



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET  
INŽENJERSTVO MATERIJALA



---

Doktorska disertacija

# **Dobijanje i karakterizacija suspenzija nanočestica i njihovih kompozita**

Oskar Bera

Mentor: dr Branka Pilić, vanr. prof.

Novi Sad, 2012.

## ZAHVALNICA

*Ova doktorska disertacija je rađena na Katedri za inženjerstvo materijala na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu i Katedri za polimere i keramiku na Tehnološkom Univerzitetu u Brnu, Češka Republika.*

*Zahvaljujem se mojoj mentorki prof. dr Branki Pilić, na ukazanom poverenju, ogromnoj podršci, znanju, strpljenju i безусловnoj pomoći u toku doktorskih studija i izrade ove disertacije. Takođe, zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Dragoslavu Stoilkoviću, dr Aleksandru Marinkoviću i dr Jeleni Pavličević na dragocenim savetima i sugestijama u toku izrade ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem dr Martinu Trunecu i inž. Zdenki Skalovoj, kao i svim naučnicima sa Katedre za polimere i keramiku na Tehnološkom Univerzitetu u Brnu na pomoći, pruženom znanju i ogromnom iskustvu i savetima koji su učinili da ova disertacija dostigne visoki naučni nivo.*

*Veliko hvala i Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije što je kroz projekte ON166007 i III45022 finansiralo izradu ove doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se evropskim projektima FP7 Regpot 2007-3 „Reinforcement of research potential of department of materials engineering in the field of processing and characterization of nanostructured materials“ i COST MP0701 „Composites with novel functional and structural properties by nanoscale materials“ na pruženoj finansijskoj podršci za usavršavanje u Brnu.*

*Zahvaljujem se dragoj kolegici dr Mirjani Jovičić na korisnim savetima i pomoći u toku završne faze izrade ove disertacije.*

*Hvala svima koji su mi na bilo koji način olakšali rad na izradi disertacije i koji su svojim zalaganjem doprineli ostvarenju mog sna!*

*Od srca se zahvaljujem mojoj porodici na bezgraničnoj podršci, ljubavi i razumevanju.*

*Prijateljima, kolegama, dragim osobama.....MNOGO HVALA!*

Oskar Bera

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:  
RBR

Identifikacioni broj:  
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija  
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal  
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija  
VR

Ime i prezime autora: Oskar Bera  
AU

Mentor: dr Branka Pilić, vanredni profesor  
MN

Naslov rada: Dobijanje i karakterizacija suspenzija nanočestica i njihovih kompozita  
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)  
JP

Jezik izvoda: Srpski/Engleski  
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija  
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina  
UGP

Godina: 2012  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1  
MA

Fizički opis rada: FO	6 poglavlja; 108 stranica; 154 reference; 11 tabela; 63 slika
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Suspenzije, nanočestice, modelovanje kinetike polimerizacije, polimerni nanokompoziti, keramički nanostrukturni materijali, reološka i toplotna svojstva hibridnih materijala
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

U ovom radu pripremljeni su različiti polimerni i keramički nanostrukturni materijali, u cilju ispitivanja uticaja vrste i udela nanopunila (čad, fuleren, silicijum(IV)oksid, aluminijum(III)oksid i titanijum(IV)oksid) na strukturu, reološko i toplotno ponašanje kompozita, dobijenih na osnovu stirena, metilmetakrilata i akrilamida, primenom različitih metoda sinteze. Ispitivan je uticaj prisustva različitog udela nanočestica (1, 3 i 5 %  $m/m$ ) na kinetiku polimerizacije stirena, i na oblast prelaska u staklasto stanje polistirenskih hibridnih materijala. Sintetisana je i serija nanokompozita polimerizacijom metilmetakrilata u prisustvu čestica (silicijum(IV)oksid, aluminijum(III)oksid i titanijum(IV)oksid) različitih dimenzija i hidrofилности, ali istog zapreminskog udela (1 %  $v/v$ ). Na osnovu primene izotermne diferencijalno skanirajuće metode (DSC), razvijen je kinetički model za opisivanje dve različite reakcije tokom polimerizacije vinilnih monomera (reakciju prvog reda i samoubrzanje), i izračunata je debljina međufaznog sloja polimera na čestici u cilju određivanja njegovog uticaja na temperaturu prelaska u staklasto stanje hibridnih materijala. Za ispitivanje strukture i morfologije polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita dobijenih metodom isparavanja rastvarača, korišćene su infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) i skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Radi utvrđivanja uticaja udela hidrofobnog

silicijum(IV)oksida (2, 5, 10, 15 i 30 % *m/m*) na toplotnu postojanost polistirenskih materijala, primenjene su istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skanirajuća analiza (TG-DSC). Takođe, određen je uticaj veličine čestice fulerena C<sub>60</sub> i submikronske čestice čađi na reološka svojstva polistirenskih kompozita sintetisanih taloženjem polimera iz rastvora. Ispitivanjem reološkog ponašanja hibridnih materijala, proučavan je uticaj veličine čestica, molekulske mase polimera i indeksa polidisperznosti na viskoznost polistirenskih kompozita. Na osnovu *in-situ* reoloških analiza polimerizacije u toku želiranja suspenzije nanočestica aluminijum(III)oksida u vodenom rastvoru monomera metakrilamida i N,N'-metilenbisakrilamida, utvrđena je jaka katalitička aktivnost površine aluminijum(III)oksida na nastajanje slobodnih radikala. Radi nalaženja veze između željenih svojstava keramičkih proizvoda i načina njihovog dobijanja, proučavan je uticaj uslova vođenja polimerizacije na slaganje čestica u dobijenom odlivku i na gustinu krajnjeg sinterovanog proizvoda.

Datum prihvatanja teme od 16.04.2010.

strane NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

PREĐSEDNIK:

dr Dragoslav Stoilković, redovni profesor,  
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

ČLAN/MENTOR:

dr Branka Pilić, vanredni profesor,  
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

ČLAN:

dr Aleksandar Marinković, docent,  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u  
Beogradu

ČLAN:

dr Jelena Pavličević, naučni saradnik,  
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY**

**KEY WORD DOCUMENTATION**

Accession number:  
ANO  
Identification number:  
INO  
Document type: Monograph documentation  
DT  
Type of record: Textual printed material  
TR  
Contents code: Ph.D. Thesis  
CC  
Author: Oskar Bera  
AU  
Mentor: Dr. Branka Pilić, Associate professor  
MN  
Title: Preparation and properties of nanoparticles  
TI suspensions and their composites

Language of text: Serbian (Latin)  
LT  
Language of abstract: Serbian (Latin)/English  
LA  
Country of publication: Republic of Serbia  
CP  
Locality of publication: AP Vojvodina  
LP  
Publication year: 2012  
PY  
Publisher: Author's reprint  
PU  
Publication place: 21000 Novi Sad, Serbia  
PP Bulevar cara Lazara 1

Physical description: 6 chapters; 108 pages; 154 references; 11 tables;  
PD 63 figures

Scientific field Chemical-Technological Sciences

SF

Scientific discipline Materials Engineering

SD

Subject, Key words suspensions, nanoparticles, kinetic modeling of  
SKW polymerization, polymer nanocomposites,  
nanostructured ceramics, rheological and thermal  
properties of hybrid materials

UC

Holding data: Library of Faculty of Technology  
HD Bul. Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

Note: No notes

N

Abstract:

AB

In this work, polymeric and ceramic nanostructured materials were prepared using different methods, in order to investigate the influence of nanofiller content and its type (carbon black, fullerene, silica, alumina and titania) on the structure, rheological and thermal behavior of composites, based on styrene, methylmethacrylate and acrylamide. The effect of particles content (1, 3 and 5 wt. %) on the kinetics of styrene radical polymerization and on the glass transition temperature of polystyrene/silica composites was investigated. A series of polymethylmethacrylate nanocomposites containing 1 vol.% of silica, alumina or titania particles (differing in dimensions and surface properties) was obtained. On the basis of isothermal differential scanning calorimetry (DSC), the kinetic model for describing two reactions during vinyl monomer polymerization (first order and autoacceleration) was developed, and the thickness of interfacial layer formed on nanoparticle surface was determined, in order to investigate its influence on the glass transition temperature of polymethylmethacrylate hybrid materials. The structure and the morphology of polystyrene/silica nanocomposites prepared by solvent evaporation were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The influence of

hydrophobic silica content (2, 5, 10, 15 and 30 wt. %) on polystyrene thermal stability was studied by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC). The effect of fullerene C<sub>60</sub> and submicron carbon black particle size on rheological properties of polystyrene composites prepared by the rapid coprecipitation was determined. Following the rheology of hybrid melts, the influence of filler size, molecular weight and polydispersity of polymer matrix on the viscosity of polystyrene composites was studied. On the basis of *in-situ* rheology analysis of polymerization process during the gelation of alumina nanoparticles suspension in aqueous solution of methacrylamide and N,N'-methylene bisacrylamide monomers, the strong catalytic activity of alumina surface on the free radicals formation was determined. In order to find the correlation between desired properties of ceramic products and their preparation procedure route, the influence of polymerization conditions on the green body structure and sintered body density was studied in details.

