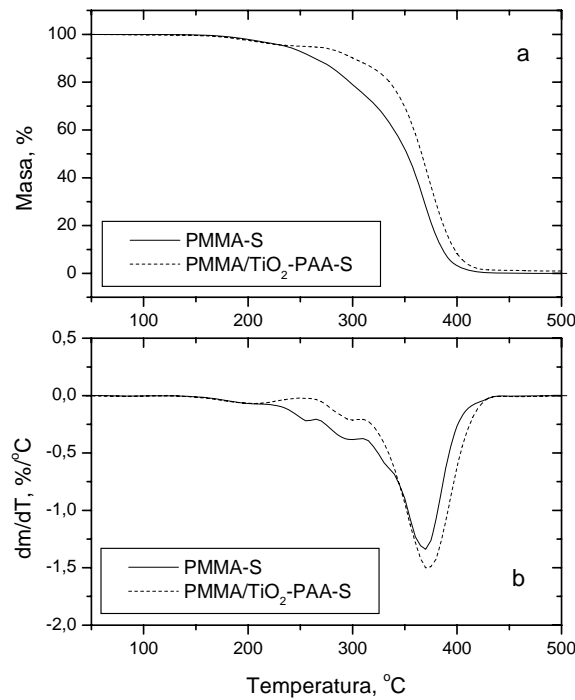
Suspensionom polimerizacijom MMA i MMA u kome su prethodno dispergovane čestice TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni su PMMA (PMMA-S) i kompozitni uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S, a njihova svojstva su prikazana u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Svojstva PMMA-S i nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S

Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	[ $\eta$ ] (dm <sup>3</sup> /kg)	$M_{\eta} \times 10^{-5}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PMMA-S	0	285	8,66	107
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-S	0,9	268	8,01	102

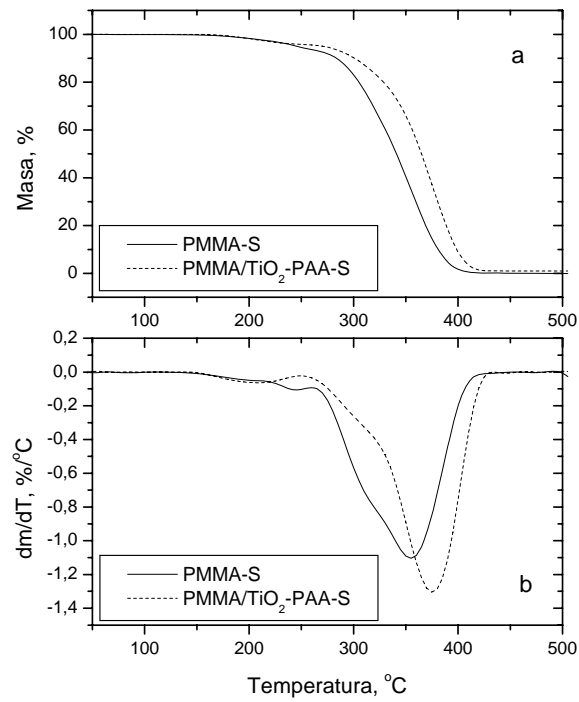
Molarne mase PMMA-S i PMMA ekstrahovanog iz uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S određene su merenjem viskoznosti razblaženih rastvora. Izračunate vrednosti [ $\eta$ ] i  $M_{\eta}$  prikazane su u tabela 4.3.. Iz tabele se vidi da uzorak PMMA ekstrahovan iz kompozitnog uzorka ima manju molarnu masu što ukazuje da čestice TiO<sub>2</sub>-PAA prisutne u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi. Na slici 4.34. prikazane su TG i DTG krive PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S uzoraka dobijene u azotu sa kojih se vidi da oba uzorka počinju da gube masu na istim temperaturama oko 180 °C. Uzorci su sintetisani na 80 °C i posle završetka reakcije polimerizacije nisu odgrevani na temperaturama većim od temperature ostakljivanja tako da nije dostignut maksimalni stepen konverzije i u uzorcima postoji zaostali monomer i zbog toga ovi uzorci počinju da gube masu na relativno niskoj temperaturi. Sa slike se takođe vidi da je gubitak mase prouzrokovan depolimerizacijom iniciranom dvostrukim vezama na kraju lanca manji kod kompozitnog uzorka što ukazuje da prisutne TiO<sub>2</sub>-PAA čestice reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi i smanjuju broj polimernih lanaca sa dvostrukim vezama na kraju. Zbog relativno velike molarne mase kod oba uzorka dominantan stupanj degradacije je depolimerizacija inicirana nasumičnim kidanjem osnovnog lanca.



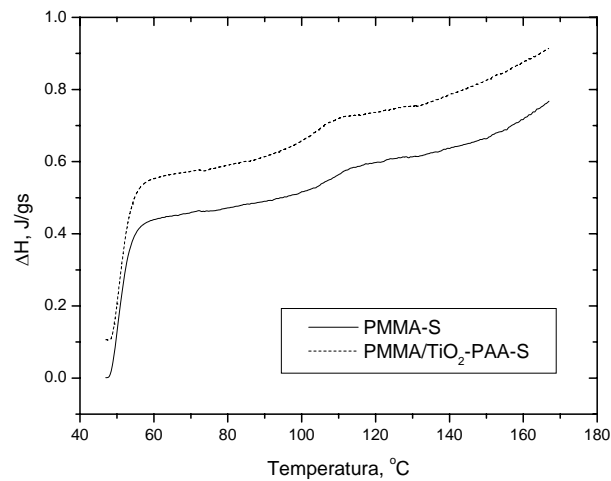


Slika 4.34. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S dobijene u azotu

Na slici 4.35. prikazane su TG i DTG krive PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S uzoraka dobijene u vazduhu. Početak gubitka mase, za oba uzorka, je na istim temperaturama kao i u azotu što ukazuje da on potiče od zaostalog monomera i eventualno prisutnih oligomera nastalih u toku polimerizacije. Takođe se vidi da je uticaj čestica TiO<sub>2</sub>-PAA na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice veći nego na njenu termičku stabilnost i da je DTG pik PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S uzorka za 20 °C pomeren ka višim temperaturama nego DTG pik PMMA-S, a razlozi za takvo ponašanje su verovatno isti kao kod kompozitnih uzoraka dobijenih u rastvoru i u masi, tj. što prisutne čestice TiO<sub>2</sub>-PAA inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA. Ono što se još može videti sa slike 4.35. jeste da DTG kriva uzorka PMMA-S ima dva dobro preklapljenika za razliku od DTG krive uzorka PMMA-M koji ima dva pika (slika 4.30.). Iako je suspenziona polimerizacija u osnovi polimerizacija u masi ova razlika je uzrokovana različitom dimenzijom ispitivanog uzorka. Uzorak PMMA-S je bio u obliku perlica dimenzija između 150 i 300 μm, dok je uzorak PMMA-M bio nešto većih dimenzija i deo tog uzorka je degradirao termički jer kiseonik nije difundovao po celoj zapremini uzorka.



Slika. 4.35. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S dobijene u vazduhu



Slika. 4.36. DSC krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S

Na slici 4.36. su prikazane DSC krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S na osnovu kojih su određene temperature ostakljivanja ovih uzoraka prikazane u tabeli 4.3. odakle se vidi da je  $T_g$  uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-S niža od  $T_g$  uzorka PMMA-S.

#### 4.4.1.4. Uticaj načina dobijanja na svojstva kompozita PMMA i nanočestica TiO<sub>2</sub>-PAA

Kada se u tabelama 4.1., 4.2. i 4.3. pogledaju vrednosti molarnih masa čistog PMMA i PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka dobijenih polimerizacijom u rastvoru, masi i suspenziji vidi se da se one razlikuju i da su određene načinom polimerizacije. Takođe se može videti i da su molarne mase PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka niže od molarnih masa čistog PMMA dobijenog na isti način, na osnovu čega se može zaključiti da nanočestice TiO<sub>2</sub>-PAA prisutne u toku polimerizacije u sva tri slučaja utiču na reakcije terminacije i dovode do smanjenja molarne mase PMMA matrice.

Takođe, ako se pogledaju vrednosti  $T_g$  za uzorke čistog PMMA i kompozitne uzorke dobijene na različite načine (tabele 4.1., 4.2. i 4.3.) videćemo da se i vrednosti  $T_g$  za uzorke čistog PMMA međusobno razlikuju, da najveću  $T_g$  ima PMMA-R a najnižu PMMA-S. Što se tiče kompozitnih uzoraka, oni imaju niže  $T_g$  od uzorka čistog PMMA dobijenog na isti način. Najniže vrednosti  $T_g$  imaju uzorci PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M jer oni sadrže najveću količinu isparljivih komponenata nastalih u toku polimerizacije, ali i posle uklanjanja tih isparljivih komponenata njihova  $T_g$  je niža od  $T_g$  PMMA-M. Može se reći da vrednosti  $T_g$  kompozitnih uzoraka zavise od načina njihovog dobijanja i da prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub>-PAA u PMMA matrici dovodi do snižavanja njenog  $T_g$ . Međutim, iz literature je poznato da PMMA loše kvasi površinu nemodifikovanih TiO<sub>2</sub> čestica što uzrokuje odbojne interakcije između čestica punila, TiO<sub>2</sub>, i PMMA matrice i dovodi do sniženja  $T_g$  u puno većoj meri nego u ovom slučaju.<sup>114,186,187</sup> Na osnovu toga se može zaključiti da modifikacija TiO<sub>2</sub> sa 6-PAA omogućuje bolju interakciju matrica/punilo pa je time sniženje  $T_g$  kompozitnih uzoraka neznatno u odnosu na čistu matricu.

Termička stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je na osnovu TG analize u azotu, a u tabelama 4.4. i 4.5. su prikazane temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase ( $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  i  $T_{50\%}$ ) i temperature pikova na DTG krivama ( $T_{max}$ ) uzoraka čistog PMMA i kompozitnih uzoraka sa približno istim sadržajem TiO<sub>2</sub>-PAA čestica koji su dobijeni polimerizacijom

u rastvoru, masi i u suspenziji. Poznato je da termička stabilnost PMMA zavisi od načina na koji je dobijen pa se stoga i vrednosti date u tabeli 4.4. razlikuju. Najizraženije razlike su za vrednosti  $T_{5\%}$ , a najveća vrednost  $T_{5\%}$  je dobijena za PMMA-M, razlike u vrednosti  $T_{10\%}$  i  $T_{50\%}$  su manje izražene. Položaj pikova na DTG krivama je karakterističan za ispitivanu brzinu grejanja, a samo uzorak PMMA-R ima pik koji potiče od degradacije inicirane kidanjem glava-glava. Vrednosti  $T_{5\%}$  se razlikuju i za kompozitne uzorke, najveća vrednost je dobijena za uzorak dobijen u rastvoru. Za uzorke dobijene u rastvoru i u supenziji dobijene vrednosti su veće od  $T_{5\%}$  odgovarajućih čistih uzoraka. Kompozitni uzorak dobijen u masi ima najnižu vrednost  $T_{5\%}$  od svih ispitivanih uzoraka jer sadrži najveću količinu niskomolekulskih komponenata. DTG krive kompozitnih uzoraka ne sadrže pik koji potiče od degradacije inicirane kidanjem veza glava-glava, a uzorak dobijen u masi sadrži samo pik koji potiče od degradacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca.  $T_{\max}$  su na istim temperaturama kao i kod čistih uzoraka PMMA.

Tabela 4.4. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama uzoraka PMMA ispitivanih u azotu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)	$T_{\max 3}$ (°C)
PMMA-R	230	267	357	185	290	382
PMMA-M	282	297	355	-	295	368
PMMA-S	235	260	350	-	295	370

Tabela 4.5. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u azotu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)	$T_{\max 3}$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-R (1)	280	297	369	-	296	380
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (3)	227	277	366	-	-	372
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-S	255	300	365	-	295	370

Termooksidativna stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je na osnovu TG analize u vazduhu, a u tabelama 4.6. i 4.7. su prikazane  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  i  $T_{\max}$  uzoraka čistog

PMMA i kompozitnih uzoraka sa približno istim sadržajem  $\text{TiO}_2$ -PAA čestica koji su dobijeni polimerizacijom u rastvoru, masi i u suspenziji. Vrednosti  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$  i  $T_{50\%}$  za kompozitne uzorke dobijene u rastvoru i u suspenziji su veće od odgovarajućih temperatura za čiste PMMA uzorke, a najbolju termooksidativnu stabilnost ima uzorak dobijen u rastvoru. Kompozitni uzorak dobijen u masi ima najnižu vrednost  $T_{5\%}$  i najlošiju termooksidativnu stabilnost od svih ispitivanih uzoraka jer sadrži najveću količinu niskomolekulskih komponenata. DTG krive kompozitnih uzoraka sadrže samo po jedan pik koji je za tridesetak stepeni pomeren ka višim temperaturama u odnosu na pikove čistih uzoraka PMMA. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da termička i termooksidativna stabilnost kompozitnih uzoraka zavise od načina njihovog dobijanja i da kompoziti dobijeni u rastvoru i u suspenziji imaju bolju termičku i termooksidativnu stabilnost od čistog PMMA dobijenog na isti način.

Tabela 4.6. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama uzoraka PMMA ispitivanih u vazduhu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)
PMMA-R	276	286	321	-	326
PMMA-M	284	290	319	297	338
PMMA-S	245	280	340	-	355

Tabela 4.7. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u vazduhu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)
PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-R (1)	291	314	357	-	363
PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-M (3)	227	273	362	-	370
PMMA/ $\text{TiO}_2$ -PAA-S	270	300	365	-	375

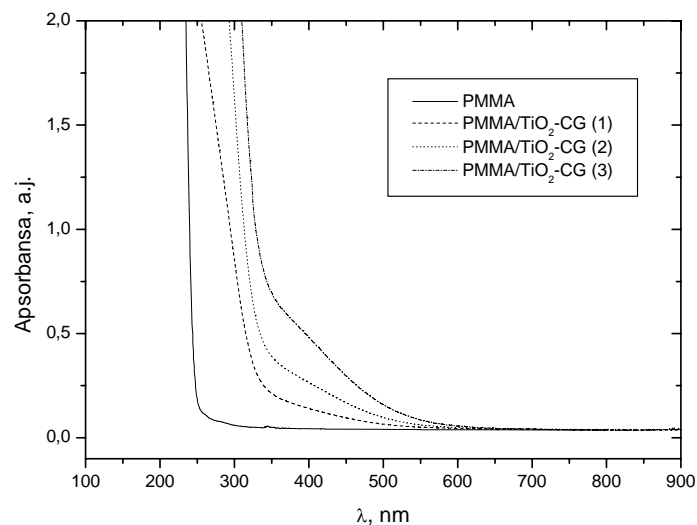
#### 4.4.2. Nanokompoziti PMMA i nanočestica TiO<sub>2</sub> površinski modifikovanih estrima galne kiseline

Polimerizacijom MMA u toluenu u kome su prethodno dispergovane nanočestice TiO<sub>2</sub> površinski modifikovane sa cetil galatom sintetisana su tri uzorka nanokompozita (PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG) sa različitim udelom TiO<sub>2</sub> (tabela 4.8.).

Tabela 4.8. Svojstva PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita

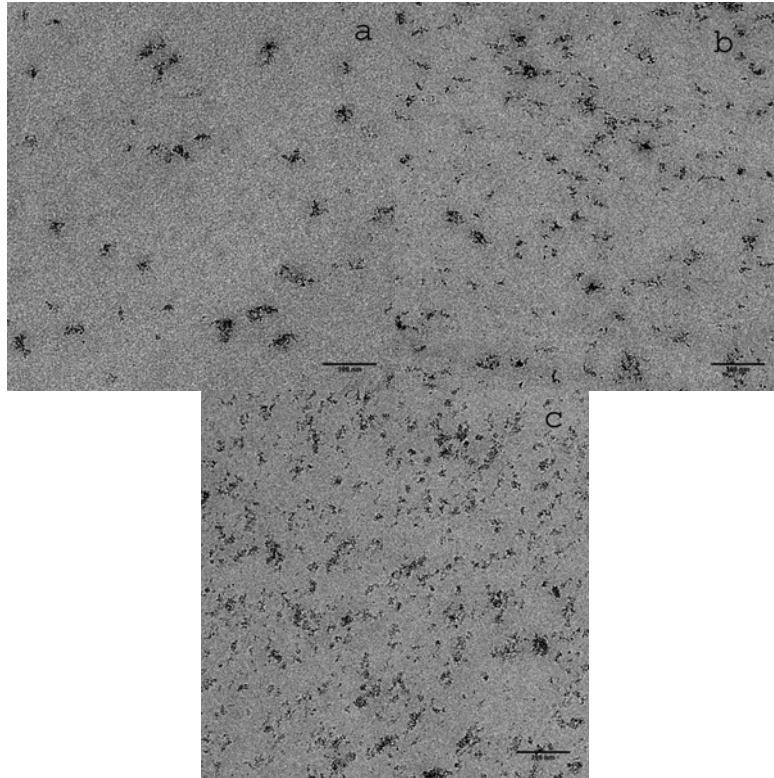
Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	[ $\eta$ ] (dm <sup>3</sup> /kg)	$M_{\eta} \times 10^{-4}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (1)	0,5	44,3	8,21	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (2)	1,0	43,8	8,09	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	2,0	42,9	7,88	120

Na slici 4.37. su prikazani apsorpcioni spektri PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita sa koje se vidi da ispitivani kompozitni uzorci počinju da apsorbuju zračenje ispod 650 nm što se poklapa sa oblašću u kojoj apsorbuju TiO<sub>2</sub>-CG čestice (slika 4.14.) i što ukazuje da su one u nepromenjenom obliku prisutne u PMMA matrici.



Slika 4.37. Apсорpcioni spektri PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita

Na slici 4.38. su prikazani TEM mikrogrami PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG uzoraka sa kojih se vidi da su TiO<sub>2</sub>-CG čestice dobro dispergovane u PMMA matrici.

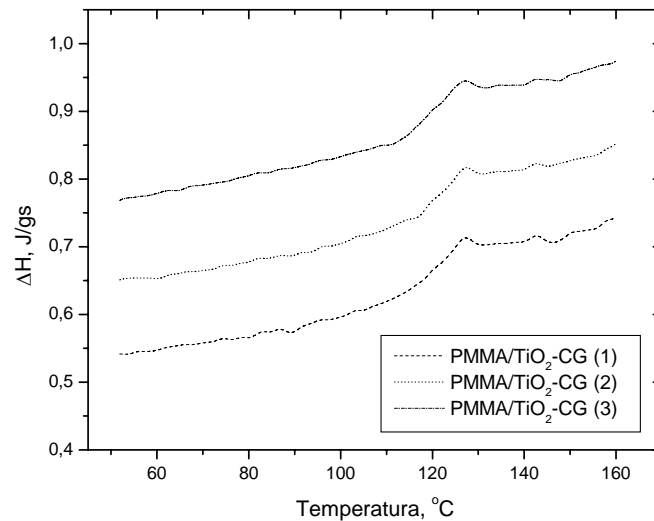


Slika 4.38. TEM mikrogram: a) PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG (1), b) PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG (2) i c) PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG (3) nanokompozita

Korišćenjem rezultata određivanja viskoznosti razblaženih rastvora sintetisanih uzoraka PMMA različitih koncentracija izračunate su vrednosti  $[\eta]$  pomoću kojih su iz jednačine Kun-Mark-Houvinke izračunate vrednost  $M_\eta$  za date uzorke. Dobijene vrednosti  $[\eta]$  u hloroformu i izračunate vrednosti  $M_\eta$  su prikazane u tabeli 4.8. Na osnovu vrednosti iz tabele vidi se da su  $M_\eta$  PMMA uzoraka ekstrahovanih iz PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG niže od  $M_\eta$  čistog PMMA (tabela 4.1.) i da sa povećanjem udela TiO<sub>2</sub>-CG nanočestica u kompozitu molarna masa PMMA matrice opada. Na osnovu ovoga se može zaključiti da TiO<sub>2</sub>-CG čestice prisutne u reakcionoj smeši u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi i dovode do smanjenja molarne mase PMMA.