Accepted on Scientific Board on: 16.04.2010.

AS

Defended:

DE

Thesis Defend Board:

DB

PRESIDENT: Dr. Dragoslav Stoiljković, Full Professor,  
Faculty of Technology, University of Novi Sad

MEMBER/MENTOR: Dr. Branka Pilić, Associate professor  
Faculty of Technology, University of Novi Sad

MEMBER: Dr. Aleksandar Marinković, Assistant professor,  
Faculty of Technology and Metallurgy, University of  
Belgrade

MEMBER: Dr. Jelena Pavličević, Research associate,  
Faculty of Technology, University of Novi Sad



# SADRŽAJ

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. DOBIJANJE I SVOJSTVA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA .....</b>	<b>9</b>
2.1.1. UTICAJ NANOČESTICA NA KINETIKU RADIKALNE POLIMERIZACIJE VINILNIH MONOMERA (STIRENA I METILMETAKRILATA) .....	12
2.1.2. POLISTIRENSKI I POLIMETILMETAKRILATNI NAKOMPOZITNI MATERIJALI .....	14
<b>2.2. DOBIJANJE KERAMIČKIH NANOSTRUKTURNIH MATERIJALA IZ SUSPENZIJA MONOMERA .....</b>	<b>16</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. MATERIJALI .....</b>	<b>20</b>
3.1.1. MONOMERI.....	20
3.1.2. INICIJATORI I UBRZIVAČI .....	22
3.1.3. POLIMERI .....	23
3.1.4. DISPERZANTI.....	23
3.1.5. NANOČESTICE .....	24
<b>3.2. PRIPREMA NANOSTRUKTURNIH MATERIJALA.....</b>	<b>25</b>
3.2.1. DOBIJANJE NANOKOMPOZITA POLIMERIZACIJOM U MASI .....	25
3.2.1.1. Priprema nanokompozita polimerizacijom stirena u prisustvu različite količine silicijum(IV)oksida .....	25
3.2.1.2. Priprema nanokompozita polimerizacijom metilmetakrilata u prisustvu različitih vrsta nanočestica .....	25
3.2.2. DOBIJANJE NANOKOMPOZITA IZ RASTVORA POLIMERA .....	26
3.2.2.1. Priprema polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita metodom otparavanja rastvarača .....	26
3.2.2.2. Priprema polistiren/ugljeničnih nanokompozita metodom brzog taloženja .....	27
3.2.3. DOBIJANJE KERAMIČKIH PROIZVODA ŽELIRANJEM SUSPENZIJE ALUMINIJUM(III)OKSIDA U RASTVORU MONOMERA.....	27
<b>3.3. METODE ISPITIVANJA DOBIJENIH NANOSTRUKTURNIH MARETIJALA .....</b>	<b>29</b>
3.3.1. ISPITIVANJE UTICAJA NANOČESTICA NA KINETIKU RADIKALNE POLIMERIZACIJE VINILNIH MONOMERA POMOĆU DSC METODE.....	29
3.3.2. KARAKTERIZACIJA POLISTIREN/SILICIJUM(IV)OKSID NANOKOMPOZITA DOBIJENOG METODOM OTPARAVANJA RASTVARAČA.....	30
3.3.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR).....	30
3.3.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	30
3.3.2.3. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skanirajuća analiza (TG-DSC).....	30
3.3.2.4. Diferencijalno skanirajuća kalorimetrija (DSC) .....	31

3.3.3.	REOLOŠKA ISPITIVANJA POLISTIREN/UGLJENIČNIH NANOKOMPOZITA .....	31
3.3.4.	PRAĆENJE ŽELIRANJA SUSPENZIJA ALUMINIJUM(III)OKSIDA U VODENOM RASTVORU MONOMERA I ODREĐIVANJE SVOJSTAVA DOBIJENIH KERAMIČKIH PROIZVODA.....	33
3.3.4.1.	Reološka merenja .....	33
3.3.4.2.	Matematička analiza reoloških podataka .....	34
3.3.4.3.	Određivanje gustine i poroznosti.....	35
<b>4.</b>	<b><u>REZULTATI I DISKUSIJA .....</u></b>	<b>36</b>
<b>4.1.</b>	<b>DOBIJANJE NANOKOMPOZITA <i>IN-SITU</i> POLIMERIZACIJOM U MASI U PRISUSTVU NANOČESTICA</b>	<b>36</b>
4.1.1.	RAZVIJANJE KINETIČKOG MODELA RADIKALNE POLIMERIZACIJE VINILNIH MONOMERA U MASI .....	36
4.1.1.1.	Kinetički model .....	39
4.1.2.	UTICAJ UDELA SILICIJUM(IV)OKSIDA NA KINETIKU POLIMERIZACIJE STIRENA I ODREĐIVANJE DEBLJINE MEĐUFAZNOG SLOJA POLIMERA NA ČESTICI .....	46
4.1.2.1.	Određivanje debljine međufaznog sloja polimera na površini čestice.....	49
4.1.2.2.	Uticaj koncentracije nanočestica silicijum(IV)oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje polistirena .....	55
4.1.3.	UTICAJ VRSTE NANOČESTICA NA KINETIKU POLIMERIZACIJE METILMETAKRILATA.....	56
4.1.3.1.	Određivanje debljine međufaznog sloja .....	61
4.1.3.2.	Uticaj nanočestica na temperaturu prelaska u staklasto stanje PMMA.....	62
<b>4.2.</b>	<b>POLISTIRENSKI NANOKOMPOZITI DOBIJENI IZ RASTVORA POLIMERA .....</b>	<b>65</b>
4.2.1.	POLISTIREN/SILICIJUM(IV)OKSID NANOKOMPOZIT DOBIJEN METODOM OTPARAVANJA RASTVARAČA.....	65
4.2.1.1.	FTIR analiza .....	65
4.2.1.2.	SEM ispitivanje polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita.....	66
4.2.1.3.	Toplotna postojanost čistog i ojačanog polistirena .....	67
4.2.1.4.	Uticaj dodatka čestica silicijum(IV)oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje polistirenskih nanokompozita.....	70
4.2.2.	REOLOŠKA SVOJSTVA POLISTIREN/UGLJENIČNIH NANOKOMPOZITA DOBIJENIH METODOM BRZOG TALOŽENJA .....	72
<b>4.3.</b>	<b>ISPITIVANJE ŽELIRANJA SUSPENZIJE ALUMINIJUM(III)OKSIDA U RASTVORU MONOMERA PRIMENOM DINAMIČKE REOLOGIJE.....</b>	<b>81</b>
4.3.1.1.	Uticaj inicijatora i ubrzivača .....	81
4.3.1.2.	Uticaj odnosa komonomera na želiranje .....	86
4.3.1.3.	Uticaj temperature na želiranje .....	88
4.3.1.4.	Uticaj čestica aluminijum(III)oksida na želiranje.....	89
4.3.1.5.	Uticaj uslova polimerizacije na krajnja svojstva keramičkih proizvoda .....	93
<b>5.</b>	<b><u>ZAKLJUČCI .....</u></b>	<b>96</b>
<b>6.</b>	<b><u>LITERATURA .....</u></b>	<b>100</b>