Na slici 4.39. su prikazane DSC krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita na osnovu kojih su određene vrednosti  $T_g$ , koje su prikazane u tabeli 4.8. Dobijene vrednosti  $T_g$  su iste za

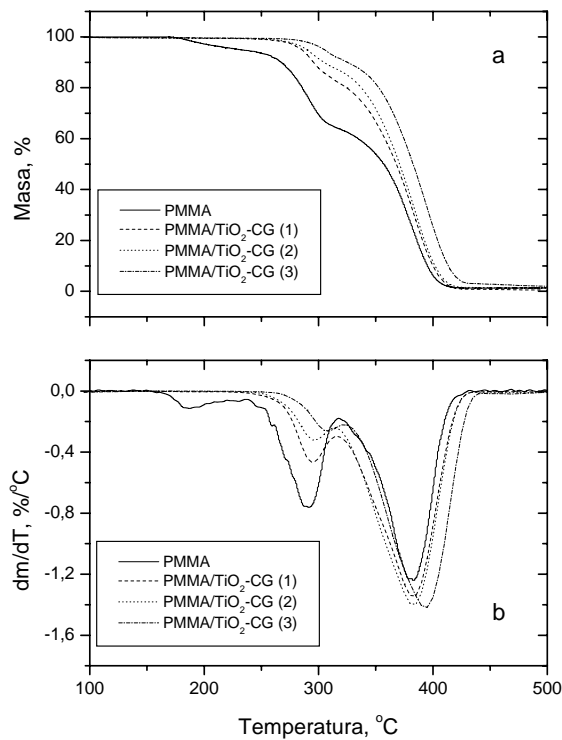
sve ispitivane uzorke, što znači da prisutne  $\text{TiO}_2\text{-CG}$  čestice u ispitivanom opsegu koncentracija nemaju uticaj na pokretljivost segmenata PMMA lanaca, verovatno usled slabe interakcije između  $\text{TiO}_2\text{-CG}$  nanočestica i PMMA matrice.



Slika 4. 39. DSC krive PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  nanokompozita

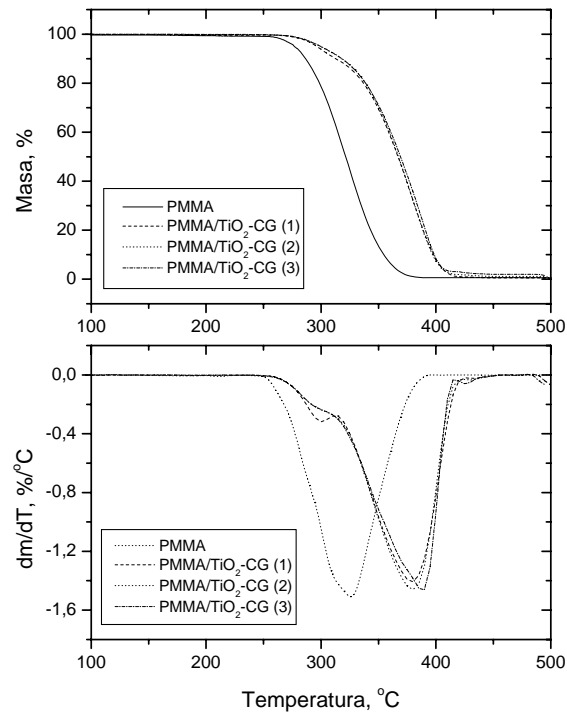
Termička stabilnost PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  nanokompozita određena je na osnovu TG analize urađene u azotu, a TG i DTG krive PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  uzoraka prikazane su na slici 4.40. Depolimerizacija PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  uzoraka odigrava se u dva stupnja i na DTG krivama se uočavaju dva pika koji potiču od depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca, a odsustvo pika na oko 190 °C ukazuje na nepostojanje veza glava-glava. Kod PMMA-R uzorka ti pikovi su na 290 i 380 °C (slika 4.24.), a za uzorke PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  oni se pomeraju ka većim temperaturama tako da za uzorak PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  (3) ovi pikovi su na 305 i 395 °C. Intenzitet prvog pika, koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca, kod PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-CG}$  uzoraka se smanjuje sa povećanjem udela  $\text{TiO}_2\text{-CG}$  čestica u PMMA matrici. Na osnovu ovoga se može zaključiti da broj polimernih lanaca sa dvostrukom vezom na kraju opada sa povećanjem udela  $\text{TiO}_2\text{-CG}$  čestica u PMMA matrici, a to, kao i odsustvo veza glava-glava, ukazuje da čestice  $\text{TiO}_2\text{-CG}$  prisutne u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi.





Slika 4. 40. TG (a) i DTG (b) krive PMMA i PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita dobijene u azotu

Uticaj prisutnih TiO<sub>2</sub>-CG nanočestica na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice izučavana je na osnovu TGA izvedene u vazduhu. TG i DTG krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG uzoraka dobijene u vazduhu prikazane su na slici 4.41. Sa slike se vidi da je termooksidativna stabilnost PMMA matrice u znatnoj meri poboljšana inkorporacijom TiO<sub>2</sub>-CG nanočestica i da koncentracija TiO<sub>2</sub>-CG nema uticaja na termooksidativnu stabilnost matrice u ispitivanom opsegu koncentracija. PMMA-R ima DTG pik na 325 °C dok je on kod PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita pomeren na oko 380 °C, što ukazuje da prisutne TiO<sub>2</sub>-CG nanočestice inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA. Uticaj TiO<sub>2</sub>-CG čestica na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice mogao bi se dovesti u vezu sa površinskom reakcijom kiseonika i TiO<sub>2</sub> na isti način kao i u slučaju TiO<sub>2</sub>-PAA čestica.



Slika 4. 41. TG (a) i DTG (b) krive PMMA i PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita dobijene u vazduhu

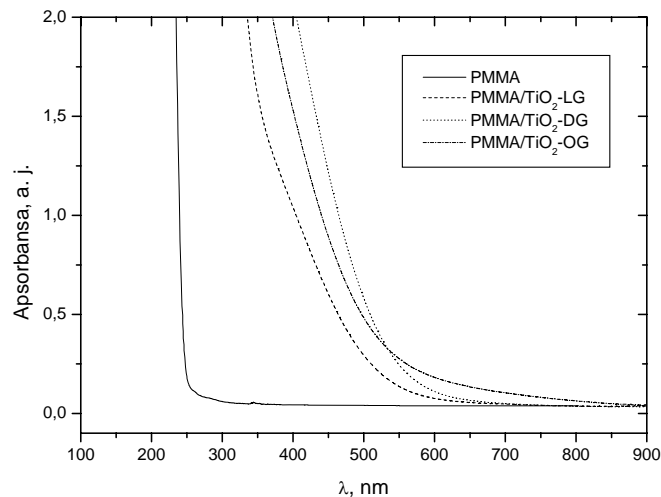
Sintetisana su još tri uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub> kompozita sa približno istim sadržajem TiO<sub>2</sub> čestica čija je površinska modifikacija izvršena sa tri različita estra galne kiseline, oktil galatom (PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG), decil galatom (PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG) i lauril galatom (PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG), a njihova svojstva su prikazana u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Svojstva PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita

Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	[ $\eta$ ] (dm <sup>3</sup> /kg)	$M_{\eta} \times 10^{-4}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -OG	2,1	43,7	8,06	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -DG	2,4	42,5	7,78	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -LG	1,9	41,8	7,62	120

$M_n$  uzoraka PMMA ekstrahovanih iz ovih kompozitnih uzoraka određene su na osnovu viskozimetrijskih merenja gde je, kao i u prethodnim slučajevima, kao rastvarač korišćen hloroform. Na osnovu izračunatih vrednosti  $M_n$  prikazanih u tabeli 4.9. i 4.8. može se reći da nema značajnije razlike u vrednosti  $M_n$  PMMA ekstrahovanog iz kompozita sa približno istim sadržajem  $TiO_2$  čestica i da na dobijene vrednosti  $M_n$  nema uticaja to kojim je estrom izvršena površinska modifikacija  $TiO_2$ .

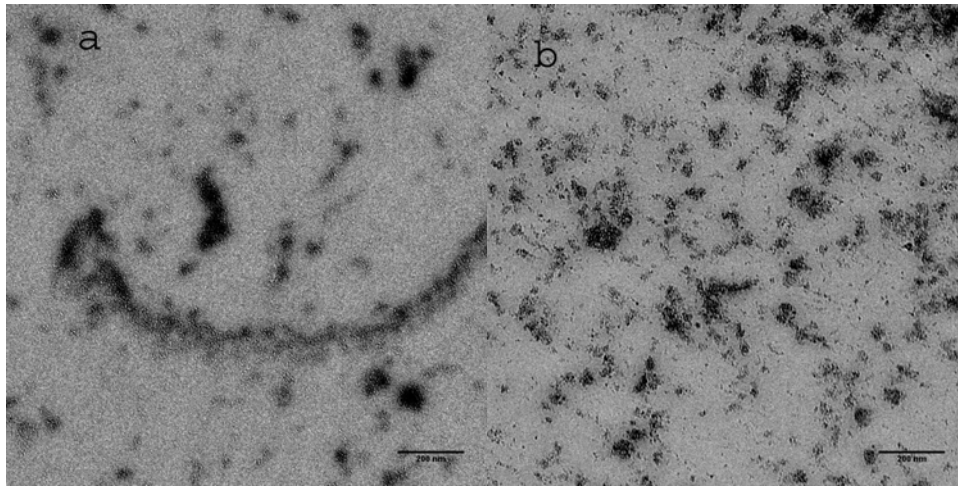
Na slici 4.42. su prikazani apsorpcioni spektri PMMA/ $TiO_2$ -LG, PMMA/ $TiO_2$ -DG i PMMA/ $TiO_2$ -OG nanokompozita sa koje se vidi da ispitivani kompozitni uzorci počinju da apsorbuju zračenje na istim talasnim dužinama kao  $TiO_2$ -OG,  $TiO_2$ -DG i  $TiO_2$ -LG čestice pre inkorporacije u PMMA matricu (slika 4.14.), što ukazuje da su one u nepromenjenom obliku prisutne u PMMA matrici.



Slika 4.42. Apсорpcioni spektri uzoraka PMMA, PMMA/ $TiO_2$ -LG, PMMA/ $TiO_2$ -DG i PMMA/ $TiO_2$ -OG

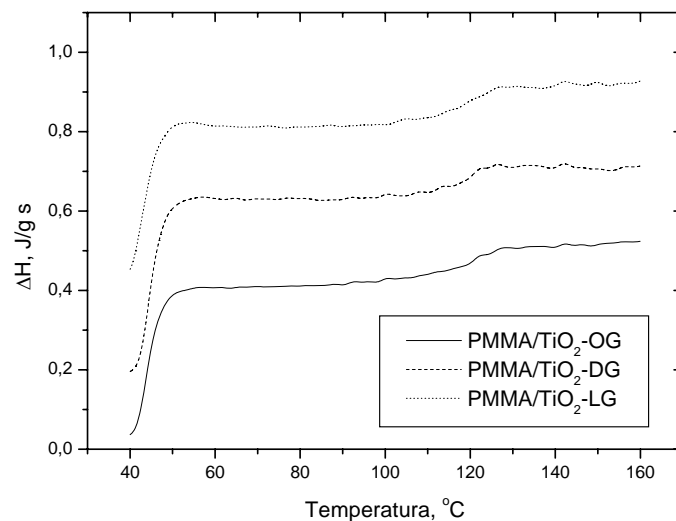
Na slici 4.43. su prikazani TEM mikrogrami PMMA/ $TiO_2$ -DG i PMMA/ $TiO_2$ -LG uzoraka sa kojih se vidi da je došlo do aglomeracije  $TiO_2$ -DG i  $TiO_2$ -LG čestica. Ako se dobijeni mikrogrami PMMA/ $TiO_2$ -DG i PMMA/ $TiO_2$ -LG uzoraka uporede sa mikrogramom PMMA/ $TiO_2$ -CG (3) uzorka videće se da su  $TiO_2$ -CG čestice bolje dispergovane u PMMA matrici i da je kod njih aglomerizacija manje izražena nego u slučaju  $TiO_2$ -DG i  $TiO_2$ -LG čestica. Što se tiče uzorka PMMA/ $TiO_2$ -OG, u obliku filma, kod njega se već golim okom može videti da je došlo do razdvajanja faza. Na osnovu ovoga se može zaključiti da se bolja mešljivost  $TiO_2$  čestica površinski modifikovanih

estrima galne kiseline i PMMA matrice može postići povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca estarske alkil grupe.



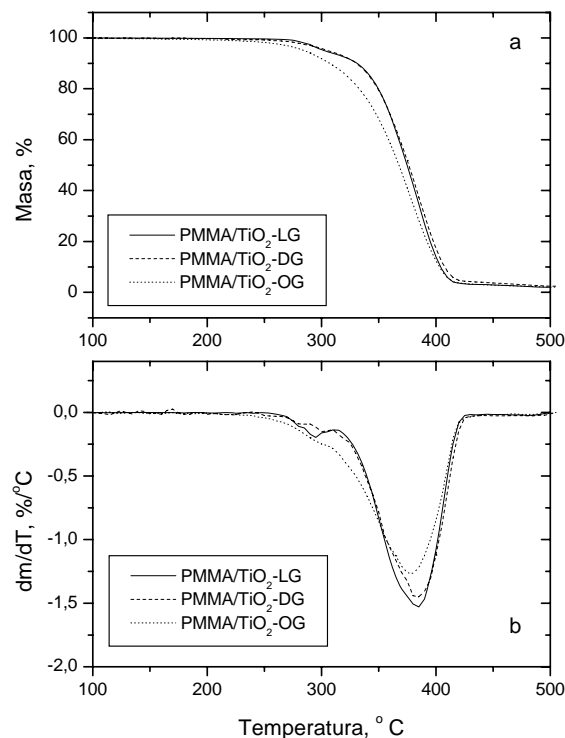
Slika 4.43. TEM mikrogram: a) PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i b) PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita

Na slici 4.44. su prikazane DSC krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita na osnovu kojih su određene  $T_g$  koje su prikazane u tabeli 4.9. Dobijene vrednosti  $T_g$  su iste za sve ispitivane uzorke, što ukazuje na slabu interakciju između čestica punila i PMMA matrice i da čestice punila nemaju uticaj na pokretljivost segmenata PMMA lanaca.



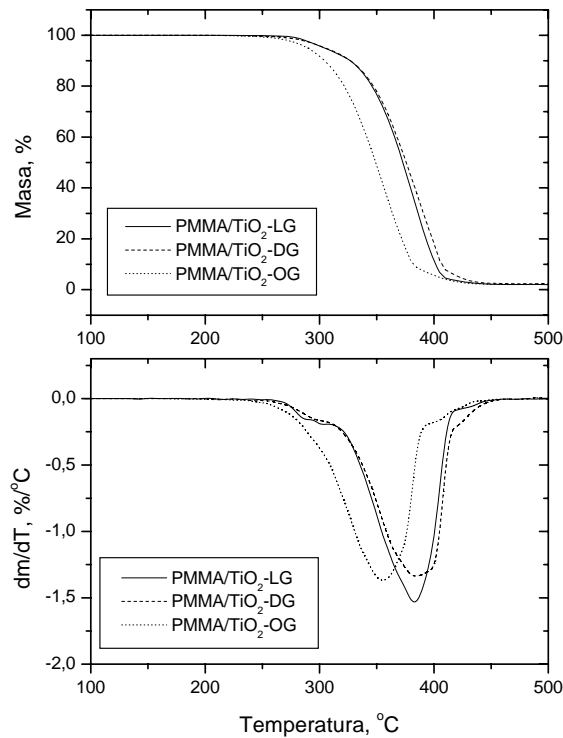
Slika 4.44. DSC krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita

Na slici 4.45 prikazane su TG i DTG krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG uzoraka dobijene u azotu. Termička degradacija ovih uzoraka odigrava se u dva stupnja i na DTG krivama se uočavaju dva pika koji potiču od depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca, a odsustvo pika na oko 190 °C ukazuje na nepostojanje veza glava-glava. Kod čistog PMMA uzorka ti pikovi su na 290 i 380 °C (slika 4.24.), a za PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG uzorke oni se pomeraju ka višim temperaturama i nalaze se na 295 i 385 °C. Sa slike 4.45. se vidi da uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG počinje da gubi masu na nešto nižim temperaturama nego druga dva uzorka. Razlog za to je loša mešljivost punila i matrice pa je samim tim i uticaj TiO<sub>2</sub>-OG čestica na termičku stabilnost PMMA mali. U slučaju druga dva uzorka TG krive se poklapaju, što znači da na termičku stabilnost matrice utiče količina samog TiO<sub>2</sub> u njoj, a da je uticaj estra galne kiseline koji je upotrebljen za površinsku modifikaciju TiO<sub>2</sub> zanemarljiv.



Slika 4.45. TG (a) i DTG (b) krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita dobijene u azotu

Na slici 4.46 prikazane su TG i DTG krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG uzoraka dobijene u vazduhu. Sa slike se vidi da je termooksidativna stabilnost PMMA matrice u znatnoj meri poboljšana inkorporacijom TiO<sub>2</sub>-OG, TiO<sub>2</sub>-DG i TiO<sub>2</sub>-LG nanočestica. PMMA-R ima DTG pik na 325 °C dok je on kod PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita pomeren na oko 380 °C, a kod PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG uzorka na 355 °C. U slučaju PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG uzorka došlo je do razdvajanja faza tako da je uticaj TiO<sub>2</sub>-OG čestica na termooksidativnu stabilnost PMMA manji nego uticaj TiO<sub>2</sub>-DG i TiO<sub>2</sub>-LG. TG krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG uzorka se poklapaju, što znači da je uticaj estra galne kiseline koji je upotrebljen za površinsku modifikaciju TiO<sub>2</sub> zanemarljiv na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice.



Slika 4.46. TG (a) i DTG (b) krive PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita dobijene u vazduhu

#### 4.4.2.1. Uticaj površinske modifikacije TiO<sub>2</sub> na svojstva PMMA/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

U prethodnim poglavljima prikazani su rezultati ispitivanja svojstava nanokompozita PMMA sa česticama TiO<sub>2</sub> modifikovanim sa 6-PAA i estrima galne kiseline različite dužine ugljovodoničnog lanca estarske alkil grupe. U cilju poređenja uticaja površinske modifikacije čestica TiO<sub>2</sub> na svojstva nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub> u tabeli 4.10. i 4.11. prikazana su neka od svojstava ovih kompozita sa približno istim sadržajem TiO<sub>2</sub>.

Ako se uporede rezultati iz tabele 4.10. vidi se da su molarne mase PMMA ekstrahovane iz ovih kompozitnih uzoraka približno iste i da na njihove vrednosti nema uticaja površinska modifikacija TiO<sub>2</sub>. Takođe vrednosti  $T_g$  ovih kompozita, prikazane u istoj tabeli, su približno iste što ukazuje da površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> nema uticaj na vrednosti  $T_g$ .

Tabela 4.10. Sadržaj TiO<sub>2</sub>,  $M_n$  i  $T_g$  kompozitnih uzoraka

Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	$M_n \times 10^{-4}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	1,8	7,84	118
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	2,0	8,09	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -LG	1,9	7,62	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -DG	2,4	7,78	120
PMMA/TiO <sub>2</sub> -OG	2,1	8,06	120

Poređenje termičke i termooksidativne stabilnosti ovih uzoraka izvršeno je na osnovu dobijenih vrednosti  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  i  $T_{max}$  za ispitivanja izvršena u azotu i u vazduhu (tabela 4.11. i 4.12.). Ako se porede vrednosti iz tabele 4.11. za uzorke PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA (2) i PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG (3), kod kojih je površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena sa dva jedinjenja, čiji je nepolarni deo isti (predstavljen je sa ugljovodoničnim lancem od 16 ugljenikovih atoma) a razlikuju im se polarni delovi, vidi se da bolju termičku stabilnost ima uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG (3).

Tabela 4.11. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u azotu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)	$T_{\max 2}$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	282	302	372	295	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	305	330	387	305	395
PMMA/TiO <sub>2</sub> -LG	303	330	375	295	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -DG	305	330	375	295	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -OG	285	305	367	295	378

Takođe, ako se porede vrednosti iz iste tabele za uzorke kod kojih je modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena estrima galne kiseline, gde je polarni deo isti u sva četiri slučaja ali se veličina nepolarnog dela razlikuje, vidi se da nema bitnije razlike u termičkoj stabilnosti uzoraka, osim što uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG, kod koga je modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena estrom galne kiseline najmanje dužine ugljovodoničnog lanca, ima lošiju termičku stabilnost od ostalih. Razlog za to je loša mešljivost faza, jer je zbog nedovoljne veličine nepolarnog dela došlo do aglomerizacije i ukрупnjavanja čestica TiO<sub>2</sub>-OG u kompozitu.

Tabela 4.12. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u vazduhu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max 1}$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	288	309	359	368
PMMA/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	300	315	370	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -LG	305	325	372	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -DG	305	325	375	385
PMMA/TiO <sub>2</sub> -OG	290	305	348	355

Što se tiče termooksidativne stabilnosti i rezultata prikazanih u tabeli 4.12. oni prate potpuno isti trend kao i rezultati dobijeni za termičku stabilnost ispitivanih uzoraka. Uzorci PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA (2) i PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG imaju lošiju termooksidativnu stabilnost od preostala tri. Na osnovu ovih rezultata može se doći do zaključka da



površinska modifikacija  $\text{TiO}_2$  čestica utiče na termička svojstva kompozita i da se izborom vrste i veličine nepolarnog i polarnog dela jedinjenja upotrebljenog za površinsku modifikaciju  $\text{TiO}_2$  mogu menjati svojstva PMMA/ $\text{TiO}_2$  kompozita.

#### 4.5. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NANOKOMPOZITA

PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kompoziti u obliku ploča sa različitim udelom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica su dobijeni polimerizacijom u masi MMA u kome su prethodno dispergovane čestice  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Kao punilo su korišćene dve vrste  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  čestica, u obliku štapića ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ ) i u obliku kocki ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ ). Svi uzorci su dobijeni na potpuno isti način i pod istim eksperimentalnim uslovima kao i PMMA/ $\text{TiO}_2\text{-PAA-M}$  uzorci.

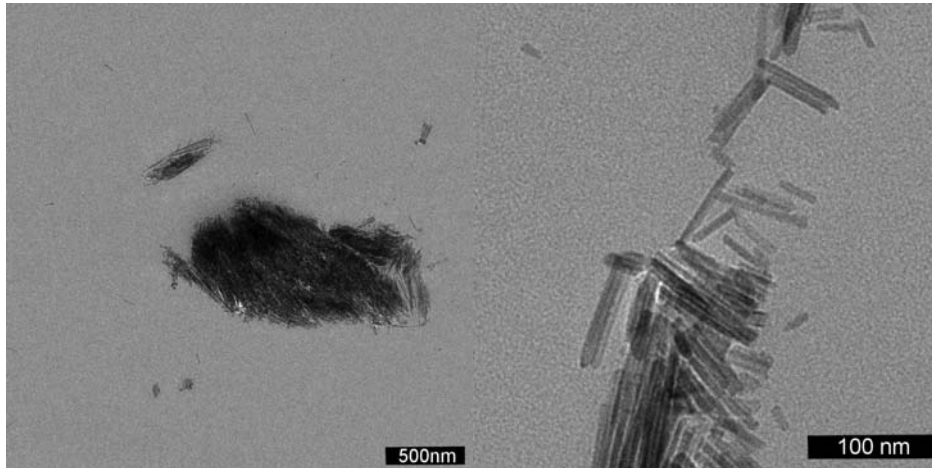
##### 4.5.1. Nanokompoziti PMMA i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ čestica u obliku štapića

Sintetisana su tri uzorka nanokompozita PMMA i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  nanočestica (PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ ) sa različitim udelom  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  čestica (tabela 4.13.).

Tabela 4.13. Svojstva PMMA-M i PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  nanokompozita

Uzorak	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , (mas.%)	$M_w \times 10^{-5}$ , (g/mol)	PDI	$T_g$ , (°C)
PMMA-M	0	13,9	5,24	110
PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ (1)	0,2	12,6	4,94	103
PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ (2)	0,4	10,9	4,55	101
PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$ (3)	0,8	9,98	4,09	100

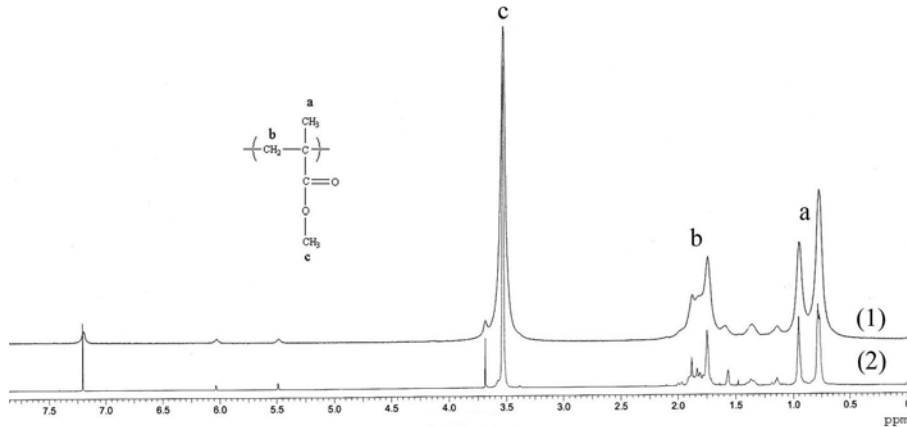
Na slici 4.47. prikazan je TEM mikrogram PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  (3) uzorka sa koga se vidi da je došlo do agregacije  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  čestica i da postoji određena količina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  čestica čija je dužina manja nego pre inkorporacije u PMMA matricu jer je najverovatnije došlo do njihovog lomljenja pod dejstvom ultrazvuka prilikom dispergovanja u MMA.



Slika 4.47. TEM mikrogram PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) nanokompozita

Molarne mase i PDI sintetisanih uzoraka PMMA su određene na osnovu GPC merenja i prikazane su u tabeli 4.12. PMMA-M ima najveću molarnu masu i PDI, dok dobijene vrednosti molarnih masa i PDI uzoraka PMMA sintetisanih u prisustvu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica opadaju sa povećanjem udela  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica u kompozitu. Dobijeni rezultati ukazuju da se  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice, prisutne u reakcionoj smeši u toku polimerizacije, ponašaju kao hvatači radikala, a to je u saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli Bamford i saradnici, koji su ispitivali polimerizaciju vinilnih monomera u organskim rastvaračima u prisustvu ferihlorida. Oni su utvrdili da se Fe(III) jon ponaša kao hvatač slobodnih radikala u nevodnim rastvorima.<sup>219</sup>

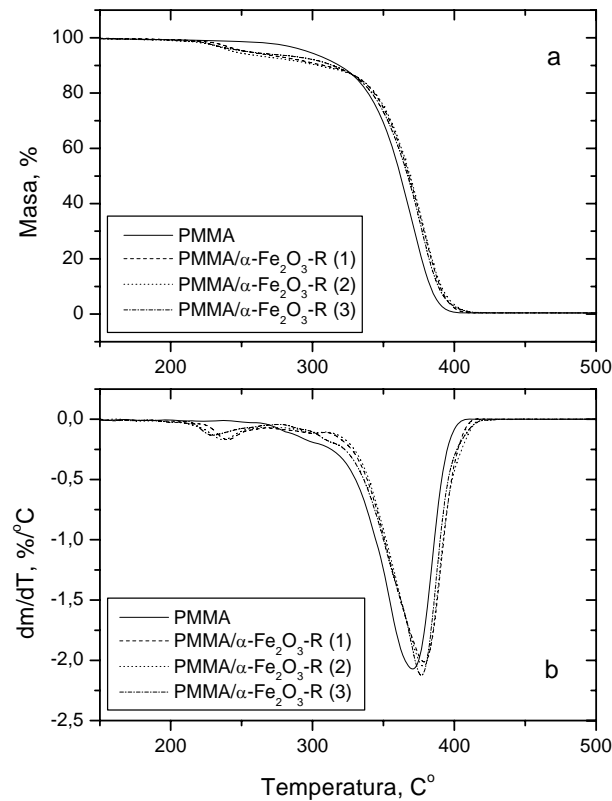
Količina neproreagovalih dvostrukih veza u ispitivanim uzorcima određena je, kao i u slučaju PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M uzoraka, na osnovu <sup>1</sup>H NMR spektroskopije. Na slici 4.48. prikazani su <sup>1</sup>H NMR spektri PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) nanokompozita i PMMA-M. Količina neproreagovalih dvostrukih veza izračunata na osnovu <sup>1</sup>H NMR spektroskopije približno je ista za sve uzorke, 1,8 % za PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) i 2 % za PMMA-M, što ukazuje da je i količina eventualno zaostalog monomera u ovim uzorcima približno ista.



Slika 4.48. <sup>1</sup>H NMR spektar: 1) PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) nanokompozita i 2) PMMA-M

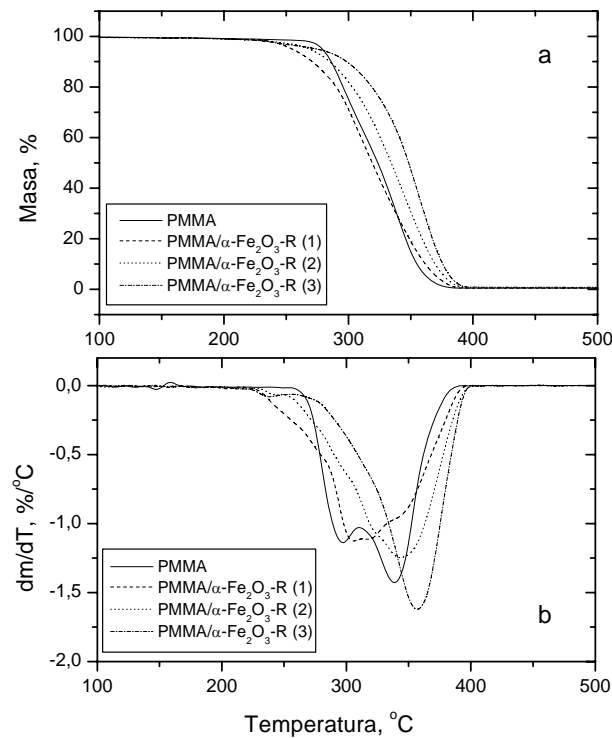
Termička stabilnost PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka određena je na osnovu TG u azotu, a TG i DTG krive su prikazane na slici 4.49. Na osnovu TG i DTG krivih PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka vidi se da se njihova termička degradacija odigrava isključivo depolimerizacijom iniciranom nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Pik koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj nasumičnim kidanjem osnovnog lanca kod PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka je pomeren za desetak stepeni ka višim temperaturama u odnosu na PMMA-M i temperatura pika je nezavisna od udela α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R u kompozitu, što ukazuje da u ispitivanom opsegu koncentracija α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica njihov sadržaj nema značajnijeg uticaja na termičku stabilnost PMMA matrice. Depolimerizacija je inicirana isključivo nasumičnim kidanjem osnovnog lanca jer je mali uticaj veza glava-glava na termičku stabilnost PMMA zbog velike molarne mase. Pored toga, mali je broj dvostrukih veza na krajevima PMMA lanaca jer se α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice ponašaju kao hvatači radikala u toku polimerizacije.

Termooksidativna stabilnost PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka je ispitivana na osnovu TGA u vazduhu, a dobijene TG i DTG krive su prikazane na slici 4.50. Sa slike se vidi da je uticaj α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R na termooksidativnu stabilnost puno veći nego na termičku stabilnost PMMA matrice. Uvođenjem α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica u PMMA matricu njena degradacija je pomerenka ka višim temperaturama i dolazi do smanjenja intenziteta prvog DTG pika tako da uzorak sa najvećim sadržajem α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica, PMMA/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3), na DTG krivi ima samo jedan pik na 360 ° C. Na osnovu ovoga se može zaključiti da prisutne α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA.



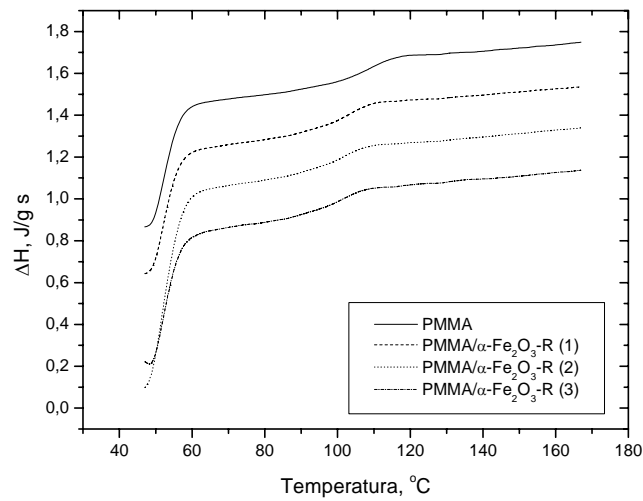
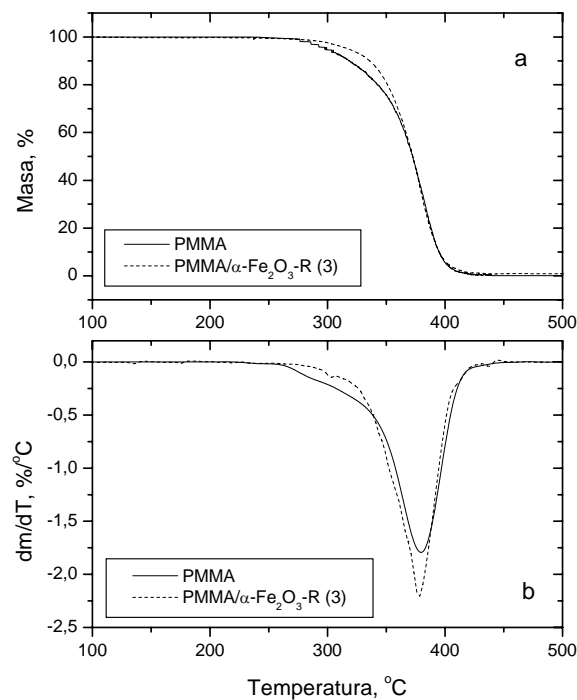
Slika 4. 49. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka dobijene u inertnoj atmosferi azota

Sa slika 4.49. i 4.50. se takođe može videti da, bez obzira na atmosferu u kojoj su TG merenja izvršena, kompozitni uzorci počinju da gube masu na temperaturama nešto malo preko 200 °C i da na DTG krivama, dobijenim u azotu (slika 4.49.b), imaju dodatni pik na 235 °C koji se ne može pripisati ni depolimerizaciji iniciranoj kidanjem veza glava-glava ni depolimerizaciji iniciranoj dvostrukim vezama na krajevima lanaca. Sem toga, u nekim ranijim radovima gde su uzorci dobijeni mešanjem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica sa komercijalnim uzorcima PMMA ove pojave nisu uočene. Sve ovo ukazuje da u kompozitnim uzorcima postoji određena količina niskomolekulskih, lako isparljivih komponenata koje su nastale u toku reakcije polimerizacije. U prilog ovoj tvrdnji idu i vrednosti  $T_g$  nanokompozita prikazane u tabeli 4.12. koje su dobijene na osnovu DSC merenja (slika 4.51.) gde se vidi da sa povećanjem udela  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica u kompozitnim uzorcima  $T_g$  kompozita opada. Razlog tome je prisustvo određene količine niskomolekulskih komponenata koje deluju kao plastifikatori i dovode do snižavanja  $T_g$  kompozita.

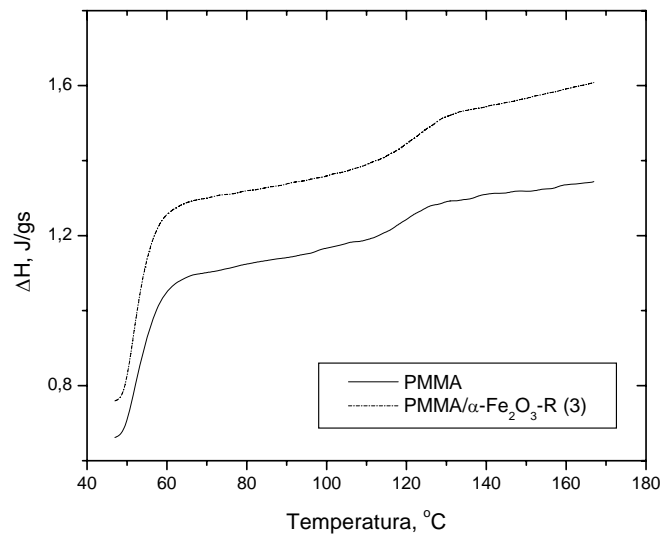


Slika 4. 50. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka dobijene u vazduhu

Da bi dokazali ovu pretpostavku uzorci PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) su zagrejani do 257 °C i ohlađeni do sobne temperature u inertnoj atmosferi azota. Uzorci PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) su izgubili 0,9 i 6,8 % od svoje inicijalne mase, respektivno. TG i DTG krive ovako tretiranih uzoraka dobijene u azotu prikazane su na slici 4.52. Sa slike se može videti da su TG i DTG krive za PMMA-M iste pre i posle odgrevanja dok kod uzorka PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) temperatura početka gubitka mase je viša posle nego pre odgrevanja i pik na 235 °C je nestao. Dobijeni rezultati potvrđuju pretpostavku da kompozitni uzorci sadrže određenu količinu niskomolekulskih lako isparljivih komponenata i da DTG pik na 235 °C odgovara gubitku mase prouzrokovanom njihovim isparavanjem.<sup>220</sup>

Slika 4. 51. DSC krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  nanokompozitaSlika 4. 52. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  (3) uzoraka dobijene u azotu posle njihovog zagrevanja do 257 °C

Na slici 4.53. prikazane su DSC krive odgrevanih PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) uzoraka sa koje se vidi da su  $T_g$  odgrevanih uzoraka 118 i 122 °C. Ovi rezultati ukazuju da postoje dva suprotna efekta koji utiču na vrednost  $T_g$  kompozitnih uzoraka: prisutne  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice vode ka povećanju  $T_g$ , a prisustvo niskomolekulskih komponenata, koje deluju kao plastifikator, dovodi do snižavanja  $T_g$  kompozita. Na vrednost  $T_g$  originalnih kompozitnih uzoraka dominantan uticaj imaju niskomolekulske komponente, a posle njihovog odstranjivanja iz uzoraka dolazi do izražaja uticaj  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica i zato posle odgrevanja kompozitni uzorci pokazuju više vrednosti  $T_g$  nego čist PMMA.