## SPIŠAK SLIKA

Slika 1. Prikaz porasta ukupne energije i površine usled smanjenja veličine čestica (površinska energija, $E_{\text{pov}} = 1 \text{ J/m}^2$ ; zapremina, $V=1\text{l}$ ) .....	3
Slika 2. Nastajanje aglomerata i agregata od primarnih nanočestica .....	4
Slika 3. Promena potencijalne energije sa promenom rastojanja između dve čestice ( $h$ ) i odgovarajuće strukture suspenzija .....	5
Slika 4. Vrste sila i njihova promena sa rastojanjem između čestica .....	6
Slika 5. Priprema polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita otparavanjem toluena .....	27
Slika 6. Priprema i želiranje suspenzije aluminijum(III)oksida u rastvoru monomera .....	29
Slika 7. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za uzorke polistirena PS 152 na $200 \text{ }^\circ\text{C}$ : a) pri amplitudi deformacije od 0,1 i razmaku između ploča senzora od 0,9 mm, b) pri amplitudi deformacije od 0,01 i razmaku između ploča senzora od 0,8 mm .....	32
Slika 8. Ilustracija izvođenja reoloških merenja u atmosferi azota zasićenog vodenom parom..	34
Slika 9. Primer određivanja vremena indukcije (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora).....	35
Slika 10. DSC termogrami radikalne polimerizacije stirena na različitim temperaturama.....	36
Slika 11. Konverzija stirena u zavisnosti od vremena polimerizacije na različitim temperaturama .....	37
Slika 12. Karakteristične tačke na krivama zavisnosti konverzije ( $X$ ), brzine polimerizacije( $dX/dt$ ) i ubrzanja( $d^2X/dt^2$ ) od vremena, dobijenim transformacijom DSC krive polimerizacije stirena na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	38
Slika 13. Zavisnost stepena konverzije stirena od vremena na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	42
Slika 14. Zavisnosti konverzije ( $X$ ), brzine polimerizacije( $dX/dt$ ) i ubrzanja( $d^2X/dt^2$ ) od vremena polimerizacije na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (jednačina (15)) .....	43
Slika 15. Zavisnost $\ln(k_1)$ od recipročne vrednosti temperature .....	44
Slika 16. Zavisnost $\ln(k_2)$ od recipročne vrednosti temperature .....	44
Slika 17. Parametar $a$ u zavisnosti od temperature polimerizacije stirena .....	45
Slika 18. Izotermne DSC krive polimerizacije stiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita pri različitim temperaturama .....	46
Slika 19. Zavisnost stepena konverzije čistog stirena od vremena polimerizacije na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	47
Slika 20. Zavisnosti $\ln(k)$ od recipročne vrednosti temperature.....	49
Slika 21. Zavisnost parametra $a$ od temperature i potvrda pretpostavke o njegovom značenju	50
Slika 22. Prikaz nastajanja međufaznog sloja na površini čestice.....	51

Slika 23. Zavisnost parametra $\alpha_d$ od izraza $y_p/(1-y_p)$ .....	54
Slika 24. Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje čistog polistirena i polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita dobijenih polimerizacijom na 80 °C.....	55
Slika 25. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/SiO <sub>2</sub> nanokompozita na 70 °C.....	56
Slika 26. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanokompozita na 70 °C.....	57
Slika 27. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/TiO <sub>2</sub> nanokompozita na 70 °C.....	57
Slika 28. Transformacija DSC krive uklanjanjem indukcionog vremena $t_0$ za uzorak čistog MMA polimerizovanog na 70 °C .....	58
Slika 29. Zavisnost vremena indukcije od vrste nanočestica pri polimerizaciji MMA na 70 °C....	59
Slika 30. Zavisnost stepena konverzije čistog MMA od vremena polimerizacije na 70 °C.....	60
Slika 31. Zavisnost debljine međufaznog sloja polimera od dimenzija i vrsta čestica prisutnih u PMMA nanokompozitima .....	61
Slika 32. Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje čistog polimetilmetakrilata i PMMA/titanijum(IV)oksid nanokompozita dobijenih polimerizacijom na 70 °C .....	62
Slika 33. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje od dimenzija i vrsta čestica prisutnih u PMMA nanokompozitima .....	63
Slika 34. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje PMMA nanokompozitima od debljine međufaznog sloja polimera na česticama .....	64
Slika 35. FTIR snimci čistog polistirena i polistirena sa 5 i 15 % $m/m$ nanočestica silicijum(IV)oksida .....	65
Slika 36. SEM snimak polistirena sa 15 % $m/m$ nanočestica silicijum(IV)oksida .....	66
Slika 37. SEM snimak polistirena sa 30 % $m/m$ nanočestica silicijum(IV)oksida .....	66
Slika 38. Ilustracija strukture polistirena sa dispergovanim nanočesticama silicijum(IV) oksida .....	67
Slika 39. Istovremena TG/DTG i odgovarajuća DSC kriva čistog polistirena i polistirena sa 2 % $m/m$ nanočestica silicijum(IV)oksida. Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min .....	68
Slika 40. Temperature maksimalne brzine razgradnje u zavisnosti od udela silicijum(IV)oksida. Prikazan je udeo pri kome se postiže najviša temperatura razgradnje.....	69
Slika 41. DSC krive polistirena i polistirenskih nanokompozita sa različitim udelima čestica silicijum(IV)oksida .....	70
Slika 42. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje polistirena od udela silicijum(IV)oksida. Vertikalne linije predstavljaju standardne devijacije merenja (+/- 0,5 °C) ...	71
Slika 43. Raspodela molekularnih masa korišćenih polistirenskih matrica .....	72
Slika 44. Objedinjene krive modula elastičnosti, modula gubitaka i kompleksne viskoznosti korišćenjem principa superpozicije za uzorak čistog polistirena PS 137 .....	74

Slika 45. Horizontalni ( $a_T$ ) i vretikalni ( $b_T$ ) faktori pomeraja u zavisnosti od recipročne vrednosti temperature.....	75
Slika 46. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 137 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ fullerena (C60).....	76
Slika 47. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ fullerena (C60).....	76
Slika 48. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 154 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ fullerena (C60).....	77
Slika 49. Zavisnost kompleksne viskoznosti od temperature za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ fullerena (C60) pri frekvenciji od 1 Hz.....	78
Slika 50. Zavisnost kompleksne viskoznosti od temperature za čist polistiren PS 154 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ fullerena (C60) pri frekvenciji od 1 Hz.....	78
Slika 51. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 % $m/m$ čađi (CB) i 5 % $m/m$ smeše čađi i fullerena u masenom odnosu 2:1 (CB+C60).....	80
Slika 52. Zavisnost kompleksne viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od vremena polimerizacije (47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,18 % $m/m$ inicijatora, 0,35 % $m/m$ ubrzivača) .....	82
Slika 53. Zavisnost kompleksne viskoznosti od vremena polimerizacije za čist rastvor monomera i keramičku suspenziju (47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,35 % $m/m$ inicijatora i 0,13 % $m/m$ ubrzivača). Pune linije pokazuju fitovane krive pomoću Hill-ovog modela .....	82
Slika 54. Vreme indukcije za čiste rastvore monomera i keramičke suspenzije sa 47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1 .....	84
Slika 55. Vreme želiranja čistih rastvora monomera i keramičkih suspenzija sa 47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1 .....	84
Slika 56. Krajnja kompleksna viskoznost čistih rastvora monomera i keramičkih suspenzija sa 47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1 .....	85
Slika 57. Zavisnost vremena indukcije i vremena želiranja od odnosa komonomera (47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida, 0,18 % $m/m$ inicijatora) .....	87
Slika 58. Zavisnost viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od odnosa komonomera (47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida, 0,18 % $m/m$ inicijatora).....	87
Slika 59. Zavisnost vremena indukcije i modula elastičnosti od temperature (47,5 % $v/v$ aluminijum(III)oksida, odnos komonomera 4:1, 0,18 % $m/m$ inicijatora).....	89

Slika 60. Zavisnost vremena indukcije od udela aluminijum(III)oksida (odnos komonomera 4:1, 0,18 % <i>m/m</i> inicijatora).....	90
Slika 61. Zavisnost vremena indukcije od odnosa površine aluminijum(III)oksida/količina APS-a (odnos komonomera 4:1, 0,18 % <i>m/m</i> inicijatora).....	91
Slika 62. Zavisnost kompleksne viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od udela aluminijum(III)oksida (odnosa komonomera 4:1, 0,18 % <i>m/m</i> inicijatora).....	93
Slika 63. Raspodela veličina pora za keramičke odlivke nakon sagorevanja gela na 800 °C.....	94