Slika 4. 53. DSC krive odgrevanih PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) uzoraka

#### 4.5.2. Nanokompoziti PMMA i $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čestica u obliku kockica

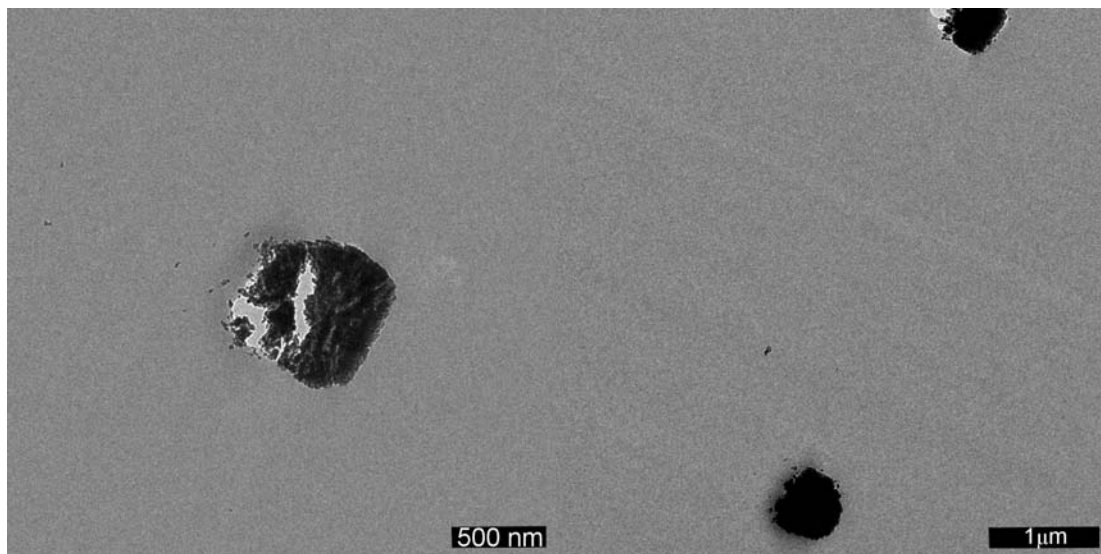
Sintetisana su tri uzorka nanokompozita PMMA i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C nanočestica (PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C) sa različitim udelom  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica (tabela 4.14.).

Na slici 4.54. prikazan je TEM mikrogram PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) uzorka sa koga se vidi da su  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice dobro dispergovane u PMMA matrici i da je rastojanje između čestica nekoliko puta veće od dimenzija samih čestica.

Tabela 4.14. Svojstva PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C nanokompozita

Uzorak	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (mas.%)	$M_w \times 10^{-5}$ , (g/mol)	PDI	$T_g$ , (°C)
PMMA-M	0	16,0	6,91	117
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (1)	0,2	19,1	7,42	117
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (2)	0,4	-	-	117
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (3)	0,8	17,3	7,57	117

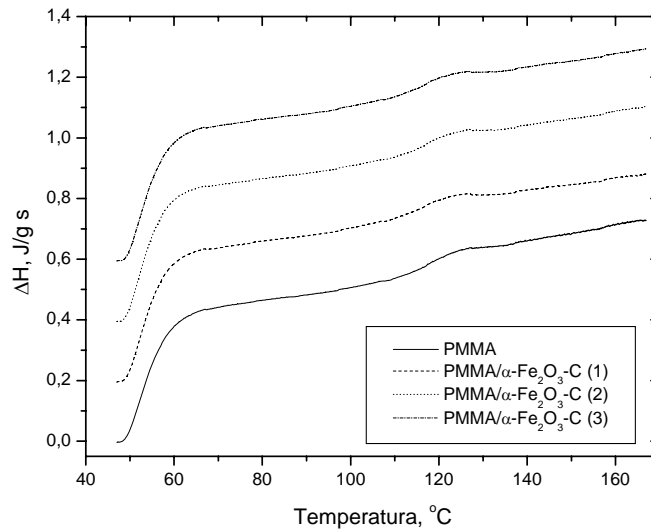
Molarne mase i PDI sintetisanih uzoraka PMMA su određene na osnovu GPC merenja i prikazane su u tabeli 4.14. Vrednosti  $M_w$  i PDI uzoraka PMMA ekstrahovanih iz kompozita su jako slične odgovarajućim vrednostima za čist PMMA, što ukazuje da je, za razliku od  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica, uticaj  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica na reakciju polimerizacije MMA mali, jer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice imaju manju specifičnu površinu nego  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice.

Slika 4.54. TEM mikrogram PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) uzorka

Na slici 4.55. prikazane su DSC krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzoraka na kojoj se vidi da su temperature ostakljivanja PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzoraka (tabela 4.14.) iste kao  $T_g$  PMMA-M i da ne zavise od koncentracije  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica u ispitivanom opsegu koncentracija. Ovo ukazuje da u toku polimerizacije nisu nastale niskomolekulske komponente kao u slučaju PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R kompozita. Sem toga, kod PMMA/ $\alpha$ -

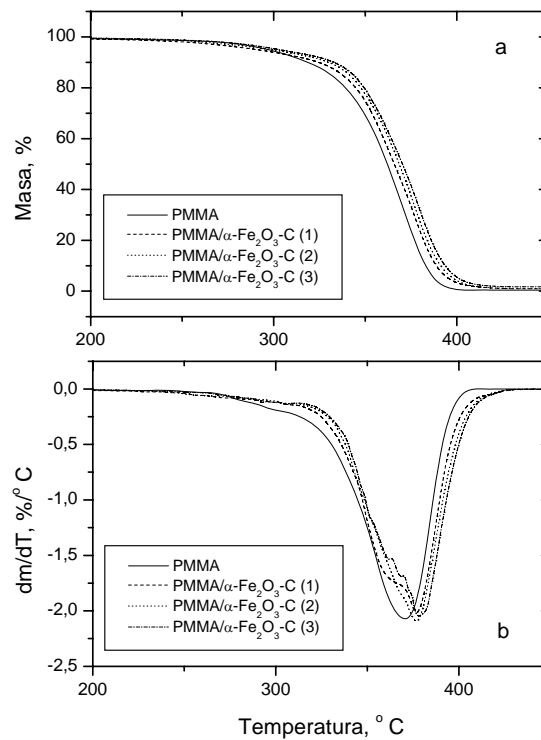


$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-R}$  uzoraka nakon uklanjanja niskomolekulskih komponenata odgrevanjem,  $T_g$  je nešto viša nego za čist PMMA, što ovde nije slučaj. To se može objasniti time da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  čestice imaju manju specifičnu površinu i rastojanje između čestica je veće pa su samim tim i interakcije između površine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  čestica i PMMA matrice slabije i ne utiču na pokretljivost segmenata PMMA lanca pa samim tim ni na  $T_g$  uzoraka.<sup>221</sup>



Slika 4. 55. DSC krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  nanokompozita

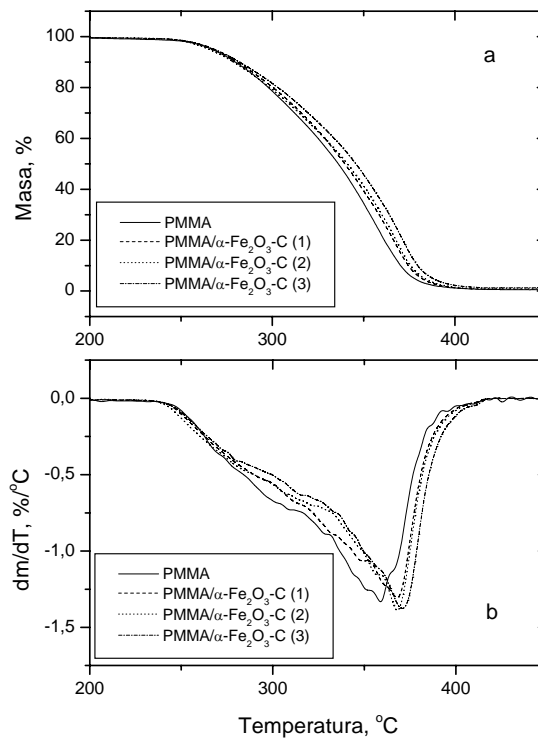
Termička stabilnost PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  uzoraka ispitivana je na osnovu TGA u azotu, a dobijene TG i DTG krive su prikazane na slici 4.56. DTG kriva PMMA-M ima pik na 369 °C koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj nasumičnim kidanjem osnovnog lanca i manje izražen pik na 296 °C koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj dvostrukim vezama na kraju lanca. DTG krive PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  uzoraka sadrže pik koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj nasumičnom kidanju osnovnog lanca. Ovakve TG i DTG krive su tipične za PMMA velike molarne mase gde je efekat slabih veza na termičku stabilnost PMMA slabo izražen. Kod PMMA/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$  uzoraka pik se sastoji od dva preklapljena pika, prvi na istoj temperaturi kao i pik kod čistog PMMA i drugi koji je pomeren ka višim temperaturama (oko 378 °C). Takođe, sa povećanjem udela punila u matrici intenzitet prvog pika se smanjuje a intenzitet drugog pika raste.



Slika 4. 56. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzoraka dobijene u inertnoj atmosferi azota

Iz literature je poznato da prisustvo neorganskog punila u PMMA matrici poboljšava njenu termičku stabilnost, stoga sa povećanjem udela  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica u PMMA matrici interakcije između površine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica i matrice postaju intenzivnije, smanjuje se međučestično rastojanje, uticaj punila na termičku stabilnost matrice postaje veći, pa je to razlog zašto se intenzitet prvog pika smanjuje a drugog povećava sa povećanjem sadržaja  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica. Ovde je ovaj uticaj manje izražen nego u slučaju PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R kompozita, gde se prvi pik u potpunosti gubi sa povećanjem udela punila, jer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice imaju veću specifičnu površinu nego  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice pa je samim tim i njihov uticaj na termičku stabilnost PMMA matrice veći.

Na TG i DTG krivama ovih uzoraka se ne uočava gubitak mase koji bi se mogao pripisati uklanjaju niskomolekulskih komponenti nastalih u toku polimerizacije, što opet ukazuje da do njihovog formiranja nije ni došlo i da je uticaj ovih čestica na reakciju polimerizacije, za razliku od  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica, jako mali.



Slika 4. 57. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzoraka dobijene u vazduhu

Termooksidativna stabilnost PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzoraka je takođe ispitivana, a TG i DTG krive dobijene u vazduhu su prikazane na slici 4.57. DTG kriva čistog PMMA sadrži dva preklapljena pika (oko 300 i 350 °C). Uvođenjem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica u PMMA matricu intenzitet prvog pika se smanjuje, a drugi pik se pomera ka većim temperaturama i javlja se na oko 370 °C. Razlog za ovakvo ponašanje je verovatno isti kao i u slučaju  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica, a to je što  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA. Ipak uticaj  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica je manje izražen nego uticaj  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica, tako da u slučaju PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C kompozita prvi pik se ne gubi u potpunosti već se njegov intenzitet smanjuje sa povećanjem udela  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica u kompozitu dok kod PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R uzoraka on u potpunosti nestaje, što se opet može pripisati većoj specifičnoj površini  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestica.

### 4.5.3. Uticaj vrste i oblika čestica punila na svojstva PMMA/TiO<sub>2</sub> i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozita dobijenih polimerizacijom u masi

U tabelama 4.2., 4.13. i 4.14. prikazane su dobijene vrednosti molarnih masa i temperatura ostakljivanja za uzorke PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3), PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) koji su dobijeni polimerizacijom MMA u masi u prisustvu čestica punila i koji sadrže istu količinu punila. Najveću  $M_w$  ima uzorak PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) i ona je približno jednaka  $M_w$  čistog PMMA, dok preostala dva uzorka imaju znatno niže  $M_w$ .  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice su najveće i imaju najmanju specifičnu površinu, tako da je njihov uticaj na reakciju polimerizacije najmanji, dok  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R i TiO<sub>2</sub>-PAA čestice, koje imaju puno veću specifičnu površinu, u velikoj meri utiču na reakcije transfera ili terminacije u toku polimerizacije što dovodi do smanjenja molarne mase PMMA matrice.

Što se tiče  $T_g$ ,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestice ne utiču na  $T_g$  PMMA matrice pa je i  $T_g$  PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C uzorka jednaka  $T_g$  čistog PMMA. Kod preostala dva uzorka,  $T_g$  je niža nego  $T_g$  čistog PMMA, jer je u toku reakcije polimerizacije nastala određena količina niskomolekulskih lako isparljivih komponenata koje deluju kao plastifikatori i snižavaju  $T_g$  PMMA matrice. Količina isparljivih komponenata je veća kod uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3) nego kod uzorka PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R, pa je zato i njegova  $T_g$  niža.

Tabela 4.15. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u azotu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (3)	227	277	366	372
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R (3)	254	314	367	376
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (3)	303	332	370	379

Poređenje termičke i termooksidativne stabilnosti PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3), PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) uzorka izvršeno je na osnovu dobijenih vrednosti  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  i  $T_{max}$  za ispitivanja izvršena u azotu i u vazduhu (tabele 4.15. i 4.16.). Na osnovu podataka datih u tabeli 4.14. vidi se da kompozitni uzorci kod kojih je kao punilo korišćen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imaju bolju termičku stabilnost. Uzorak PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) ima

bolju termičku stabilnost od uzorka PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) jer on ne sadrži niskomolekulske komponente i ima veću molarnu masu od koje u velikoj meri zavisi termička stabilnost PMMA.

Tabela 4.16. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama kompozitnih uzoraka ispitivanih u vazduhu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PMMA/TiO <sub>2</sub> -PAA-M (3)	227	273	362	370
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R (3)	274	298	348	357
PMMA/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C (3)	268	282	346	370

Što se tiče termooksidativne stabilnosti, tabela 4.16., vidi se da PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (3) uzorci imaju bolju termooksidativnu stabilnost nego uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M (3). U slučaju termooksidativne stabilnosti PMMA, molarna masa nema toliki uticaj kao u slučaju termičke stabilnosti, tako da najbolju termooksidativnu stabilnost ima uzorak PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R (3) zato što  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice imaju veću specifičnu površinu nego  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, pa je samim tim i njihov uticaj na stabilnost PMMA matrice veći.

#### 4.6. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PS/TiO<sub>2</sub> NANOKOMPOZITA

Svi ispitivani nanokompoziti PS/TiO<sub>2</sub> dobijeni su *in situ* polimerizacijom MMA u prisustvu površinski modifikovanih čestica TiO<sub>2</sub>. Površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica izvršena je sa 6-PAA i estrima galne kiseline.

#### 4.6.1. Nanokompoziti PS i TiO<sub>2</sub> nanočestica površinski modifikovanim sa 6-PAA

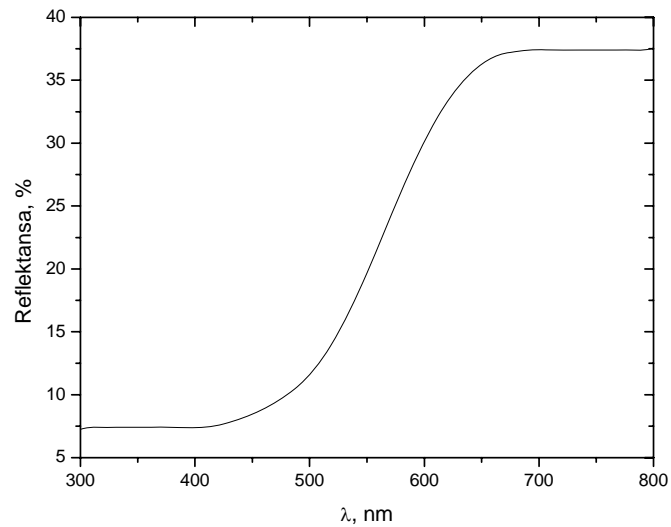
Polimerizacijom stirena u masi, u kome su prethodno dispergovane nanočestice TiO<sub>2</sub> površinski modifikovane sa 6-PAA, sintetisana su tri uzorka nanokompozita (PS/TiO<sub>2</sub>-PAA) sa različitim udelom TiO<sub>2</sub> (tabela 4.17.). Pod potpuno istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PS (PS-M).

Tabela 4.17. Sadržaj TiO<sub>2</sub>, molarna masa, indeks polidisperznosti (PDI) i temperatura ostakljivanja ( $T_g$ ) PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzoraka

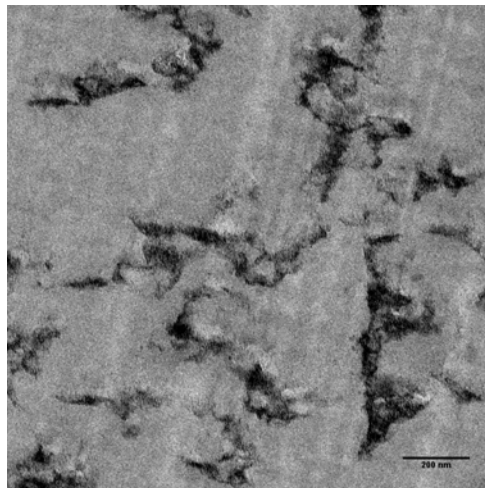
Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	$M_w \times 10^{-5}$ (g/mol)	PDI	$T_g$ (°C)
PS-M	0	1,26	2,21	103
PS/TiO <sub>2</sub> -PAA (1)	0,5	1,32	2,22	109
PS/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	1,0	1,31	2,22	110
PS/TiO <sub>2</sub> -PAA (3)	2,0	1,30	2,23	111

Srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti ( $M_w$ ) i PDI čistog PS i uzoraka PS ekstrahovanih iz nanokompozita određeni su na osnovu GPC merenja i prikazani u tabeli 4.17. Dobijene vrednosti za  $M_w$  i PDI za sve ispitivane uzorke su približno iste, na osnovu čega se može zaključiti da prisustvo TiO<sub>2</sub>-PAA čestica u toku polimerizacije ne utiče na  $M_w$  i PDI dobijenog polimera, odnosno da prisutne TiO<sub>2</sub>-PAA čestice ne utiču na reakcije transfera i/ili reakcije terminacije u toku reakcije polimerizacije stirena. Prisustvo fenil grupe daje mogućnost rezonantne stabilizacije makroradikala PS zbog čega je on manje reaktivan nego makroradikal PMMA<sup>222</sup> i ne reaguje sa TiO<sub>2</sub>-PAA česticama prisutnim u reak

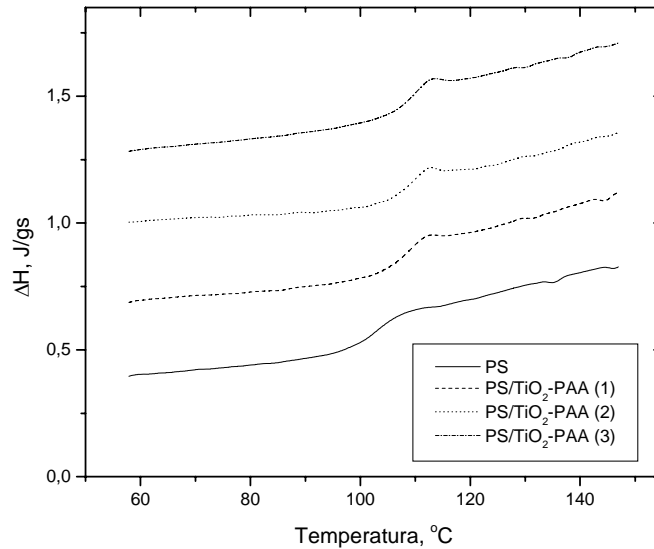
cionoj smeši. U slučaju polimerizacije MMA, PMMA makroradikal je reaktivniji od PS makroradikala, jer ne postoji mogućnost njegove rezonantne stabilizacije, i on reaguje sa TiO<sub>2</sub>-PAA česticama prisutnim u reakcionoj smeši, što se odražava na vrednosti  $M_w$  i PDI dobijenih uzoraka PMMA.