## SPISAK TABELA

Tabela 1. Korišćene nanočestice neorganskih oksida.....	24
Tabela 2. Sadržaj čestica u nanokompozitima MMA.....	26
Tabela 3. Stepen konverzije i vreme za koje se dostižu karakteristične tačke (određene sa DSC krivih) .....	39
Tabela 4. Brojne vrednosti parametara u jednačini (15) za radikalnu polimerizaciju stirena u masi na različitim temperaturama. (vrednosti su izračunate primenom metode najmanjeg kvadrata) .....	42
Tabela 5. Vrednosti parametara (jednačina (15)) određenih za radikalnu polimerizaciju stirena pri različitim temperaturama i udelima silicijum(IV)oksida.....	48
Tabela 6. Izračunate vrednosti debljine međufaznog sloja ( <i>d</i> ) i parametra $\alpha_d$ za radikalnu polimerizaciju stirena pri različitim udelima silicijum(IV)oksida i na različitim temperaturama polimerizacije uključujući i vrednosti <i>T<sub>g</sub></i> svih dobijenih polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita .....	53
Tabela 7. Vrednosti parametara (jednačina (15)) određenih za radikalnu polimerizaciju MMA u prisustvu različitih nanočestica na 70 °C.....	60
Tabela 8. Podaci dobijeni iz TG/DTG krivih za pripremljene polistirenske uzorke .....	68
Tabela 9. Srednje molekulske mase, indeksi polidisperznosti i udeli polimernih lanaca manjih od kritične vrednosti molekulske mase potrebne za prepletanje korišćenih polistirenskih matrica 73	
Tabela 10. Vreme indukcije, vreme želiranja i krajnja viskoznost za keramičke suspenzije pripremljene upotrebom različitih disperzanata (40 % <i>m/m</i> aluminijum(III)oksid, odnos komonomera 4:1, 0,18 % <i>m/m</i> APS, temperatura 25 °C).....	92
Tabela 11. Gustina odlivaka i sinterovanih tela keramičkih uzoraka pripremljenih iz različitih suspenzija (udeo aluminijum(III)oksida je iznosio 47,5 % <i>v/v</i> ) .....	95

## 1. UVOD

Dobijanje nanostrukturnih materijala željenih svojstava, primenom različitih metoda sinteze, predstavlja stalan izazov u savremenim tehnologijama. Odgovarajućim strukturiranjem keramičkih i polimernih nanokompozita već su ostvareni značajni napreci u svemirskoj i vojnoj tehnologiji, farmakologiji, automobilskoj, avio i elektro industriji, a posebno u oblasti medicine i kozmetike, usled neotrovnosti i odgovarajuće biostabilnosti i biokompatibilnosti hibridnih materijala [1,2]. Projektovanje strukture nanokompozita je uslovljeno pravilnim izborom vrste čestica i odgovarajuće metode dobijanja, radi postizanja zadovoljavajuće disperzije punila koja ima veliki uticaj na krajnja željena svojstva dobijenih hibridnih materijala. Za njihovo strukturiranje, neophodno je posebnu pažnju posvetiti savremenim metodama pripreme i karakterizacije suspenzije nanočestica, u cilju sprečavanja pojave aglomeracije, koja dovodi do pogoršanja krajnjih svojstava.

Radi obezbeđivanja kontrolisanog vođenja procesa dobijanja nanomaterijala, neophodno je istražiti površinske pojave kod čestica, izabrati pogodne načine njihove stabilizacije, i naći odgovarajući matematički model za određivanje optimalnih parametara sinteze. Stabilizacija nanočestica se može izvršiti hemijskim ili fizičkim putem, izborom odgovarajuće metode za tretiranje njihove površine. U literaturi se navode mnoge poteškoće pri dispergovanju nanočestica i predlažu se metode za tretiranje površine punila u cilju izbegavanja pojave aglomeracije u toku pripreme polimernih i keramičkih nanokompozita [3,4]. Detaljnim proučavanjem uticaja sila koje se javljaju između čestica čije su dimenzije na nanoskali i monomera, polimera ili nekog drugog disperzanta, moguće je kontrolisati dispergovanje punila, u cilju poboljšanja toplotnih, mehaničkih, reoloških i optičkih svojstava. Ispitivanje uticaja površine i prisustva različitih sila između nanočestica, kao i matematičko predviđanje uslova proizvodnje, predstavlja ključan korak za razvijanje metoda projektovanja strukture kompozita željenih svojstava.

U cilju simulacije sveukupnih događanja u stvarnim uslovima pripreme nanostrukturnih materijala, u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitan uticaj nanopunila na strukturu, reološko i toplotno ponašanje kompozita, dobijenih na osnovu stirena, metilmetakrilata i akrilamida u

prisustvu različitih vrsta i udela čestica (čadž, fuleren, silicijum(IV)oksid, aluminijum(III)oksid, titanijum(IV)oksid). Za pripremu nanostrukturnih materijala, korišćene su različite metode sinteze (polimerizacijom u masi, otparavanjem rastvarača, taloženjem i livenjem gela).

Razvijanjem odgovarajućeg kinetičkog modela koji opisuje dve različite reakcije tokom polimerizacije vinilnih monomera (reakciju prvog reda i samoubrzanje), izračunata je debljina međufaznog sloja polimera na čestici u cilju određivanja njegovog uticaja na temperaturu prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) dobijenih polistirenskih i polimetilmetakrilatnih nanokompozita. Prioritet ove doktorske disertacije je bio i da se utvrdi uticaj načina pripreme polimernih nanokompozita na morfologiju, promenu faznog prelaza, kao i na toplotnu postojanost hibridnih polistirenskih materijala pripremljenih metodom otparavanja rastvarača.

Proučavan je uticaj veličine ugljeničnih čestica fulerena i čađi, molekulske mase polimera i indeksa polidisperznosti na viskoznost polistirenskih kompozita dobijenih taloženjem iz rastvora.

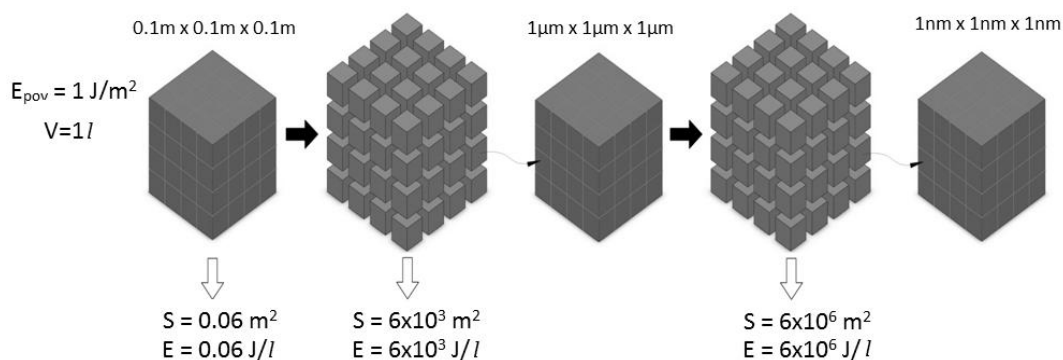
Cilj ove doktorske disertacije je bilo ispitivanje polimerizacije suspenzije aluminijum(III)oksida u rastvoru neotrovnih monomera (metakrilamida i N,N'-metilenbisakrilamida) pomoću *in-situ* dinamičke reologije. U cilju optimizacije postupka dobijanja keramičkih proizvoda metodom livenja gela, rezultati reoloških merenja dovedeni su u vezu sa sastavom keramičkih suspenzija i krajnjim svojstvima dobijenih nanostrukturnih materijala.



## 2. TEORIJSKI DEO

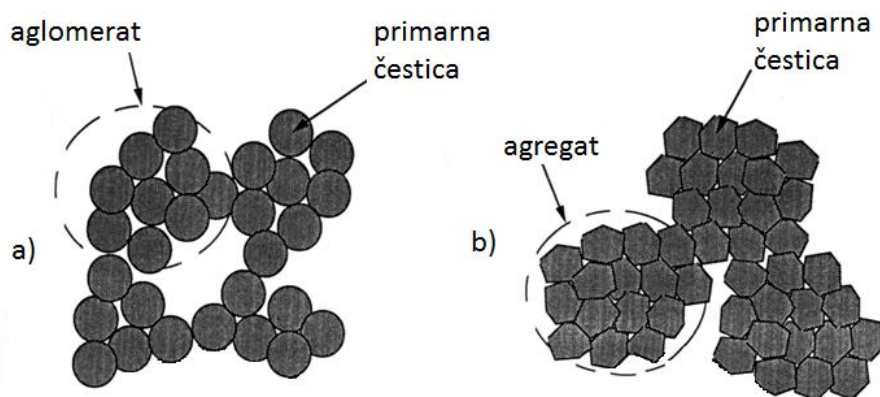
Da bi se u potpunosti iskoristile mogućnosti nanočestica i njihove velike specifične površine, potrebno je da se ostvari dobra disperzija i stabilizacija čestica. Postoje mnoge poteškoće pri dispergovanju nanočestica i predlažu se metode za promenu površine punila u cilju izbegavanja pojave aglomerizacije u toku pripreme polimernih i keramičkih nanokompozita. Stabilizacija nanočestica se može izvršiti hemijskom ili fizičkom modifikacijom, izborom odgovarajuće metode za izmenu njihove površine. Priprema suspenzije nanočestica predstavlja najvažniji proces u dobijanju nanostrukturnih materijala, jer se tada zaista ostvaruje postojanje nanočestica i struktura koja se može preneti u krajnji proizvod i time u potpunosti iskoristiti sve podobnosti nano veličina. Može se reći da krajnji proizvod predstavlja „zamrznutu“ strukturu postojeane suspenzije nanočestica, što jasno naglašava važnost pravilne pripreme i razumevanja ponašanja nanočestica u suspenzijama. Iako je u proteklih dvadeset godina uložen ogroman trud za istraživanje nanočestica i njihovih kompozita, postoji mnoštvo nerazjašnjenih pojava.