Slika 4.58. Refleksioni spektar PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (3) nanokompozita

Na slici 4.58. je prikazan refleksioni spektar PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (3) nanokompozita na kome se vidi da reflektansa naglo opada ispod 650 nm jer uzorak jako apsorbuje u toj oblasti talasnih dužina. Ako se dobijeni spektar uporedi sa apsorpcionim spektrom TiO<sub>2</sub>-PAA, slika 4.9., vidi se da je to oblast u kojoj apsorbuju TiO<sub>2</sub>-PAA što ukazuje da su one prisutne u PMMA matrici.

Slika 4.59. TEM mikrogram PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (3) nanokompozita

Na slici 4.59. je prikazan TEM mikrogram PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (3) uzorka sa koga se vidi da je došlo do aglomeracije TiO<sub>2</sub>-PAA čestica u određenoj meri i da su one prisutne u PS matrici u obliku agregata koji su relativno dobro dispergovani.

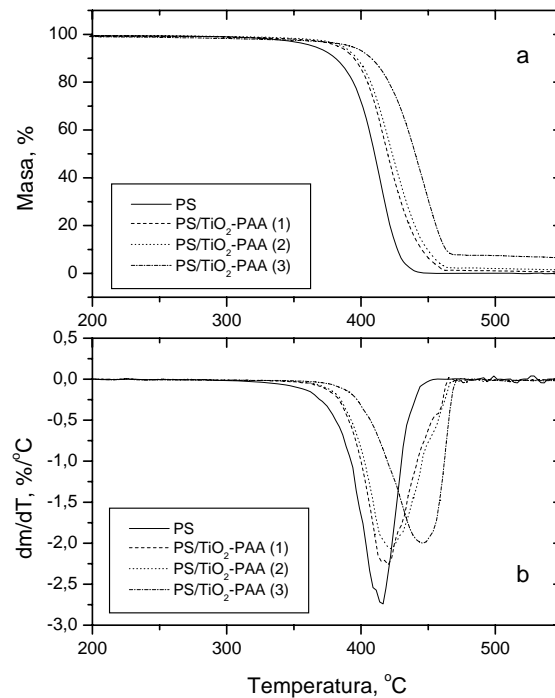


Slika 4.60. DSC krive PS i PS/TiO<sub>2</sub>-PAA nanokompozita

Temperature prelaska u staklasto stanje sintetisanih uzoraka PS/TiO<sub>2</sub>-PAA nanokompozita određene su na osnovu DSC merenja (slika 4.60.) i prikazane su u tabeli 4.16. Na osnovu vrednosti datih u tabeli vidi se da je  $T_g$  kompozitnih uzoraka viša od  $T_g$  čistog PS i da ona raste sa povećanjem udela TiO<sub>2</sub>-PAA čestica u PS matrici. Ovo ukazuje da je najverovatnije došlo do adsorpcije segmenata PS lanaca na površinu TiO<sub>2</sub>-PAA čestica što dovodi do njihove smanjene pokretljivosti pa samim tim i do povišenja  $T_g$  kompozitnih uzoraka.

Termička i termooksidativna stabilnost sintetisanih PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzoraka ispitivana je neizoternskom termogravimetrijom. TG i DTG krive dobijene za čist PS i PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzorke ispitivane u azotu prikazane su na slici 4.61. Temperature početka gubitka mase i temperature DTG pikova za kompozitne uzorke su pomerene ka višim temperaturama u odnosu na odgovarajuće temperature čistog PS što ukazuje da inkorporacija TiO<sub>2</sub>-PAA čestica u PS matricu povećava njenu termičku stabilnost.



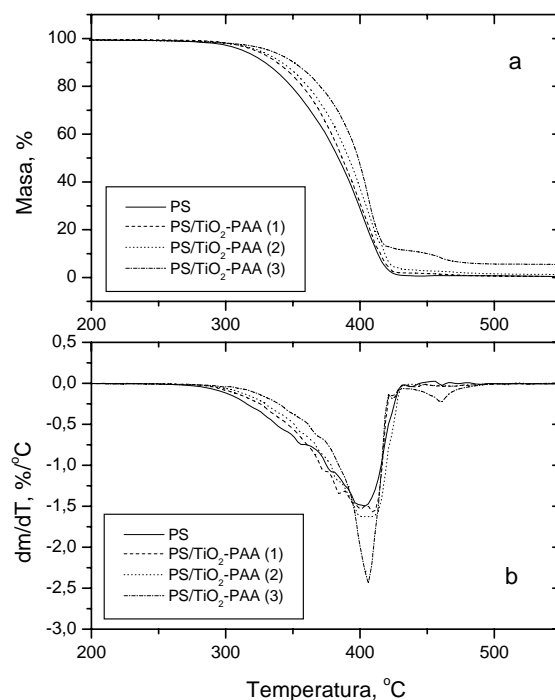


Slika 4.61. TG (a) i DTG (b) krive PS i PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzoraka dobijene u azotu

Termička degradacija PS počinje kidanjem veza u osnovnom lancu i nastavlja se intermolekulskim i intramolekulskim reakcijama transfera i reakcijom depropagacije tako da tipični proizvodi termičke degradacije PS su smeša monomera, toluena,  $\alpha$ -metilstirena i oligomera.<sup>223,224</sup> TiO<sub>2</sub>-PAA nanočestice prisutne u PS matrici najverovatnije utiču na odigravanje transfer reakcija što dovodi do povećane termičke stabilnosti PS matrice.

TG i DTG krive dobijene za čist PS i PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzorke ispitivane u vazduhu prikazane su na slici 4.62. Temperature početka gubitka mase su za kompozitne uzorke pomerene ka višim temperaturama u poređenju sa čistim PS, dok su temperature DTG pikova iste za sve ispitivane uzorke. Dobijeni rezultati ukazuju da prisustvo TiO<sub>2</sub>-PAA čestica usporava termooksidativnu degradaciju PS na nižim temperaturama, ali nema uticaja na termooksidativnu degradaciju PS matrice na višim temperaturama. Prema mehanizmu termooksidativne degradacije PS na nižim temperaturama dolazi do formiranja hidroperoksida, a njihova razgradnja uzrokuje degradaciju PS u početnom stupnju degradacije, tako da je temperatura početka gubitka mase kod čistog PS oko 270 °C.<sup>218,225</sup> U slučaju termooksidativne degradacije kompozitnih uzoraka, prisutne TiO<sub>2</sub>-

PAA čestice usporavaju nastanak hidroperoksida pa je zbog toga kod ovih uzoraka početak gubitka mase pomeren ka višim temperaturama (oko 310 °C).



Slika 4.62. TG (a) i DTG (b) krive PS i PS/TiO<sub>2</sub>-PAA uzoraka dobijene u vazduhu

Na višim temperaturama već formirani peroksidni radikali nisu više stabilni i dolazi do njihove razgradnje, ali sada je brzina degradacije kontrolisana mehanizmom depolimerizacije PS tako da prisutne TiO<sub>2</sub>-PAA čestice ne utiču na ovaj stupanj degradacije PS matrice i zbog toga svi ispitivani uzorci imaju maksimalnu brzinu gubitka mase tj. DTG pik na istoj temperaturi (oko 405 °C).<sup>226</sup>

#### 4.6.2. Nanokompoziti PS i TiO<sub>2</sub> nanočestica površinski modifikovanim estrima galne kiseline

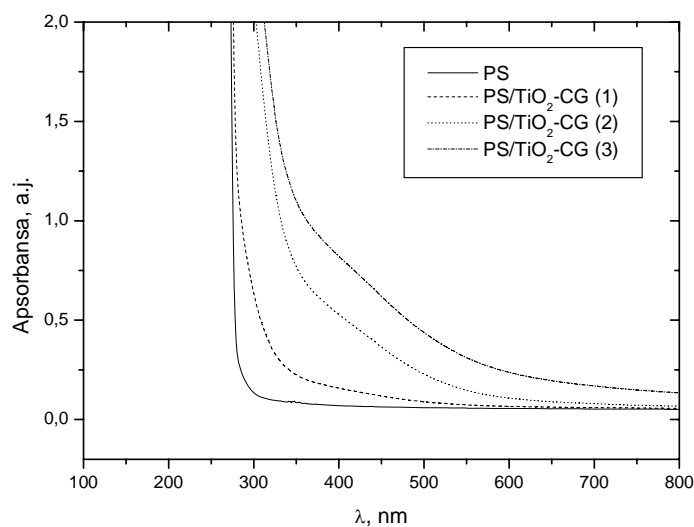
Nanokompoziti PS i nanočestica TiO<sub>2</sub> površinski modifikovanih estrima galne kiseline dobijeni su polimerizacijom u masi stirena u kome su prethodno dispergovane površinski modifikovane čestice. Površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica izvršena je sa četiri estra galne kiseline, oktil galatom, decil galatom, lauril galatom i cetil galatom. Pod istim

eksperimentalnim uslovima sintetisana su tri uzorka nanokompozita PS/TiO<sub>2</sub>-CG sa različitom koncentracijom TiO<sub>2</sub>-CG punila i PS bez čestica punila (tabela 4.18.).

Tabela 4.18. Svojstva PS/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita

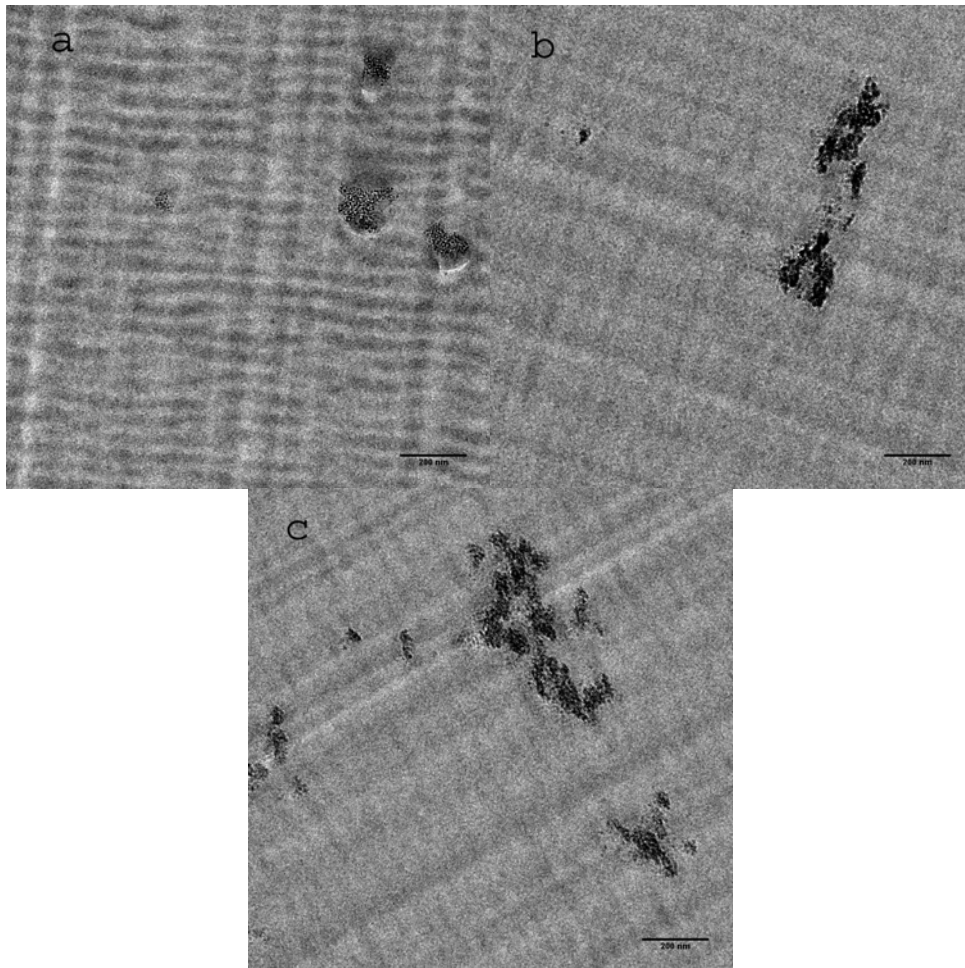
Uzorak	TiO <sub>2</sub> (mas.%)	[ $\eta$ ] (dm <sup>3</sup> /kg)	$M_{\eta} \times 10^{-5}$ (g/mol)	$T_g$ (°C)
PS	0	45,31	1,06	103
PS/TiO <sub>2</sub> -CG (1)	0,3	47,30	1,16	103
PS/TiO <sub>2</sub> -CG (2)	0,5	47,86	1,18	103
PS/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	1,0	45,58	1,10	103

Korišćenjem rezultata određivanja viskoznosti razblaženih rastvora sintetisanih uzoraka PS različite koncentracije izračunate su vrednosti [ $\eta$ ], pomoću kojih je iz jednačine Kun-Mark-Houwinka izračunata  $M_{\eta}$  za date uzorke. Dobijene vrednosti [ $\eta$ ] i  $M_{\eta}$  su prikazane u tabeli 4.18. Na osnovu rezultata iz tabele vidi se da su dobijene vrednosti za [ $\eta$ ] i  $M_{\eta}$  približno iste za sve ispitivane uzorke, na osnovu čega se može zaključiti da TiO<sub>2</sub>-CG čestice, prisutne u reakcionoj smeši toku polimerizacije stirena, nemaju uticaja na samu reakciju polimerizacije.



Slika 4.63. Apsorpcioni spektri PS/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita

Na slici 4.63. prikazani su apsorpcioni spektri PS/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita, gde se vidi da uzorci nanokompozita apsorbuju u istoj oblasti talasnih dužina kao i TiO<sub>2</sub>-CG čestice pre ubacivanja u PS matricu (slika 4.19.), što ukazuje na to da su one u nepromenjenom obliku prisutne u PS matrici.

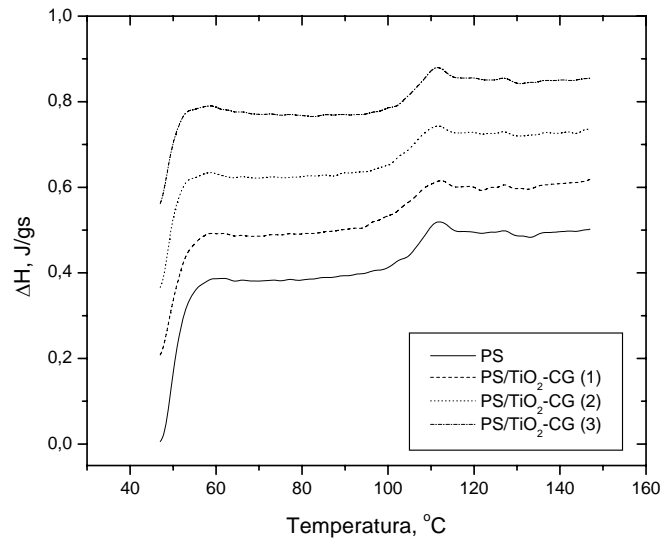


Slika 4.64. TEM mikrogram: a) PS/TiO<sub>2</sub>-CG (1), b) PS/TiO<sub>2</sub>-CG (2) i c) PS/TiO<sub>2</sub>-CG (3) nanokompozita

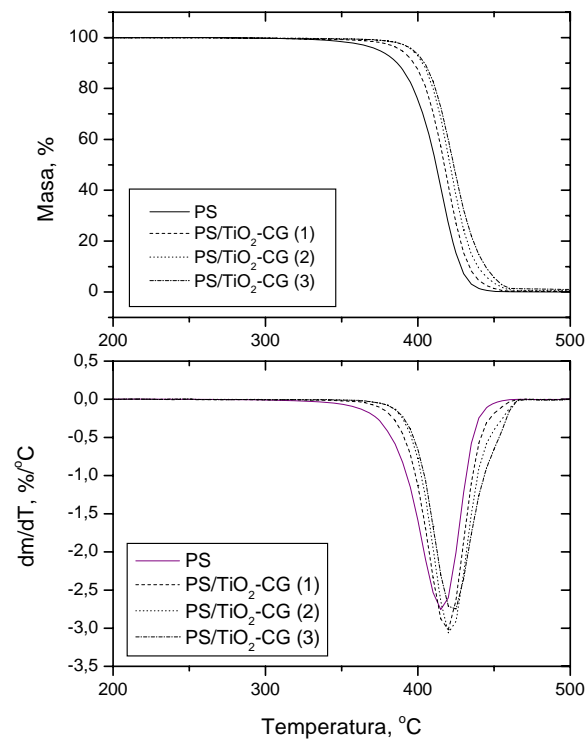
Na slici 4.64. prikazani su TEM mikrogrami PS/TiO<sub>2</sub>-CG nanokompozita sa kojih se vidi da je došlo do aglomerizacije TiO<sub>2</sub>-CG čestica i da su one prisutne u PS matrici u obliku agregata.

Temperature prelaska u staklasto stanje sintetisanih uzoraka PS/TiO<sub>2</sub>-CG kompozita određene su na osnovu DSC merenja (slika 4.65.) i prikazane su u tabeli 4.18. Na osnovu vrednosti datih u tabeli vidi se da svi ispitivani uzorci imaju iste  $T_g$  što ukazuje na slabu

interakciju  $\text{TiO}_2$ -CG čestica i PS matrice i da prisutne  $\text{TiO}_2$ -CG čestice, u ispitivanom opsegu koncentracija, nemaju uticaja na pokretljivost segmenata PS lanaca.