Nanočestice prouzrokuju nastajanje sistema sa velikom energijom, što je posledica velike specifične površine koju te čestice poseduju. Na slici 1 je prikazan primer porasta ukupne energije i površine usled smanjenja veličina čestica (proizvoljno uzete vrednosti površinske energije,  $E_{pov} = 1 \text{ J/m}^2$ ). Prevazilaženje velike energije predstavlja veliki izazov prilikom dispergovanja nanočestica i dobijanja postojeane suspenzije.



Slika 1. Prikaz porasta ukupne energije i površine usled smanjenja veličine čestica (površinska energija,  $E_{pov} = 1 \text{ J/m}^2$ ; zapremina,  $V=1\text{l}$ )

Velika specifična površina nanočestica omogućuje dobijanje materijala visokog kvaliteta, ali usled velike energije i sila između čestica dolazi do pojave aglomerizacije i nastajanja agregata (slika 2). Veoma je važno naći pogodan način za sprečavanje nastajanja aglomerata i agregata i na taj način održati specifična svojstva materijala u prisustvu malih čestica sa velikom specifičnom površinom. Aglomerati se, za razliku od agregata, mogu prevesti u prvobitno stanje primarnih čestica.



Slika 2. Nastajanje aglomerata i agregata od primarnih nanočestica

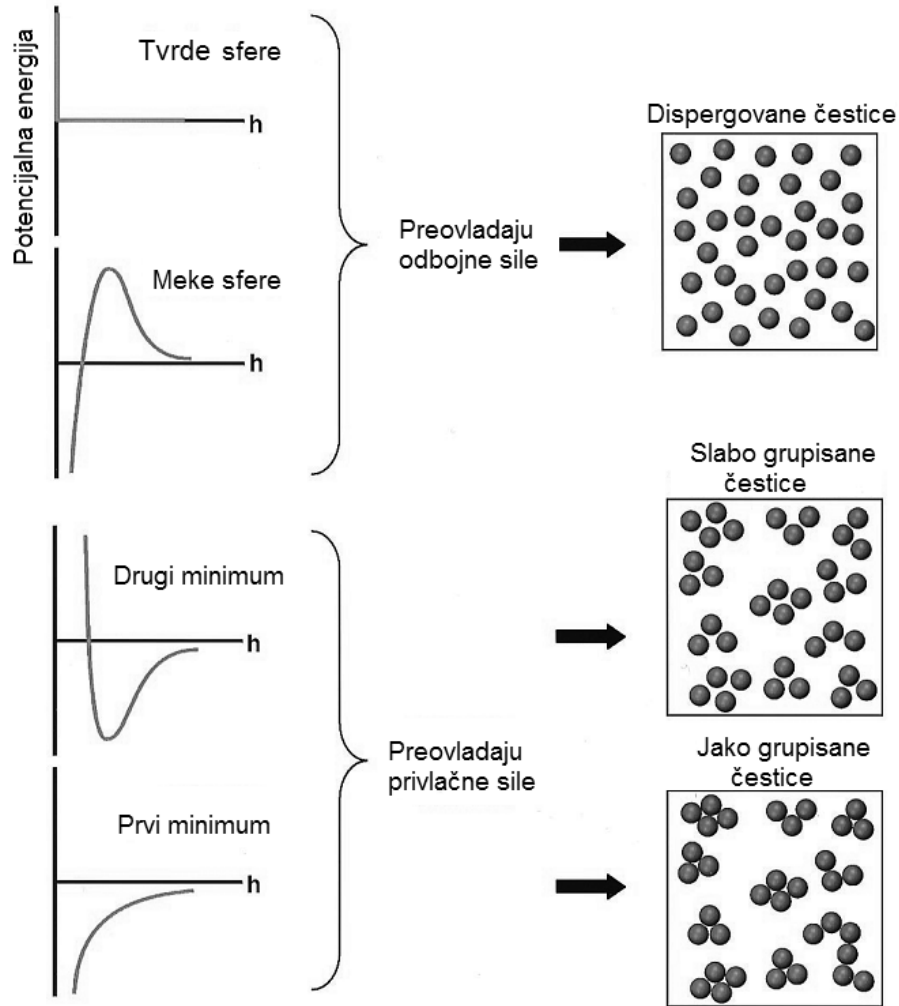
Glavni uzroci aglomerizacije su:

- van der Waals-ove sile
- vlaga (vodonične veze)
- kapilarne sile
- adsorpcija nečistoća
- predsinterovanje čestica (tokom pripreme nanočestica).

Načinom pripreme nanostrukturnih materijala moguće je izbeći većinu uzroka nastajanja aglomerata. Međutim, nemoguće je izbeći postojanje sila između čestica, pa je njihovo razumevanje i kontrolisanje od velike važnosti prilikom priprema postojanih suspenzija nanočestica i njihovih polimernih kompozita.

Pažljivom kontrolom sila između čestica, moguće je pripremiti suspenzije sa dispergovanim, slabo grupisanim i jako grupisanim česticama (slika 3). U dispergovanom stanju čestice su u suspenziji potpuno razdvojene jedne od drugih usled jakih odbojnih sila. U grupisanim stanjima,

dolazi do aglomeracije nanočestica usled pojave minimuma na krivama zavisnosti potencijalne energije od rastojanja između čestica.

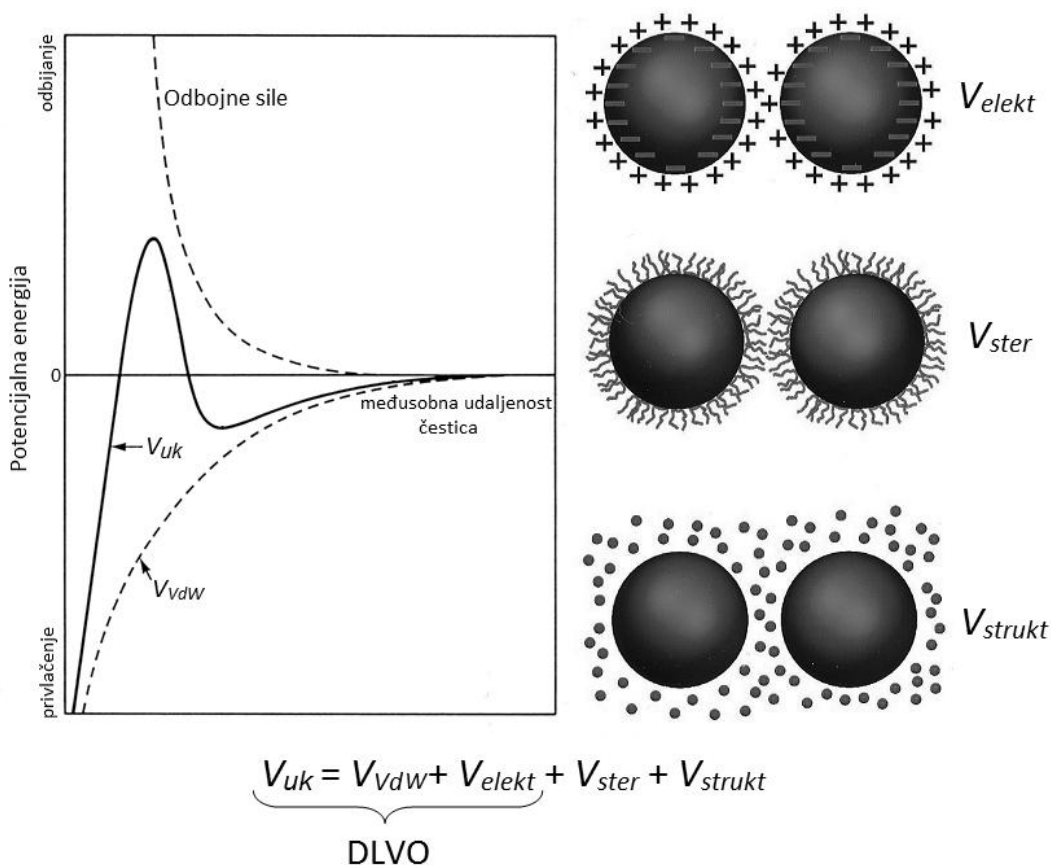


Slika 3. Promena potencijalne energije sa promenom rastojanja između dve čestice (h) i odgovarajuće strukture suspenzija [5]

Postojanost suspenzije je određena ukupnom potencijalnom energijom između čestica ( $V_{uk}$ ) koja se može predstaviti pomoću jednačine (1):

$$V_{uk} = V_{VdW} + V_{elekt} + V_{ster} + V_{strukt} \quad (1)$$

gde je  $V_{vdW}$  van der Waals-ova privlačna potencijalna energija,  $V_{elekt}$  odbojna potencijalna energija usled elektrostatičkih sila,  $V_{ster}$  odbojna potencijalna energija prouzrokovana sternim smetnjama usled adsorbovanih lanaca polimera na površini čestica,  $V_{strukt}$  je potencijalna energija uzrokovana neadsorbovanim supstancama u rastvoru koje mogu da povećaju, kao i da smanje postojanost suspenzije. Na slici 4 su prikazane vrste sila i njihova promena sa rastojanjem između čestica. Prva dva sabirka u jednačini (1) čine dobro poznatu DLVO teoriju koja je razvijena od strane Derjaguin-a i Landau-a [6], i Verwey-a i Owerbeek-a [7]. Ova teorija, koja predviđa postojanost koloidnih čestica suspendovanih u polarnim tečnostima, predstavlja osnovu moderne koloidne hemije.