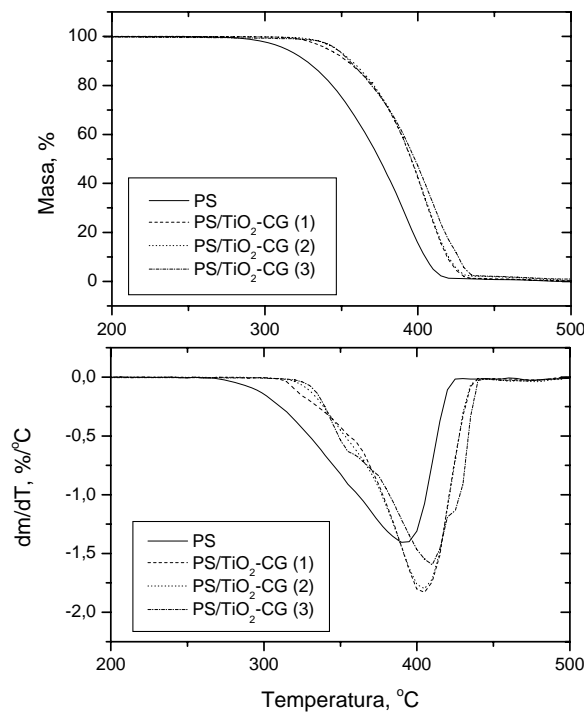


Slika 4.65. DSC krive PS i PS/ $\text{TiO}_2$ -CG nanokompozita



Slika 4.66. TG (a) i DTG (b) krive PS i PS/ $\text{TiO}_2$ -CG uzoraka dobijene u azotu

Termička stabilnost sintetisanih uzoraka je ispitivana TG analizom u azotu, a dobijene TG i DTG krive prikazane su na slici 4.66. Temperature početka gubitka mase i temperature DTG pikova za kompozitne uzorke su pomerene ka višim temperaturama u odnosu na odgovarajuće temperature čistog PS što ukazuje da inkorporacija  $\text{TiO}_2$ -CG čestica u PS matricu povećava njenu termičku stabilnost. Termička degradacija PS počinje kidanjem veza u osnovnom lancu i nastavlja se intermolekulskim i intramolekulskim reakcijama transfera,  $\text{TiO}_2$ -CG čestice prisutne u PS/ $\text{TiO}_2$ -CG nanokompozitima verovatno ometaju odigravanje transfer reakcija i time doprinose boljoj termičkoj stabilnosti kompozitnih uzoraka.



Slika 4.67. TG (a) i DTG (b) krive PS i PS/ $\text{TiO}_2$ -CG uzoraka dobijene u vazduhu

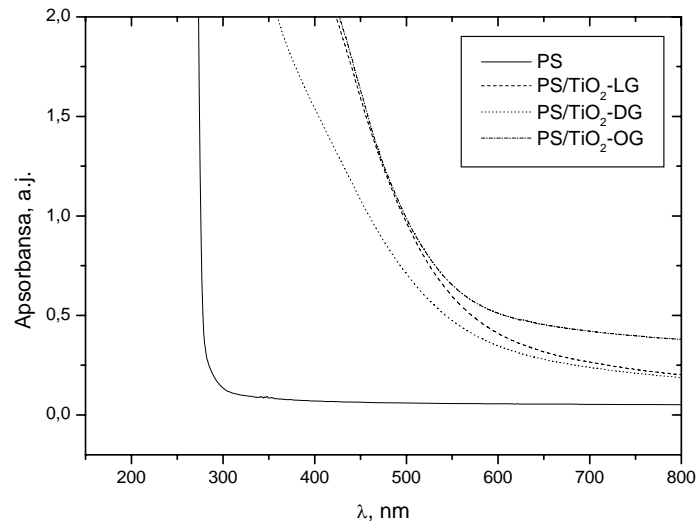
Termooksidativna stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je TG analizom izvedenom u vazduhu. TG i DTG krive dobijene za čist PS i PS/ $\text{TiO}_2$ -CG nanokompozitne uzorke prikazane su na slici 4.67. Kompozitni uzorci imaju bolju termooksidativnu stabilnost od čistog PS i temperature početka gubitka mase za kompozitne uzorke su pomerene ka višim temperaturama. Nema uočljive razlike u termooksidativnoj stabilnosti samih

kompozitnih uzoraka i njihove TG krive su skoro identične što ukazuje da, u ispitivanom opsegu koncentracija, koncentracija  $\text{TiO}_2$ -CG čestica ne utiče na termooksidativnu stabilnost PS matrice. Prisutne  $\text{TiO}_2$ -CG čestice verovatno usporavaju nastanak hidroperoksida na nižim temperaturama i tako doprinose boljoj stabilnosti kompozitnih uzoraka.

Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisana su još tri uzorka PS/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita sa približno istim sadržajem  $\text{TiO}_2$  čestica čija je površinska modifikacija izvršena sa tri različita estra galne kiseline, oktil galatom (PS/ $\text{TiO}_2$ -OG), decil galatom (PS/ $\text{TiO}_2$ -DG) i lauril galatom (PS/ $\text{TiO}_2$ -LG), a njihova svojstva su prikazana u tabeli 4.19.

Tabela 4.19. Svojstva PS/ $\text{TiO}_2$ -OG, PS/ $\text{TiO}_2$ -DG i PS/ $\text{TiO}_2$ -LG nanokompozita

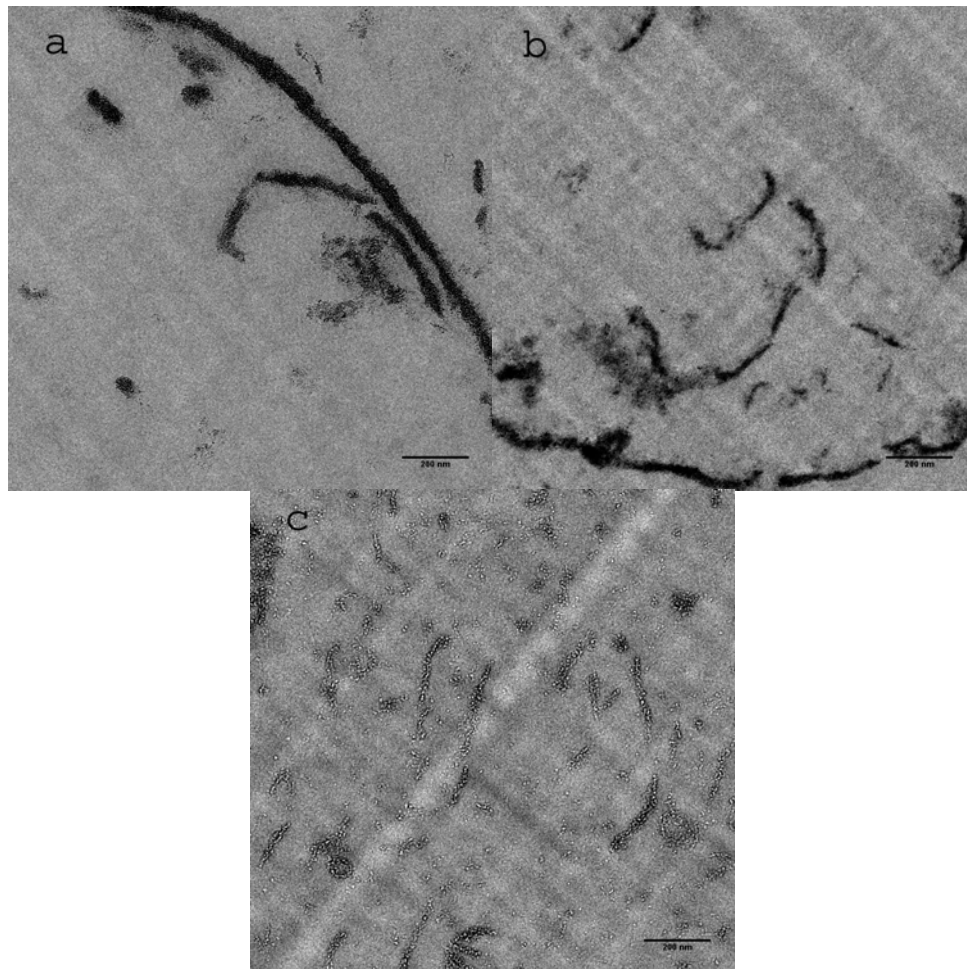
Uzorak	$\text{TiO}_2$ (mas.%)	$[\eta]$ ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ )	$M_\eta \times 10^{-5}$ (g/mol)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
PS/ $\text{TiO}_2$ -LG	1,3	46,57	1,11	103
PS/ $\text{TiO}_2$ -DG	1,2	47,11	1,12	103
PS/ $\text{TiO}_2$ -OG	1,0	45,88	1,09	103



Slika 4.68. Apsorpcioni spektri uzoraka PS, PS/ $\text{TiO}_2$ -LG, PS/ $\text{TiO}_2$ -DG i PS/ $\text{TiO}_2$ -OG

$M_n$  uzoraka PS ekstrahovanih iz kompozitnih uzoraka određene su na osnovu merenja viskoznosti razblaženih rastvora PS u hloroformu. Dobijene vrednosti  $[\eta]$  i na osnovu njih izračunate vrednosti  $M_n$  za ispitivane uzorke, prikazane su u tabeli 4.19. Na osnovu vrednosti datih u tabeli može se reći da nema značajnije razlike u vrednosti  $M_n$  uzoraka PS ekstrahovanih iz kompozita sa približno istim sadržajem  $\text{TiO}_2$  čestica i da na dobijene vrednosti  $M_n$  nema uticaja to kojim je estrom izvršena površinska modifikacija  $\text{TiO}_2$ .

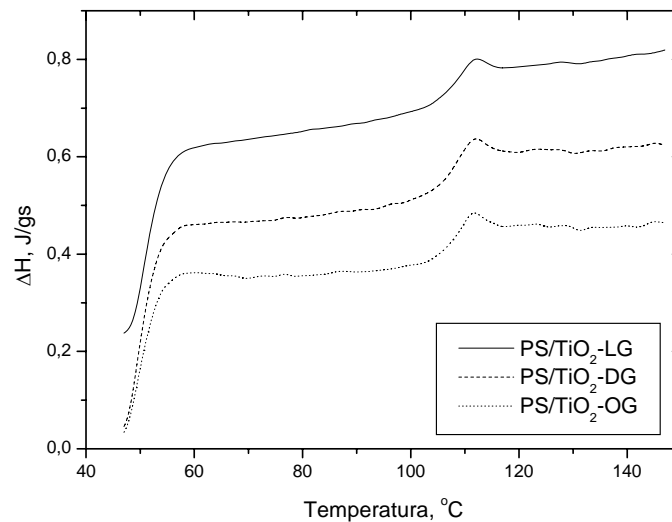
Na slici 4.68. prikazani su apsorpcioni spektri PS/ $\text{TiO}_2$ -LG, PS/ $\text{TiO}_2$ -DG i PS/ $\text{TiO}_2$ -OG nanokompozita sa kojih se vidi da ispitivani kompozitni uzorci apsorbuju zračenje u istoj oblasti talasnih dužina kao  $\text{TiO}_2$ -OG,  $\text{TiO}_2$ -DG i  $\text{TiO}_2$ -LG čestice pre inkorporacije u PS matricu (slika 4.14.), što ukazuje da su one u nepromenjenom obliku prisutne u PS matrici.



Slika 4.69. TEM mikrogram: a) PS/ $\text{TiO}_2$ -LG, b) PS/ $\text{TiO}_2$ -DG i c) PS/ $\text{TiO}_2$ -OG nanokompozita

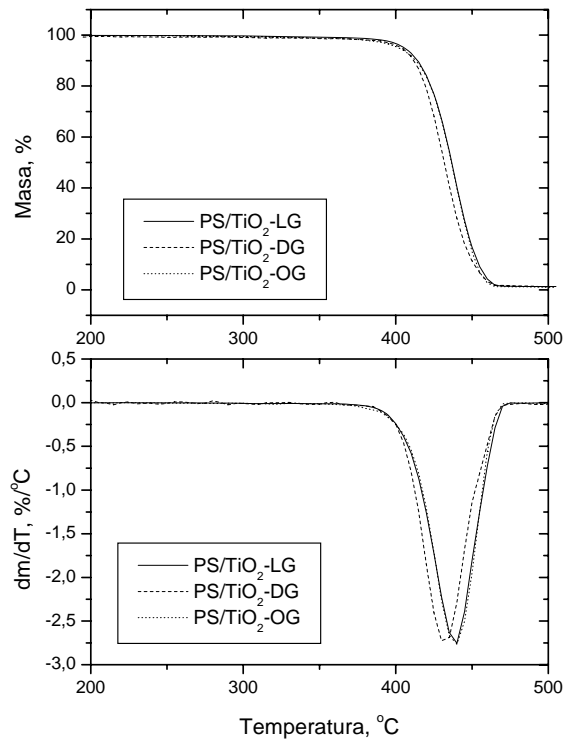


Na slici 4.69. su prikazani TEM mikrografi PS/TiO<sub>2</sub>-LG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-OG uzoraka sa kojih se vidi da su čestice TiO<sub>2</sub>-LG, TiO<sub>2</sub>-DG i TiO<sub>2</sub>-OG prisutne u PS matrici u obliku agregata različitih veličina i da su TiO<sub>2</sub>-OG čestice najbolje dispergovane u PS matrici. Takođe, ako se uporedi mikrogram PS/TiO<sub>2</sub>-OG uzorka, sa slike 4.69., i mikrogram PS/TiO<sub>2</sub>-CG (3) uzorka, sa slike 4.64., videće se da su TiO<sub>2</sub>-OG čestice bolje dispergovane u PS matrici i od TiO<sub>2</sub>-CG čestica. Na osnovu ovoga se može zaključiti da se najbolja mešljivost TiO<sub>2</sub> čestica površinski modifikovanih estrema galne kiseline i PS matrice dobija u slučaju kada je modifikacija izvršena OG koji ima najmanji nepolarni deo, tj. ugljovodonični lanac estarske alkil grupe je najkraći.



Slika 4.70. DSC krive PS/TiO<sub>2</sub>-LG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-OG nanokompozita

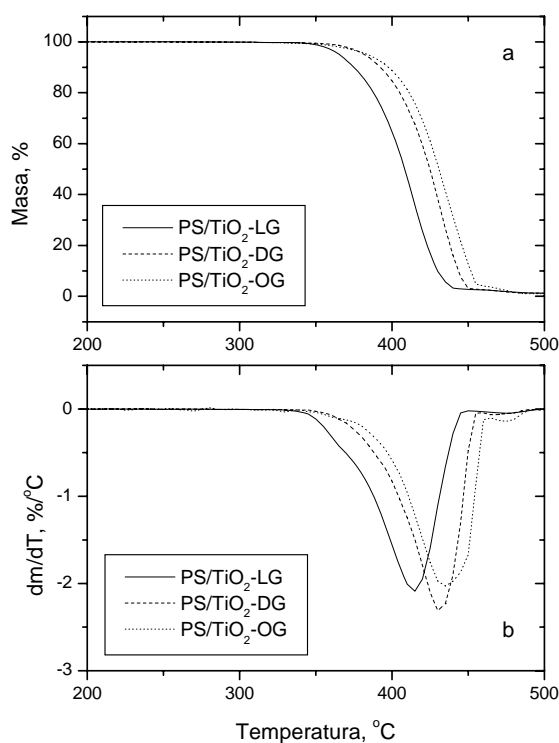
Temperature prelaska u staklasto stanje sintetisanih PS/TiO<sub>2</sub>-LG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-OG nanokompozita određene su na osnovu DSC merenja (slika 4.70.) i prikazane su u tabeli 4.19. Na osnovu vrednosti datih u tabeli vidi se da svi ispitivani uzorci imaju iste  $T_g$  što ukazuje na slabu interakciju čestica punila i PS matrice i da to kojim je estrom izvršena površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> nema uticaja na pokretljivost segmenata PS lanaca pa samim tim nema uticaja ni na  $T_g$  ispitivanih nanokompozitnih uzoraka.



Slika 4.71. TG (a) i DTG (b) krive PS/TiO<sub>2</sub>-OG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita dobijene u azotu

Termička stabilnost PS/TiO<sub>2</sub>-OG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozitnih uzoraka ispitivana je TG analizom u azotu, a dobijene TG i DTG krive prikazane su na slici 4.71. Sa slike se vidi da nema razlike u termičkoj stabilnosti ispitivanih uzoraka, pa se može reći da to kojim je estrom izvršena površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> nema uticaja na termičku stabilnost ispitivanih nanokompozitnih uzoraka.

Termooksidativna stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je na osnovu TG analize izvedene u vazduhu. TG i DTG krive dobijene za PS/TiO<sub>2</sub>-OG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozitne uzorke prikazane su na slici 4.72. Sa slike se može videti da ispitivani uzorci imaju različitu termooksidativnu stabilnost, da najbolju termooksidativnu stabilnost ima uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-OG a najlošiju PS/TiO<sub>2</sub>-LG. Na osnovu TEM rezultata, TiO<sub>2</sub>-OG čestice su najbolje dispergovane u PS matrici, a mešljivost postaje lošija sa povećanjem nepolarnog dela u estru galne kiseline kojim je izvršena modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica, tako da međupovršina punilo-PS matrica je najveća u slučaju PS/TiO<sub>2</sub>-OG nanokompozita.



Slika 4.72. TG (a) i DTG (b) krive PS/TiO<sub>2</sub>-OG, PS/TiO<sub>2</sub>-DG i PS/TiO<sub>2</sub>-LG nanokompozita dobijene u vazduhu

Činjenica, da uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-OG sa najrazvijenijom međupovršinom punilo-matrica ima najbolju termooksidativnu stabilnost, ide u prilog pretpostavci da se inhibirajući efekat TiO<sub>2</sub> čestica na termooksidativnu stabilnost polimerne matrice ogleda u tome da one na svojoj površini adsorbuju kiseonik koji difunduje u polimernu matricu smanjujući tako njegovu koncentraciju u samoj matrici i usporavajući njenu degradaciju.

#### 4.6.3. Uticaj površinske modifikacije TiO<sub>2</sub> na svojstva PS/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Da bi se ispitaio uticaj površinske modifikacije TiO<sub>2</sub> na svojstva PS/TiO<sub>2</sub> kompozita poređena su svojstva PS/TiO<sub>2</sub> kompozita, dobijenih pod istim eksperimentalnim uslovima, sa približno istim sadržajem TiO<sub>2</sub> pri čemu je površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena sa pet različitih jedinjenja, sa PAA i sa četiri estra galne kiseline sa različitom

dužinom ugljovodoničnog lanca estarske alkil grupe. Ako se uporede rezultati iz tabela 4.17., 4.18. i 4.19. vidi se da su molarne mase PS ekstrahovanog iz ovih kompozitnih uzoraka približno iste i da na njihove vrednosti nema uticaj površinska modifikacija TiO<sub>2</sub>. Što se tiče vrednosti  $T_g$  ovih kompozita, (tabele 4.17., 4.18. i 4.19.), one su iste za uzorke kod kojih je površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena estrima galne kiseline kao i za čist PS, što ukazuje da na vrednosti  $T_g$  nema uticaj veličina nepolarnog dela estra galne kiseline upotrebljenog za površinsku modifikaciju TiO<sub>2</sub>. Kod uzoraka PS/TiO<sub>2</sub>-PAA  $T_g$  su više nego za čist PS, što bi se moglo objasniti time da manji polarni deo, petočlani prsten iz PAA, omogućuje bolju interakciju PS matrice i TiO<sub>2</sub>-PAA čestica i dovodi do smanjenja pokretljivosti segmenata PS lanaca pa samim tim i povećanja  $T_g$ .

Poređenje termičke i termooksidativne stabilnosti ovih uzoraka izvršeno je na osnovu dobijenih vrednosti  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  i  $T_{max}$  za ispitivanja izvršena u azotu i u vazduhu (tabele 4.20. i 4.21.). Ako se porede vrednosti iz tabele 4.20. za uzorke PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (2) i PS/TiO<sub>2</sub>-CG (3), dva uzorka gde je površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena sa dva jedinjenja, PAA i CG, kod kojih je nepolarni deo isti (predstavljen je sa ugljovodoničnim lancem od 16 ugljenikovih atoma) a razlikuju im se polarni delovi, vidi se da bolju termičku stabilnost ima uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-CG (3).

Tabela 4.20. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama PS i kompozitnih uzoraka ispitivanih u azotu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)
PS	363	381	410	413
PS/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	386	396	423	421
PS/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	396	405	424	422
PS/TiO <sub>2</sub> -LG	405	415	435	440
PS/TiO <sub>2</sub> -DG	405	412	430	435
PS/TiO <sub>2</sub> -OG	400	413	435	440

Takođe, ako se porede vrednosti iz iste tabele za uzorke kod kojih je modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena estrima galne kiseline, gde je polarni deo isti u sva četiri slučaja ali se veličina nepolarnog dela razlikuje, vidi se da nema bitnije razlike u termičkoj stabilnosti uzoraka kod kojih je modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena sa LG, DG i OG, a da uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-CG (3)

ima lošiju termičku stabilnost verovatno zbog nešto lošije mešljivosti TiO<sub>2</sub>-CG čestica sa PS u poređenju sa ostala tri uzorka.

Tabela 4.21. Temperature 5, 10 i 50 % gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama PS i kompozitnih uzoraka ispitivanih u vazduhu

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)
PS	311	328	383	403
PS/TiO <sub>2</sub> -PAA (2)	324	341	391	405
PS/TiO <sub>2</sub> -CG (3)	345	355	398	410
PS/TiO <sub>2</sub> -LG	365	375	408	415
PS/TiO <sub>2</sub> -DG	380	390	425	430
PS/TiO <sub>2</sub> -OG	385	398	432	435

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.21., vidi se da se termooksidativna stabilnost ispitivanih uzoraka dosta razlikuje. Najlošiju termooksidativnu stabilnost ima uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-PAA (2), dok kod uzoraka kod kojih je modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica izvršena estrima galne kiseline termooksidativna stabilnost kompozitnih uzoraka raste sa smanjenjem dužine lanca nepolarnog dela, tako da uzorak PS/TiO<sub>2</sub>-OG ima najbolju termooksidativnu stabilnost. Razlog za to je verovatno mešljivost čestica punila i PS matrice koja je najbolja u slučaju PS/TiO<sub>2</sub>-OG uzorka. Na osnovu ovih rezultata može se doći do zaključka da površinska modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica utiče na termička svojstva kompozita i da se izborom vrste i veličine nepolarnog i polarnog dela sredstva upotrebljenog za površinsku modifikaciju TiO<sub>2</sub> mogu menjati svojstva PS/TiO<sub>2</sub> kompozita.

## 5. ZAKLJUČAK

Da bi se ispitaio uticaj površinske modifikacije nanočestica titan-dioksida na svojstva nanokompozita poli(metil metakrilata), PMMA/TiO<sub>2</sub>, i poli(stirena), PS/TiO<sub>2</sub>, površinska modifikacija nanočestica titan-dioksida, dobijenih hidrolizom titan(IV)-hlorida, izvršena je palmitatom askorbinske kiseline (TiO<sub>2</sub>-PAA) i estrima galne kiseline kod kojih nepolarni deo predstavlja ugljovodonični lanac različitih dužina - oktil galatom (TiO<sub>2</sub>-OG), decil galatom (TiO<sub>2</sub>-DG), lauril galatom (TiO<sub>2</sub>-LG) i cetil galatom (TiO<sub>2</sub>-CG). Nanokompoziti PMMA/TiO<sub>2</sub> su dobijeni polimerizacijom metil metakrilata (MMA) u prisustvu čestica punila u rastvoru, dok su nanokompoziti PS/TiO<sub>2</sub> dobijeni polimerizacijom u masi stirena u kome su prethodno dispergovane čestice punila. Pokazano je da se palmitat askorbinske kiseline i estri galne kiseline, preko svojih susednih OH grupa, hemijski vezuju za površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica.

Površinski modifikovane nanočestice TiO<sub>2</sub>, bez obzira kojim je jedinjenjem izvedena modifikacija, prisutne u toku reakcije polimerizacije MMA imaju uticaj na molarnu masu i raspodelu molarnih masa dobijenog PMMA, ali ne utiču na polimerizaciju stirena pa samim tim ni na molarne mase dobijenog PS. Dodatak površinski modifikovanih nanočestica TiO<sub>2</sub> u PMMA matricu nema značajniji uticaj na njenu temperaturu ostakljivanja, što ukazuje na slabu interakciju između PMMA matrice i čestica punila, bez obzira na to kojim je jedinjenjem izvršena površinska modifikacija TiO<sub>2</sub>. U slučaju nanokompozita PS i TiO<sub>2</sub>, prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub>-PAA doprinosi boljoj interakciji punila i matrice i dovodi do povećanja temperature ostakljivanja PS matrice, dok prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub> modifikovanih estrima galne kiseline ne utiče na vrednost  $T_g$  matrice, što ukazuje da vrsta polarnog dela molekula kojim je izvršena modifikacija čestica punila ima uticaja na interakcije punilo-matrica.

Na osnovu rezultata transmisiona elektronske mikroskopije vidi se da je bolja raspodela čestica punila u nanokompozitima PMMA i TiO<sub>2</sub> kod uzoraka kod kojih je modifikacija TiO<sub>2</sub> izvršena estrima galne kiseline. Najbolja raspodela čestica punila je ostvarena u slučaju TiO<sub>2</sub>-CG što ukazuje da se sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca estra galne kiseline, kojim je izvršena modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica, postiže bolja raspodela čestica

punila u PMMA matrici. U slučaju PS/TiO<sub>2</sub> nanokompozita najbolja raspodela čestica punila u PS matrici je postignuta u slučaju TiO<sub>2</sub>-OG.

Dodatak nanočestica TiO<sub>2</sub> u PMMA i PS matricu povećava njihovu termičku i termooksidativnu stabilnost. Veći efekat na termičku i termooksidativnu stabilnost PMMA/TiO<sub>2</sub> i PS/TiO<sub>2</sub> nanokompozita imaju čestice TiO<sub>2</sub> modifikovane estrima galne kiseline nego TiO<sub>2</sub> čestice modifikovane palmitatom askorbinske kiseline. Zbog lošije raspodele čestica punila u PMMA matrici, uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-OG ima nešto lošiju termičku i termooksidativnu stabilnost od preostala tri nanokompozitna uzorka, PMMA/TiO<sub>2</sub>-CG, PMMA/TiO<sub>2</sub>-LG i PMMA/TiO<sub>2</sub>-DG, kod kojih nema bitnije razlike u termičkoj i termooksidativnoj stabilnosti. Na termičku stabilnost nanokompozita PS i TiO<sub>2</sub> površinski modifikovanih estrima galne kiseline nema uticaja dužina ugljovodoničnog lanca estra galne kiseline, kojim je izvršena modifikacija TiO<sub>2</sub> čestica, dok termooksidativna stabilnost kompozitnih uzoraka raste sa smanjenjem dužine ugljovodoničnog lanca estra upotrebljenog za modifikaciju TiO<sub>2</sub> čestica. Do povećanja termooksidativne stabilnosti nanokompozitnih uzoraka PMMA/TiO<sub>2</sub> i PS/TiO<sub>2</sub> najverovatnije dolazi jer se kiseonik koji je difundovao u uzorak vezuje za površinu TiO<sub>2</sub> nanočestica, čime se smanjuje njegova količina u polimernoj matrici i usporava oksidacija polimerne matrice na nižim temperaturama.

Da bi se ispitaio uticaj načina dobijanja nanokompozita na njihova svojstva, nanokompoziti PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni su polimerizacijom MMA, u prisustvu TiO<sub>2</sub>-PAA nanočestica, preko slobodnih radikala u rastvoru, u masi i u suspenziji. Na osnovu rezultata ispitivanja do kojih se došlo u ovom radu može se reći da termička svojstva dobijenih kompozitnih uzoraka zavise od načina njihovog dobijanja, jer je kod kompozitnih uzoraka dobijenih polimerizacijom u masi i u suspenziji u toku reakcije polimerizacije nastala određena količina lako isparljivih niskomolekulskih komponenata, zbog čega ovi uzorci imaju niže  $T_g$  i lošiju termičku i termooksidativnu stabilnost od uzorka PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA dobijenog u rastvoru.

Da bi se ispitaio uticaj vrste, veličine i oblika čestica punila na svojstva nanokompozita, kompoziti PMMA i nanočestica TiO<sub>2</sub>-PAA,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku štapića ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R) i u obliku kockica ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C) dobijeni su polimerizacijom u masi MMA u kome su prethodno dispergovane čestice punila. TiO<sub>2</sub>-PAA i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice prisutne u toku

polimerizacije utiču na reakcije terminacije i dovode do smanjenja molarnih masa nastalog PMMA, dok prisustvo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C nema uticaja na reakciju polimerizacije pa samim tim ni na vrednosti molarnih masa dobijenog PMMA. Zbog prisustva niskomolekulskih lako isparljivih komponenata, nastalih u toku polimerizacije, uzorci nanokompozita PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA dobijeni u masi, PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M, i PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R imaju niže  $T_g$  od čistog PMMA, dok prisustvo  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C čestica u PMMA matrici nema uticaj na njenu  $T_g$ . Iz istog razloga prva dva uzorka imaju i lošiju termičku stabilnost od uzorka PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C. Uzorak PMMA/TiO<sub>2</sub>-PAA-M ima najlošiju termičku i termooksidativnu stabilnost i najnižu vrednost  $T_g$  jer sadrži veću količinu isparljivih komponenata nego uzorak PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R. U slučaju termooksidativne stabilnosti PMMA, molarna masa nema toliki uticaj kao u slučaju termičke stabilnosti, tako da najbolju termooksidativnu stabilnost ima uzorak PMMA/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R zato što  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R čestice imaju veću specifičnu površinu nego  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, pa je samim tim i njihov uticaj na stabilnost PMMA matrice veći.



## 6. LITERATURA

- <sup>1</sup> Mayers D. Surfaces, Interface, and Colloids: Principles and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1999
- <sup>2</sup> Klabunde KJ. Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 2001
- <sup>3</sup> Matijević E. Langmuir 1994; 10: 8-16
- <sup>4</sup> Jolivet J-P, Metal Oxide Chemistry and Synthesis, John Wiley & Sons, New York, 2000
- <sup>5</sup> Wang ZL, Characterization of Nanophase Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000
- <sup>6</sup> Goodwin JW, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers, Wiley & Sons, New York, 2005
- <sup>7</sup> Lyklema J, Fundamentals of Interface and Colloidal Science, Elsevier Ltd, Amsterdam, 2005
- <sup>8</sup> El-Shall MS, Slack W, Vann W, Kane D, Hanely D. J Phys Chem 1994; 98(12): 3067
- <sup>9</sup> Chaudhari P, Matthews JW, Appl Phys Lett 1970; 17: 115
- <sup>10</sup> Rouanet A, Solomon H, Pichelin G, Rouicau C, Sibieude F, Monty C. Nanostruct Mater 1995; 6: 283
- <sup>11</sup> Kodas TT. Adv Mater 1989; 6: 180
- <sup>12</sup> Messing GL, Zhang S-C, Jayanthi GV, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, 1993; 76: 2707
- <sup>13</sup> Šaponjić ZV, Rakočević Z, Dimitrijević NM, Nedeljković JM, Jokanović V, Uskoković DP. Nanostruct Mater 1998; 10: 333
- <sup>14</sup> Hench LL, West JK. Chem. Rev. 1990; 90: 33
- <sup>15</sup> Itoh H, Utampanya S, Stark JV, Klabunde KJ, Schlup JR. Chem Mater 1993; 5: 71
- <sup>16</sup> Matijević E. Chem Mater 1993; 5: 412
- <sup>17</sup> Ginzberg B, Bilmes SA. Progr Colloid Polym Sci 1996; 102: 51
- <sup>18</sup> Jovanović DJ, Validžić IJ, Janković IA, Bibić N, Nedeljković JM. Materials Letters 2007; 61: 4396
- <sup>19</sup> Tucić A. Wet Chemical Synthesis and Characterization of Organic/TiO<sub>2</sub> Multilayers, Dissertation, Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, 2008
- <sup>20</sup> Chen X, Mao SS. Chem Rev 2007; 107: 2891
- <sup>21</sup> Kormann C, Bahnemann DW, Hoffmann MR. J Phys Chem. 1988; 92: 5196-5201
- <sup>22</sup> O'Regan B, Moser J, Anderson M, Grätzel M. J Phys Chem 1990; 94: 8720
- <sup>23</sup> Chemseddine A, Moritz T. Eur J Inorg Chem 1999; 2: 235
- <sup>24</sup> Sugimoto T, Okada K, Itoh H. J Colloid Interface Sci 1997; 193: 140.
- <sup>25</sup> Sugimoto T, Zhou X. J Colloid Interface Sci 2002; 252: 347.
- <sup>26</sup> Sugimoto T, Zhou X, Muramatsu A. J Colloid Interface Sci 2003; 259: 43.
- <sup>27</sup> Niederberger M, Bartl M H, Stucky G D. Chem Mater 2002; 14: 4364.
- <sup>28</sup> Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed M A. Chem Rev 2005; 105: 1025.
- <sup>29</sup> Scolan E, Sanchez C. Chem. Mater 1998; 10: 3217.
- <sup>30</sup> Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H. J Am Chem Soc 2003; 125: 14539.
- <sup>31</sup> Chae S Y, Park M K, Lee S K, Kim T Y, Kim S K, Lee W I. Chem Mater 2003; 15: 3326.
- <sup>32</sup> Zhang Q, Gao L. Langmuir 2003; 19: 967.
- <sup>33</sup> Yang S, Gao L. Chem Lett 2005; 34: 1044.
- <sup>34</sup> Yang S, Gao L. Chem Lett 2005; 34: 964
- <sup>35</sup> Zhang Y, Chu Y, Dong L. Nanotechnology 2007; 18: 435608
- <sup>36</sup> Mandal S, Müller AHE. Mat Chem Phys 2008; 111: 438
- <sup>37</sup> Zheng Y, Cheng Y, Wang Y, Bao F, Zhou L, Wei X, Zhang Y, Zheng Q. J Phys Chem B 2006; 110: 3093
- <sup>38</sup> Matijević E. Langmuir 1986; 2: 12.
- <sup>39</sup> Matijević E, Scheiner P. J Colloid Interface Sci 1978; 63: 509
- <sup>40</sup> Chang H-C, Matijević E. J Colloid Interface Sci 1983; 92: 479
- <sup>41</sup> Ishikawa T, Matijević E. Langmuir 1988; 4: 26
- <sup>42</sup> Marinović-Cincović M, Šaponjić VZ, Đoković V, Milonjić KS, Nedeljković MJ. Polym Degrad Stab 2006; 91: 313
- <sup>43</sup> Marinović-Cincović M, Sinteza i karakterizacija nanokompozita na bazi vinilnih polimera, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2006
- <sup>44</sup> Overbeek JTG, Colloid Science, Elsevier, Amsterdam, 1952
- <sup>45</sup> Derjaguin BV, Landau LD. Acta Physicochim URSS. 1941; 14: 633
- <sup>46</sup> Verwey EJV, Overbeek JTG, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 1984

- <sup>47</sup> Nikolić M, Encapsulation of Nanoparticles within Poly(ethylene oxide) Shell, Dissertation, Faculty of Chemistry, University of Hamburg, Hamburg, 2007
- <sup>48</sup> Aleksandrović TV, CoPt<sub>3</sub> Nanoparticles: Ligand Exchange and Film Preparation, Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2006
- <sup>49</sup> Lowe BA, Sumerlin SB, Donovan SM, McCormick LC. *J Am Chem Soc* 2002; 124: 11562
- <sup>50</sup> Sun S, Anders S, Hamann FH, Thiele J-U, Baglin JEE, Thomson T, Fullerton EE, Murray BC, Terris DB. *Am Chem Soc* 2002; 124: 2884
- <sup>51</sup> Eiden-Assmann S, Widomiak J, Maret G. *Chem Mater* 2004; 16: 6
- <sup>52</sup> Heijman SGJ, Stein HN. *Langmuir* 1995; 11: 422
- <sup>53</sup> Micale FJ, Kiernan D, Zettlemoyer AC. *J Colloid Interface Sci* 1985; 105: 570
- <sup>54</sup> McCafferty E, Zettlemoyer AC. *Disc Faraday Soc* 1971; 52: 239
- <sup>55</sup> Hair ML, Hertl W. *J Phys Chem* 1969, 73: 4269
- <sup>56</sup> Jang HM, Fuerstenau DW. *Langmuir* 1987; 3: 1114
- <sup>57</sup> Fuerstenau DW, Osseo-Asare K. *J Colloid Interface Sci* 1987; 118: 524
- <sup>58</sup> Bassetti V, Burlamacchi L, Martini G. *J Am Chem Soc* 1979; 101: 5471
- <sup>59</sup> Bleam WF, McBride MB. *J Colloid Interface Sci* 1986; 110: 335
- <sup>60</sup> Schenk CV, Dillard JG, Murray JW. *J Colloid Interface Sci* 1983; 95: 398
- <sup>61</sup> James RW, Healy TW. *J Colloid Interface Sci* 1972; 40: 42
- <sup>62</sup> Tewari PH, Lee W. *J Colloid Interface Sci* 1975; 52: 77
- <sup>63</sup> Harvey DT, Linton RW. *Colloids Surf* 1984; 11: 81
- <sup>64</sup> Benjamin MM, Leckie JO. *J Colloid Interface Sci* 1981; 79: 209
- <sup>65</sup> Ambe S, Ambe F. *Langmuir* 1990; 6: 644
- <sup>66</sup> Rotzinger FP, Kesselman-Truttmann JM, Hug SJ, Shklover V, Grätzel M. *J Phys Chem B* 2004; 108: 5004
- <sup>67</sup> Khaled SM, Sui R, Charpentier PA, Rizkalla AS. *Langmuir* 2007; 23: 3988
- <sup>68</sup> Ojamäe L, Aulin C, Pedersen H, Käll P-O. *J Colloid Interface Sci* 2006; 296: 71
- <sup>69</sup> Kallay M, Matijević E. *Langmuir* 1985; 1: 195
- <sup>70</sup> Zhang Y, Kallay M, Matijević E. *Langmuir* 1985; 1: 201
- <sup>71</sup> Torres R, Kallay M, Matijević E. *Langmuir* 1988; 4: 706
- <sup>72</sup> Regazzoni AE, Mandelbaum P, Matsuyoshi M, Schiller S, Bilmes SA, Blesa MA. *Langmuir* 1998; 14: 868
- <sup>73</sup> Tunesi S, Anderson M. *J Phys Chem* 1991; 95: 3399
- <sup>74</sup> Tunesi S, Anderson M. *Langmuir* 1992; 8: 487
- <sup>75</sup> Moser J, Punchihewa S, Infelta PP, Grätzel M. *Langmuir* 2000; 227: 48
- <sup>76</sup> Roddick-Lanzilotta AD, McQuillan AJ. *J Colloid Interface Sci* 1999; 217: 194
- <sup>77</sup> Roddick-Lanzilotta AD, McQuillan AJ. *J Colloid Interface Sci* 2000; 227: 48
- <sup>78</sup> Roddick-Lanzilotta AD, Connor PA, McQuillan AJ. *Langmuir* 1998; 14: 6479
- <sup>79</sup> Rajh T, Tiede DM, Thurnauer MC. *J Non-Cryst Solid* 1996; 205-207: 815
- <sup>80</sup> Chen LX, Rajh T, Jäger W, Nedeljković J, Thurnauer MC. *J Synchrotron Rad* 199; 6: 445
- <sup>81</sup> Rajh T, Nedeljković JM, Chen LX, Poluektov O, Thurnauer MC. *J Phys Chem B* 1999; 103: 3515
- <sup>82</sup> Rodrigez R, Blesa MA, Regazzoni AE. *J Colloid Interface Sci* 1996; 177: 122
- <sup>83</sup> Rajh T, Chen LX, Lukas K, Liu T, Thurnauer MC, Tiede DM. *J Phys Chem B* 2002; 106: 10543
- <sup>84</sup> Araujo PZ, Morando PJ, Blesa MA. *Langmuir* 2005; 21: 3470
- <sup>85</sup> Janković IA, Šaponjić ZV, Džunuzović ES, Nedeljković JM. *Nanoscale Res Lett* 2010; 5: 81
- <sup>86</sup> Tadros T. *Adv Colloid Interface Sci* 2003; 104: 191
- <sup>87</sup> Farrokhpay S. *Adv Colloid Interface Sci* 2009; 151: 24
- <sup>88</sup> Pattanayek SK, Juvekar VA. *Macromolecules* 2002; 35: 9574
- <sup>89</sup> Deiss JL, Aniran P, El Hadiqui S, Wecker C. *Colloids Surf* 1996; 106: 59
- <sup>90</sup> Chen X. *J Mater Sci Lett* 2002; 21: 1637
- <sup>91</sup> Boisvert J-P, Persello J, Casting J-C, Cabane B. *Colloids Surf A* 2001; 178: 187
- <sup>92</sup> Wijting WK, Laven J, RATM van Benthem, G de With. *J Colloid Interface Sci* 2008; 327: 1
- <sup>93</sup> Yarmenko YM, Tkachenko NH, Bellmann C, Pich A. *J Colloid Interface Sci* 2006; 296: 565
- <sup>94</sup> Chodanowski P, Stoll S. *Macromolecules* 2001; 34: 2320
- <sup>95</sup> Zhao B, Brittain WJ. *Prog Polym Sci* 2000; 25: 677
- <sup>96</sup> Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T. *Adv Polym Sci* 2006; 197: 1
- <sup>97</sup> Wu W, He Q, Jiang C. *Nanoscale Res Lett* 2008; 3: 397
- <sup>98</sup> Kohut A, Voronov A, Peukert W. *Langmuir* 2007; 23: 504
- <sup>99</sup> Han Y, Wu G, Chen H, Wang M. *J Appl Polym Sci* 2008; 109: 882
- <sup>100</sup> Feng L, He L, Ma Y, Wang Y. *Mat Chem Phys* 2009; 116: 158