Slika 4. Vrste sila i njihova promena sa rastojanjem između čestica

U fizičkoj hemiji, van der Waals-ove sile su sile koje deluju između neutralnih atoma ili molekula i uvek su privlačne [8]. Predstavljaju rezultat fluktuacije naelektrisanja jer se elektroni koji

okružuju jezgro ne raspoređuju u određenom trenutku ravnomerno u prostoru, tako da svaki atom predstavlja fluktuirajući dipol. Van der Waals-ova energija se može dobiti sabiranjem pojedinačnih doprinosa svih mogućih parova atoma. Zavisnost sile (energije) privlačenja od međusobnog rastojanja između dve sferne čestice je logaritamska po kojoj postoje veoma jake, privlačne sile na malim međučestičnim rastojanjima (<5 nm), koje opadaju sa rastojanjem.

Postoje nekoliko vrsta van der Waals-ovih sila:

- sile između dva stalna dipola (Keesom-ove sile)
- sile između stalnog dipola i odgovarajućeg indukovano dipola (Debye-ove sile)
- sile između dva fluktuirajuća dipola (London-ove disperzione sile).

Na logaritamsku zavisnost van der Waals-ovih sila utiču dielektrična svojstva čestica i sredine.

Za čestice sfernog oblika,  $V_{vdW}$  je dato Hamaker-ovom jednačinom (2) [9]:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2R^2}{D(4R+D)} + \frac{2R^2}{(2R+D)^2} + \ln \frac{D(4R+D)}{(2R+D)^2} \right) \quad (2)$$

gde je:  $A$  – Hamaker-ova konstanta koja zavisi od dielektričnih svojstava čestica i sredine,  $D$  – prečnik čestice i  $R$  – rastojanje između površina čestica.

Pri uslovu  $R \gg D$ , sledi da je:

$$V_{vdW} = -\frac{AR}{12D} \quad (3)$$

Postoji nekoliko različitih metoda za izračunavanje konstante  $A$  [10-12].

Privlačne van der Waals-ove sile između čestica na velikom rastojanju predstavljaju problem dobijanja suspenzije željene postojanosti. Jedan od pristupa za rešavanje ovog problema je smanjenje sile dispergovanjem čestica u rastvaraču sličnog indeksa refrakcije [13]. Ipak, ovaj pristup je ograničen usled velikog indeksa refrakcije većine keramičkih prahova. Iz tog razloga, potrebno je iskoristiti odbojne sile (elektrostatičke, sterne i strukturne), kao što je prikazano na slici 4.

Čestice često poseduju naelektrisanje i iz tog razloga se međusobno privlače ili odbijaju. Naelektrisanje sredine i čestica, kao i pokretljivost faza, utiču na postojanost suspenzije. Takođe, postojanost vodenih sistema može biti kontrolisana nastajanjem naelektrisanja dovoljne jačine na površini suspendovanih čestica. Rezultujuće elektrostatičke sile ( $V_{elekt}$ ) eksponencijalno zavise od udaljenosti čestica, a na njihovu jačinu utiče površinski potencijal čestice i dielektrična svojstva rastvarača.

Sa sniženjem vrednosti pH i udaljavanjem od tačke nultog naelektrisanja, površina čestice postaje sve više naelektrisana jer stepen zamene  $\text{OH}^-$  grupa (prisutnih na površini nanočestica neorganskih oksida) raste. Sloj vezanih jona i polarnih molekula oko čestice dispergovane u tečnoj fazi se naziva dvojni sloj, i elektrostatičke sile između dve čestice se javljaju kao posledica međusobne elektrostatičke reakcije njihovih dvojnih slojeva, što dovodi ka međusobnom odbijanju čestica koje su iste hemijske prirode i koje imaju površinsko naelektrisanje istog znaka. Ravan klizanja predstavlja ravan koja odvaja pokretljiv deo sloja oko čestice od okolnog fluida, a brzina kojom se čestice pomeraju u električnom polju zavisi od potencijala na ravni klizanja, poznatog kao zeta potencijal, koji zavisi od promene vrednosti pH ili promene koncentracija suprotnih jona. Vrednost pH pri kojoj je zeta potencijal jednak nuli se naziva izoelektrična tačka i obično nema istu vrednost kao tačka nultog naelektrisanja. Kao što je predviđeno DLVO teorijom, postojanost disperzija može biti kontrolisana jačinom adsorbovanih jona ili promenom vrednosti pH u odnosu na izoelektričnu tačku, koja zavisi od prirode čestica.

Sile između površine pokrivena polimerom ili u rastvorima koji sadrže neadsorbovan polimer deluju na ukupnu silu između čestica, izazivajući sterne smetnje. Sterne sile su odbojnog karaktera, a deluju obično na kratkim rastojanjima i to u opsegu debljine obrazovanog sloja polimera na površini čestice. Sterna stabilizacija predstavlja način kontrolisanja postojanosti suspenzije, koji se može koristiti za vodene i nevodene sisteme. Po ovom pristupu, adsorbovani organski molekuli (polimeri) se koriste da izazovu sterne odbijanje. Kako bi bili delotvorni, adsorbovani slojevi moraju biti dovoljne debljine i gustine da prevaziđu van der Waals-ove privlačne sile između čestica i da spreče aglomerizaciju. Konformacija adsorbovanih slojeva zavisi od vrste rastvarača, građe molekula, broja vezanih grupa, gustine aktivne površine i koncentracije rastvora [14]. Prikaz takvog sloja na idealnoj površini je dat na slici 4. Sterne

smetnje se javljaju kada se čestice približavaju jedna drugoj na udaljenosti manjoj od dvostruke vrednosti debljine adsorbovanog sloja.

Kao jedna od mogućnosti stabilizacije suspenzija je i primena naelektrisanih makromolekula. Kod takvih polielektrolita istovremeno mogu da deluju i elektrostatičke odbojne i sterne sile, radi obezbeđivanja postojane disperzije [15]. Ovi sistemi se obično nazivaju elektrosternim stabilizatorima. Polielektroliti sadrže najmanje jednu vrstu jonizujuće grupe, i mogu biti homopolimeri kao što je poliakrilna kiselina, ili blok kopolimeri koji imaju jedan ili više jonizujućih segmenata. Adsorpcija polielektrolita zavisi od hemijskih i fizičkih svojstava površine čestica i rastvarača [16].

## **2.1. DOBIJANJE I SVOJSTVA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA**

Nanostrukturnim materijalima se smatraju materijali koji su sačinjeni od faza čije se dimenzije nalaze na nanometarskoj skali, a najširu moguću primenu imaju nanostrukturni keramički materijali i polimerni nanokompoziti. Nanokompoziti predstavljaju vrstu kompozitnih materijala kod kojih je bar jedna dimenzija dispergovanih neorganskih čestica velikih specifičnih površina reda veličine nekoliko nanometara [17-19]. Detaljno ispitivanje ugradnje neorganskih čestica u polimerne matrice i primena nanokompozita kao inženjerskih materijala je započela 1990. godine od strane naučnika kompanije Toyota [20,21]. Iako do sada postoje mnogi radovi koji se bave ispitivanjem nanokompozita, neophodno je u budućnosti još više pažnje posvetiti njihovom strukturiranju, što predstavlja stalan izazov u novim tehnologijama dobijanja materijala sa krajnjim željenim svojstvima.

Da bi se iskoristila obećavajuća svojstva polimernih nanokompozita i omogućila njihova primena, potrebno je obezbediti dobru disperziju nanočestica u polimernoj matrici, ali i laku preradivost dobijenog kompozita. Dobra disperzija čestica u polimernoj matrici predstavlja jedan od najvećih izazova u razvoju polimernih nanokompozita kao materijala za specijalne primene [22]. Kontrolisanje disperzije nanočestica u polimernoj matrici zahteva ne samo razvoj odgovarajućih metoda sinteze, već i razvoj metoda kojima je moguće odrediti karakteristike same disperzije [23-27].

U protekloj deceniji, različite metode sinteze i različita punila se koriste u tehnologiji dobijanja polimernih nanokompozita [28-32]. Dodavanje neorganskih čestica u polimernu matricu se može vršiti različitim metodama, ali, na žalost, jednostavno mešanje neorganske i organske komponente na makroskopskom nivou zahteva mnogo energije i obično nije uspešno [17]. Tri najčešće primenjivane metode dobijanja polimernih hibridnih materijala su:

- *in-situ* polimerizacija (umešanje nanočestica u monomer koji se zatim polimerizuje);
- umešanje nanočestica u rastvor polimera;
- umešanje nanočestica u rastop polimera.

*In-situ* polimerizacija predstavlja jedan od najzanimljivijih postupaka za pripremu nanokompozita iz razloga što pruža širok opseg metoda vođenja reakcije i zato što omogućava jednostavno krojenje strukture hibridnih polimernih materijala. Glavna prednost *in-situ* metode se ogleda u tome da se dobra raspodela i disperzija čestica u monomeru niske viskoznosti zadržavaju i u krajnjem proizvodu [33]. U toku polimerizacije monomera (u masi, u rastvoru ili u suspenziji) se dobija polimerna mreža sa zarobljenim i odvojenim nanočesticama. Osnovni nedostatak se javlja usled pojave poteškoća u toku samog procesa u vidu otrovnosti monomera i oslobađanja toplote.

Metoda umešavanja nanočestica u rastvor polimera omogućuje dobru disperziju punila u rastvaraču, ali usled dodavanja polimera dolazi do porasta viskoznosti smeše koji onemogućuje dalju dobru raspodelu čestica punila. Već uneseni lanci polimera su dugački i otežavaju ugradnju čestica između njih.

Za uspešno primenjivanje metode umešanja nanočestica u rastop polimera neophodno je uložiti veliku energiju i najčešće je teško izbeći stvaranje aglomerata. Prednost ovog načina dobijanja polimernih hibridnih materijala se ogleda u tome što je jednostavan i izbegava se upotreba dodatnih sastojaka koje bi nakon umešavanja trebalo ukloniti. Međutim, u slučaju proizvodnje materijala visokog kvaliteta, ova metoda se ne koristi usled poteškoća pri pripremi polimera ojačanih sa česticama veoma malih dimenzija.

Uslovi i postupak dobijanja polimernih nanokompozita za posebne namene moraju biti pažljivo odabrani. Radi postizanja homogenosti hibridnih materijala, neophodno je omogućiti dobru disperziju čestica različitih oblika i veličina, kao i modifikovati hemiju površine nanopunila,



hemijskim ili fizičkim putem [34]. Polimerni hibridni materijali pokazuju dobra optička svojstva, znatno smanjenu propustljivost gasova, poboljšanu toplotnu postojanost, dobro dinamičko-mehaničko ponašanje i otpornost na zapaljivost. Takođe, usled njihove nanostrukture i zahvaljujući jedinstvenim svojstvima, ovi materijali su privukli veliki interes u industrijskim procesima [35], za dobijanje materijala visokog kvaliteta sa poboljšanom čvrstoćom, jonskom provodljivošću, biorazgradljivošću i biopostojanošću u odnosu na tradicionalne kompozite [3,18,36-41]. Relativno lak način dobijanja, jedinstvena kombinacija svojstava i niske cene polimernih nanokompozitnih materijala omogućavaju njihovu široku primenu u ambalaži hrane, biotehnologiji, medicini, farmakologiji, svemirskoj i vojnoj tehnologiji, kao i u elektro, avio i automobilske industriji [42-44].

Toplotna postojanost se smatra značajnim činiocem sa naučne i industrijske tačke gledišta, i utiče na strukturu i morfologiju nanokompozita [45]. Bolje razumevanje razgradnje polimera daje korisne podatke o vremenu primene i trajanja materijala [46]. Pokazano je da toplotno ponašanje nanokompozita zavisi od vrste čestica i njihovog udela [47,48]. Jedno od svojstava polimera, na koje značajno može da utiče dodatak nanočestica je temperatura prelaska u staklasto stanje  $T_g$  [49,50], od koje zavisi temperaturni opseg primene hibridnih materijala. Zbog toga, veoma je značajno razviti metodu za predviđanje  $T_g$  vrednosti novih materijala [51,52].

Opšte je prihvaćeno da su poboljšana svojstva prouzrokovana promenom strukture i dinamike same polimerne matrice u prisustvu snažnih sila između površina čestica-čestica i čestica-polimer [53-56]. Veličina i specifična površina čestice, velika međufazna površina i snažno međudejstvo između dispergovane faze i polimerne matrice imaju značajan uticaj na svojstva polimernih nanokompozita [57,58]. Važan deo karakterizacije polimernih nanokompozita se sastoji u razmatranju i poređenju dimenzija molekula polimera i čestica [3]. Dimenzije koje su važne za razumevanje polimernih kompozita su: poluprečnik žiracije makromolekula, veličina nanočestica i srednje rastojanje između čestica. Promenom odnosa ovih veličina je moguće dobiti materijal specifičnih svojstava [59]. Pokazano je da se termodinamički stabilnija disperzija nanočestica dobija u sistemima gde je poluprečnik žiracije linearnog makromolekula ( $R_g$ ) veći od prečnika čestice ( $d_p$ ).

Promene svojstava polimera u prisustvu nanočestica se u velikoj meri odražavaju na uslove prerade dobijenih kompozitnih materijala [60]. Čak i pri dodavanju male količine nanočestica u polimernu matricu, zbog velike specifične površine, može doći do velikog povećanja viskoznosti što može izazvati određene probleme prilikom prerade. Ovaj problem je izraženiji kod anizotropnih materijala [27,42,61]. Reološka ispitivanja polimernih nanokompozita u rastopu su neophodna da bi se odredio uticaj punila na preradivost dobijenih hibridnih materijala. Šta više, reološka ispitivanja polimernih nanokompozita mogu dati podatke i o samoj strukturi hibridnog materijala [42,61]. Uprkos tome, reološka istraživanja rastopa polimernih nanokompozita su relativno retka. Nedavno je uočeno da, pri određenim uslovima, viskoznost rastopa polimernih nanokompozita može biti i niža od viskoznosti čistog polimera [62,63]. Tuteja i sar. [2,64] su pokazali da dispergovane nanočestice mogu smanjiti viskoznost rastopa polistirena uske raspodele molekulskih masa. Da bi došlo do ove pojave, potrebno je da molekulska masa polimera ( $M$ ) bude veća od kritične uređenosti pri kojoj se postiže prepletanje lanaca ( $M > M_c$ ) i da polovina rastojanja između nanočestica ( $h$ ) mora biti manja od poluprečnika žiracije polimernog lanaca ( $h < R_g$ ). Schmidt i saradnici [65] su smanjenje viskoznosti povezali sa odnosom prečnik nanočestica/poluprečnik žiracije. Određeno je da kritični odnosi iznose 0,18 i 0,13 za zapreminski udeo nanočestica od 0,17 i 0,30, redom. Jednostavni sistemi poput linearnog amorfnog polistirena su idealni za ispitivanje uticaja nanočestica na ponašanje rastopa kompozita.

### **2.1.1. Uticaj nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije vinilnih monomera (stirena i metilmetakrilata)**

U industriji, za dobijanje polimernih nanokompozita na osnovu vinilnih monomera, neophodno je ispitati uticaj nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije u masi monomera. Iz tog razloga, potrebno je naći odgovarajući kinetički model, koji može da opiše ne samo polimerizaciju čistih monomera, već i omogućuje kvantitativno praćenje promena kinetičkih parametara usled dodatka različitih nanočestica.

Reakcija polimerizacije vinilnih monomera mehanizmom slobodnih radikala je tipična lančana reakcija koja se odvija kroz tri osnovna stupnja: početak rasta (iniciranje), rast (propagacija) i završetak rasta lanca (terminacija). Reakcija započinje raspadom molekula inicijatora na dva radikala, koji nakon nastanka vezuju molekul monomera. Aktivni centar početnog radikala ostaje sačuvan u proizvodu adicije koji reaguje sa monomerom, stvarajući makroradikal koji raste sve do trenutka kada dva rastuća radikala međusobno reaguju gaseći svoje aktivne centre u procesu rekombinacije ili disproporcije. Više o klasičnoj teoriji može se naći u literaturi [66,67].