- <sup>101</sup> Sidorenko A, Minko S, Gafijchuk G, Voronov S. *Macromolecules* 1999; 32: 4539
- <sup>102</sup> Wang Y, Teng X, Wang J-S, Yang H. *Nano Lett* 2003; 3: 789
- <sup>103</sup> Ohno K, Morinaga T, Takeno S, Tsujii Y, Fukuda T. *Macromolecules* 2006; 39: 1245
- <sup>104</sup> Kobayashi M, Matsuno R, Otsuka H, Takahara A. *Sci Technol Adv Mater* 2006; 7: 617
- <sup>105</sup> Liu C-H, Pan C-Y. *Polymer* 2007; 48: 3679
- <sup>106</sup> Thostenson ET, Li C, Chou T-W. *Comp Sci Tech* 2005; 65: 491
- <sup>107</sup> Paul DR, Robeson LM. *Polymer* 2008; 49: 3187
- <sup>108</sup> Godovsky DY. *Advan Polym Sci* 2000; 153: 163
- <sup>109</sup> Beecroft LL, Ober CK. *Chem Mater* 1997; 9: 1302
- <sup>110</sup> Gangopadhyay R, De A. *Chem Mater* 2000; 12: 608
- <sup>111</sup> Granick S, Kumar SK, Amis EJ, Antonietti M, Balazs AC, Chakraborty AK, Grest GS, Hawker C, Janmey P, Kramer EJ, Nuzzo R, Russell TP, Safinya CR. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2003; 41: 2755
- <sup>112</sup> Matsuda T. *Adv Polym Sci* 2006; 197: 67
- <sup>113</sup> McNamee CE, Tsujii Y, Matsumoto T. *Langmuir* 2005; 21: 11283
- <sup>114</sup> Hamming LM, Qiao R, Messersmith PB, Brinson LC. *Comp Sci Tech* 2009; 69: 1880
- <sup>115</sup> Gnauck M, Jaehne E, Blattler T, Tosatti S, Textor M, Adler H-Jp. *Langmuir* 2007; 23: 377
- <sup>116</sup> Dalsin JL, Lin L, Tosatti S, Vörös J, Textor M, Messersmith PB. *Langmuir* 2005; 21: 640
- <sup>117</sup> Wu X, Wang D, Yang S. *J Colloid Interface Sci* 2000; 222: 37
- <sup>118</sup> Lewin M, Mey-Marom A, Frank R. *Polym Adv Techhnol* 2005; 16: 429
- <sup>119</sup> Kovačević V, Leskovic M, Lučić Blagojević S. *J Adhes Sci Technol* 2002; 16:1915
- <sup>120</sup> Kovačević V, Vrsaljko D, Leskovic M, Lučić Blagojević S, Buhin Z. *Polimeri* 2008; 29: 88
- <sup>121</sup> Tadros T. *Adv Colloid Interface Sci* 2003; 104: 191
- <sup>122</sup> Kickelbick G. *Prog Polym Sci* 2003; 28: 83
- <sup>123</sup> Xu H, Srivastava S, Rotello M. *Adv Polym Sci* 2007; 207: 179
- <sup>124</sup> Wang T, Keddie JL. *Adv Colloid Interface Sci* 2009; 147-148: 319
- <sup>125</sup> Fischer H. *Mater Sci Eng C* 2003; 23: 763
- <sup>126</sup> Wu W, Wagner MH, Xu Z. *Colloid Polym Sci* 2003; 281: 550
- <sup>127</sup> Du J, Wang J, Su S, Wilkie CA. *Polym Degrad Stab* 2004; 83: 29
- <sup>128</sup> Bhimaraj P, Yang H, Siegel RW, Schadler LS. *J Appl Polym Sci* 2007; 106: 4233
- <sup>129</sup> Kuljanin J, Marinović-Cincović M, Zec S, Čomor MI, Nedeljković M. *J Mater Sci Lett* 2003; 22: 235
- <sup>130</sup> Laachachi A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez Cuesta JM. *Polym Degrad Stab* 2005; 89: 344
- <sup>131</sup> Laachachi A, Cochez M, Leroy E, Ferriol M, Lopez Cuesta JM. *Polym Degrad Stab* 2007; 92: 61
- <sup>132</sup> Laachachi A, Cochez M, Ferriol M, Lopez Cuesta JM, Leroy E. *Mater Lett* 2005; 59: 36
- <sup>133</sup> Chen X. *J Mater Sci Lett* 2002; 21: 1637
- <sup>134</sup> Weng C-C, Wei K-H. *Chem Mater* 2003; 15: 2936
- <sup>135</sup> Koziej D, Fischer F, Kränzlin N, Caseri WR, Niederberger M. *ACS Appl Mater Interfaces* 2009; 1: 1097
- <sup>136</sup> Marinović-Cincović M, Šaponjić ZV, Djoković V, Milonjić SK, Nedeljković JM. *Polym Degrad Stab* 2006; 91: 313
- <sup>137</sup> Djoković V, Nedeljković JM. *Macromol Rapid Commun* 2000; 21: 994
- <sup>138</sup> Marinović-Cincović M, Popović MČ, Novaković MM, Nedeljković JM. *Polym Degrad Stab* 2007; 92: 70
- <sup>139</sup> Caris CHM, Kuijpers RPM, Van Herk AM, German AL. *Macromol Chem Macromol Symp* 1990; 35/36: 535
- <sup>140</sup> Caris CHM, Van Elven LPM, Van Herk AM, German AL. *Br Polym J* 1989; 21: 133
- <sup>141</sup> De Oliveira AM, Da Silva MLCP, Alves GM, De Oliveira PC, Dos Santos AM. *Polym Bull* 2005; 55: 477
- <sup>142</sup> Erdem B, Sudol ED, Dimonie VL, El-Aasser MS. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000; 38: 4419
- <sup>143</sup> Erdem B, Sudol ED, Dimonie VL, El-Aasser MS. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000; 38: 4431
- <sup>144</sup> Erdem B, Sudol ED, Dimonie VL, El-Aasser MS. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2000; 38: 4441
- <sup>145</sup> Yang M, Dan Y. *Colloid Polym Sci* 2005; 284: 243
- <sup>146</sup> Yaoxing H, Xinsheng M, Hongming C, Haiyuing Z, Qiufang W. *Mater Res Bull* 2004; 39: 1159
- <sup>147</sup> Zan L, Tian L, Liu Z, Peng Z. *Appl Catal A-Gen* 2004; 264: 237
- <sup>148</sup> Park BJ, Sung JH, Kim KS, Chin I, Choi HJ. *J Macromol Sci Part B: Phys* 2006; 45: 53
- <sup>149</sup> Wan T, Feng F, Wang Y-C. *Polym Bull* 2006; 56: 413
- <sup>150</sup> El Fray M, Boccaccini AR. *Mater Lett* 2005; 59: 2300
- <sup>151</sup> Liang Y, Xia X, Luo Y, Jia Z. *Mater Lett* 2007; 61: 3269
- <sup>152</sup> Evora VMF, Shukla A. *Mater Sci Eng A* 2003; 361: 358
- <sup>153</sup> Rodlert M, Plummer CJG, Garamszegi L, Leterrier Y, Grünbauer HJM, Månson J-AE. *Polymer* 2004; 45: 949

- <sup>154</sup> Zheng J, Ozisik R, Siegel RW. *Polymer* 2005; 46: 10873
- <sup>155</sup> Starodoubtsev SG, Saenko EV, Khokhlov AR, Volkov VV, Dembo KA, Klechkovskaya VV, Shtykova EV, Zनावeskina IS. *Microelectron Eng* 2003; 69: 324
- <sup>156</sup> Khrenov V, Schwager F, Klapper M, Koch M, Müllen K. *Polym Bull* 2007; 58: 799
- <sup>157</sup> Mammeri F, Rozes L, Le Bourhis E, Sanchez C. *J Eur Ceram Soc* 2006; 26: 267
- <sup>158</sup> Lee L-H, Chen W-C. *Chem Mater* 2001; 13: 1137
- <sup>159</sup> Yuwono AH, Liu B, Xue J, Wang J, Elim HI, Ji W, LiY, White TJ. *J Mater Chem* 2004; 14: 2978
- <sup>160</sup> Lu S-R, Zhang H-L, Zhao C-X, Wang X-Y. *Polymer* 2005; 46: 10484
- <sup>161</sup> Hu L, Hach D, Chaumont D, Brachais C-H, Couvercelle J-P, Percheron A. *J Sol-Gel Sci Technol* 2009; 49: 277
- <sup>162</sup> Penn LS, Hunter TF, Lee Y, Quirk RP. *Macromolecules* 2000; 33: 1105
- <sup>163</sup> Luzinov I, Julthongpipit D, Malz H, Pionteck J, Tsukruk VV. *Macromolecules* 2000; 33: 1043
- <sup>164</sup> Iyer KS, Zdyrko B, Malz H, Pionteck J, Luzinov I. *Macromolecules* 2003; 36: 6519
- <sup>165</sup> Zdyrko B, Klep V, Luzinov I. *Langmuir* 2003; 19: 10179
- <sup>166</sup> Zhao B, Brittain WJ. *Macromolecules* 2000; 33: 342
- <sup>167</sup> Jordan R, Ulman A, Kang JF, Rafailovich MH, Sokolov J. *J Am Chem Soc* 1999; 121: 1016
- <sup>168</sup> Shirai Y, Kawatsura K, Tsubokawa N. *Prog Org Coat* 1999; 36: 217
- <sup>169</sup> Fan X, Xia C, Advincula RC. *Langmuir* 2005; 21: 2537
- <sup>170</sup> Lowes BJ, bohrer AG, Tran T, Shipp DA. *Polym Bull* 2009; 62: 281
- <sup>171</sup> Liu P, Su Z. *J Photoch Photobio A* 2004; 167: 237
- <sup>172</sup> Di J, Sogah DY. *Macromolecules* 2006; 39: 1020
- <sup>173</sup> Matsuno R, Yamamoto K, Otsuka H, Takahara A. *Chem Mater* 2003; 15: 3
- <sup>174</sup> Baum M, Brittain WJ. *Macromolecules* 2002; 35: 610
- <sup>175</sup> Pyun J, Jia S, Kowalewski T, Patterson GD, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 2003; 36: 5094
- <sup>176</sup> El Harrak A, Carrot G, Oberdisse J, Jestin J, Boué F. *Macromol Symp* 2005; 226: 263
- <sup>177</sup> Sun Y, Ding X, Zheng Z, Cheng X, Hu X, Peng Y. *Eur Polym J* 2007; 43: 762
- <sup>178</sup> Thostenson ET, Ren ZF, Chou TW. *Compos Sci Technol* 2001; 61: 1899
- <sup>179</sup> Podsiadlo P, Kaushik AK, Arruda EM, Waas AM, Shim BS, Xu J, Nandivada H, Pumpllin BG, Lahan J, Ramamoorthy A, Kotov NA. *Science* 2007; 318: 80
- <sup>180</sup> Di Maio E, Iannace S, Sorrentino L, Nicolais L. *Polymer* 2004; 45: 8893
- <sup>181</sup> Li L, Li CY, Ni C, Rong L, Hsiao B. *Polymer* 2007; 48: 3452
- <sup>182</sup> Homminga D, Goderis B, Dolbnya I, Reynaers H, Groeninckx G. *Polymer* 2005; 46: 11359
- <sup>183</sup> Nam JY, Ray SS, Okamoto M. *Macromolecules* 2003; 36: 7126
- <sup>184</sup> Rault P. *J Macromol Sci Part B: Phys* 2003; 42: 1235
- <sup>185</sup> Fryer DS, Peters RD, Kim EJ, Tomaszewski JE, de Pablo JJ, Nealey PF. *Macromolecules* 2001; 34: 5627
- <sup>186</sup> Ash BJ, Schadler LS, Siegel RW. *Mater Lett* 2002; 55: 83
- <sup>187</sup> Rittigstein P, Torkelson JM. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2006; 44: 2935
- <sup>188</sup> Lee KJ, Lee DK, Kim YW, Choe W-S, Kim JH. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2007; 45: 2232
- <sup>189</sup> Pandey JK, Reddy KR, Kumar AP, Singh RP. *Polym Degrad Stab* 2005; 88: 234
- <sup>190</sup> Popović IG, Katsikas L. *Materiali in tehnologije* 2006; 40: 7
- <sup>191</sup> Bourbigot S, Gilman JW, Wilkie CA. *Polym Degrad Stab* 2004; 84: 483
- <sup>192</sup> Vyazovkin S, Dranca I, Fan X, Advincula R. *Macromol Rapid Commun* 2004; 25: 498
- <sup>193</sup> Rajh T, Saponjic ZV, Micic OI. *Langmuir* 1992;8:1265.
- <sup>194</sup> Thompson RC. *Inorg Chem* 1984;23:1794.
- <sup>195</sup> Sas B, Coppens B, Van hemel J. Method of crystallizing and purifaying alkyl gallates. U. S. Pat. 6297396, 2001
- <sup>196</sup> Vračar Lj, Despić A, Dražić V, Zečević S, Jeremić K, Jovanović D, Jovanović S, Maksimović M, Nikolić B, Ovcin D, Šepa D. *Eksperimentalna fizička hemija*, TMF, Beograd, 2004
- <sup>197</sup> Jovanović S, Jeremić K. *Karakterisanje polimera*, TMF, Beograd, 2007
- <sup>198</sup> Mohammed-Ziegler I, Billes F. *J Mol Struc-Theochem* 2002; 618: 259
- <sup>199</sup> Pryor W, Kaufman MJ, Church DF. *J Org Chem* 1985; 50: 281-283
- <sup>200</sup> Austria R, Semenzato A, Bettero A. *J Pharm Biomed Anal* 1997;15:795-801
- <sup>201</sup> Kubo I, Masuoka N, Xiao P, Haraguchi H. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (12), 3533 -3539, 2002
- <sup>202</sup> N. V. Smith, *X-Ray Powder Data Files*, American Society for Testing, Materials, Philadelphia, 1967
- <sup>203</sup> Pryor W, Kaufman MJ, Church DF. *J Org Chem* 1985; 50: 281
- <sup>204</sup> Deutsch JC. *Anal Biochem* 1998; 255: 1
- <sup>205</sup> Simms RW, Cunningham MF. *Macromolecules* 2007; 40: 860
- <sup>206</sup> Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E. *Macromolecules* 1986; 19: 2160

- 
- <sup>207</sup> Popović IG, Katsikas L, Weller H, Schrötter S, Veličković JS. *J Appl Polym Sci* 1993; 50: 1475
- <sup>208</sup> Popović IG, Katsikas L, Müller U, Veličković JS, Weller H. *Macromol Chem Phys* 1994; 195: 889
- <sup>209</sup> Katsikas L, Veličković JS, Weller H, Popović IG. *J Therm Anal* 1997; 49: 317
- <sup>210</sup> Hirata T, Kashiwagi T, Brown JE. *Macromolecules* 1985; 18: 1410
- <sup>211</sup> Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. *J Phys Chem B* 199; 103: 8087
- <sup>212</sup> Sharma RK, Bhatnagar MC, Sharma GL. *Sens Actuators: B Chem* 1998; 46: 194
- <sup>213</sup> Sotter E. Development of a thick film gas sensor for oxygen detection at trace levels. PhD Theses, University of Rovira and Virgili, 2006
- <sup>214</sup> Džunuzović E, Jeremić K, Nedeljković JM. *Eur Polym J* 2007; 43: 3719
- <sup>215</sup> Cowie JMG. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. London: Intertext Books, 1973
- <sup>216</sup> Billmeyer Jr FW. *Textbook of polymer science*. 2nd ed. New York, Wiley-Interscience, 1971
- <sup>217</sup> Kashiwagi T, Hirata T, Brown JE. *Macromolecules* 1985; 18: 131
- <sup>218</sup> Džunuzović E, Marinović-Cincović M, Vuković J, Jeremić K, Nedeljković JM. *Polym Compos* 2009; 30: 737
- <sup>219</sup> Bamford CH, Jenkins AD, Johnston R. *Trans Faraday Soc* 1962; 58: 1212
- <sup>220</sup> Džunuzović E, Marinović-Cincović M, Vuković J, Jeremić K, Nedeljković JM. *Polym Degrad Stab* 2008; 93: 77
- <sup>221</sup> Džunuzović E, Marinović-Cincović M, Jeremić K, Nedeljković JM. *Polym Degrad Stab* 2009; 94: 701
- <sup>222</sup> Odian GG. *Principles of Polymerization*. 3rd ed. New York, Wiley, 1991
- <sup>223</sup> McNeill IC, Zulfiqar M, Kousar T. *Polym Degrad Stab* 1990; 28: 131
- <sup>224</sup> McNeill IC. *Angew Makromol Chem* 1997; 247: 179
- <sup>225</sup> McNeill IC, Razumovskii LP, Gol'dberg VM, Zaikov GE. *Polym Degrad Stab* 1994; 45: 47
- <sup>226</sup> Džunuzović E, Vodnik V, Jeremić K, Nedeljković JM. *Mater Lett* 2009; 63: 908

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Enis S. Džunuzović \_\_\_\_\_  
број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**"Dobijanje nanokompozita na bazi termoplastičnih polimera i uticaj nanočestica oksida titana i gvožđa na njihova svojstva"**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10.02.2014.



Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**“Dobijanje nanokompozita na bazi termoplastičnih polimera i uticaj nanočestica oksida titana i gvožđa na njihova svojstva”**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном тилу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 10.02.2014.