Suprotno predviđanjima klasične teorije, radikalnu polimerizaciju alkilmetakrilata i nekih drugih monomera u masi i koncentrovanim rastvorima odlikuje pojava samoubrzanja reakcije [68-71]. Naime, radikalna polimerizacija navedenih monomera može biti opisana klasičnom teorijom do određenog stepena konverzije nakon čega dolazi do samoubrzanja, tj. do naglog porasta stepena konverzije i brzine polimerizacije. Kao početak samoubrzanja se definiše trenutak kada brzina polimerizacije počinje da odstupa od vrednosti koja je predviđena putem klasične teorije radikalne polimerizacije [70,72-75]. Početak i jačina samoubrzanja zavise od vrste monomera, koncentracije inicijatora, temperature i drugih uslova reakcije. Polimerizacija je egzoterman proces, pa se u slučaju samoubrzanja za kratko vreme oslobodi velika količina toplote. Međutim, pokazalo se da se samoubrzanje javlja iako su postignuti izotermni uslovi.

Ebdon i Hunt [70] su pratili radikalnu polimerizaciju stirena u masi DSC metodom i zaključili da je samoubrzanje izraženije na 80 nego na 90 °C, dok je ono potpuno odsutno na 100 °C. Samoubrzanje se javlja pri konverziji stirena od 2 % na 20 °C posle 252 dana u prisustvu 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) kao inicijatora [76].

Razvijeno je nekoliko teorija sa ciljem da objasni samoubrzanje prilikom radikalne polimerizacije stirena, metilmetakrilata i drugih vinilnih monomera [72,77-85]. Prema poreklu i načinu pojave samoubrzanja, teorije samoubrzanja se mogu svrstati u sledeće grupe [86]:

- teorija gel efekta
- teorija prepletanja
- teorija smanjenja slobodne zapremine
- teorija neprobojnih sfera

- teorija polimerizacije organizovanih monomera
- teorija mikroheterogene polimerizacije.

Iako postoji nekoliko teorija, one nisu u potpunosti eksperimentalno potvrđene. Glavni nedostatak je u tome što one uzimaju u obzir samo početak samoubrzanja kao karakterističnu tačku na krivi brzina polimerizacije-vreme. Međutim, pokazano je da postoji još nekoliko karakterističnih tačaka u slučaju metil-, etil-, butil- i dodecilmetakrilata [72,73,87]. One predstavljaju maksimum brzine polimerizacije i dve prevojne tačke pre i posle maksimuma.

Veoma je važno napomenuti da teorija samoubrzanja (polimerizacije organizovanih monomera) uzima u obzir i nadmolekulsku strukturu monomera.

### **2.1.2. Polistirenski i polimetilmetakrilatni nakompozitni materijali**

Sinteza i ispitivanje polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita predstavljaju veoma značajnu oblast aktivnog izučavanja [17,88], koji usled dobrih optičkih i zaštitnih svojstava nalaze moguću primenu za pakovanje i ambalažu [89]. Različite metode se primenjuju radi poboljšanja kompatibilnosti hidrofobnog polistirena i silicijum(IV)oksida. Najčešći način promene površine čestica silicijum(IV)oksida je primena hemijskih ili fizičkih metoda. Veoma velika glatka površina čestica silicijum(IV)oksida može da utiče na poboljšanje međudejstva čestica-čestica i/ili međudejstva između polimera i čestica, utičući na povećanje fizičkog dodira između silicijum(IV)oksida i polistirena [53,90]. Za pripremu polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita može se koristiti i metod u rastvoru [91], pri čemu se radi poboljšanja homogenosti nanokompozita, čestice silicijum(IV)oksida sa promenjenom površinom tretiraju ultrazvukom.

Postojanje međufaznog sloja polimera, od svega nekoliko nanometara od površine čestice, sa smanjenom pokretljivošću lanaca polimera, znatno utiče na ponašanje sistema ojačanih sa česticama silicijum(IV)oksida [89,92].

Rezultati nuklearne magnetne rezonance (NMR) potvrđuju postojanje tri vrste polimernih lanaca u nanokompozitima [93]:

- skoro nepokretne, snažno vezane lance za površinu čestice
- lance sa ograničenom pokretljivošću

- polimerne lance koji nisu pod uticajem čestica.

Druga istraživanja pokazala su da se polistiren/silicijum(IV)dioksid nanokompoziti ponašaju kao dvoslojni sistemi (polimerni lanci na čestici i u masi) [94]. Sa druge strane, istraživanja epoksid/silicijum(IV)oksid nanokompozita zabeležila su postojanje jednog sloja polimera koji je nastao hemijskim vezivanjem polimernih lanaca sa površinom čestica [95].

Kompoziti dobijeni od različitih polimernih matrica i neorganskog punila poseduju dobru kombinaciju optičkih, električnih, toplotnih, magnetnih i mehaničkih svojstava, kao i poboljšanu hemijsku otpornost i otpornost na zapaljivost [96]. Polimetilmetakrilat (PMMA) je amorfni termoplastični polimerni materijal sa odličnim optičkim svojstvima, visoke čvrstoće i postojanosti oblika. Zahvaljujući dobrim mehaničkim odlikama (otpornost na udar), može zameniti staklo u mnogim primenama [97]. *In-situ* polimerizacija je jedini metod sinteze koji omogućava pripremu polimetilmetakrilata sa odličnim optičkim svojstvima, i koristi se u industrijskim uslovima za dobijanje polimetilmetakrilatnih hibridnih materijala dodavanjem različitih nanočestica (silicijum(IV)oksida, aluminijum(III)oksida, titanijum(IV)oksida) [98].

Struktura i pokretljivost međufaznog sloja utiču na svojstva nanokompozita. Mnoge metode, uključujući i diferencijalno skanirajuću kalorimetriju DSC, su primenjivane za proučavanje međufaznog sloja [99]. Kada polimer i površina međusobno reaguju, međufazni sloj postaje manje pokretljiv. Postojanje takvog sloja na površini nanočestica je nađeno kod polimetilmetakrilat/silicijum(IV)oksid nanokompozitnih materijala, ispitivanjem promene toplotnog kapaciteta pri prelazu u staklasto stanje i entalpije relaksacije pre pomenutog prelaza. Debljina međufaznog sloja je izračunata pretpostavljajući da je sloj ravnomerno raspoređen oko izolovanih nanočestica [100]. Pokretljivost lanaca blizu površine zavisi od segmenata monomera koji se mogu preurediti nezavisno od njihovog okruženja [101,102]. Iako se očekuje da ograničenje pokretljivosti treba da smanji vrednost temperature prelaska u staklasto stanje [103], uočen je suprotni uticaj kod sindiotaktnog [104] i ataktnog polimetilmetakrilata [105].

## 2.2. DOBIJANJE KERAMIČKIH NANOSTRUKTURNIH MATERIJALA IZ SUSPENZIJA MONOMERA

Za dobijanje keramičkih materijala razvijene su mnogobrojne metode [4,5]. Dobijanje keramičkih odlivaka složenih oblika na industrijskom nivou se sastoji od nekoliko koraka: sinteze prahova, oblikovanja, sušenja i sinterovanja. Postoji nekoliko razvijenih postupaka za oblikovanje keramičkih proizvoda, a to su oblikovanje keramičkih tela presovanjem prahova (jednoosno i izostatsko presovanje), oblikovanje plastičnih keramičkih masa i oblikovanje keramičkih tela iz suspenzija koje omogućuje dovođenje keramičkih prahova do primarnih čestica. Oblikovanje keramičkih tela iz suspenzija može biti:

- livenje tankih i šupljih tela, punih tela i tankih traka;
- filtriranje suspenzija;
- razdvajanje čvrste od tečne faze dejstvom centrifugalnih sila;
- ubrizgavanje u kalup i
- želiranje keramičke suspenzije u rastvoru monomera (livenje gela).

U poslednjih petnaest godina, dobijanje keramičkih proizvoda pomoću želiranja suspenzije u kalupu (eng. gel casting) je privuklo veliku pažnju kao postupak kojim je moguće dobiti visoko kvalitetne keramičke proizvode složenih oblika [106-108]. Glavna prednost ove metode se ogleda u tome da se dobra raspodela i disperzija čestica može preneti iz keramičke suspenzije neposredno u odlivak i krajnji keramički proizvod [4]. Polimerna mreža koja imobilizuje keramičke čestice se dobija polimerizacijom linearnog i umrežavajućeg monomera. Najčešće korišćen sistem za želiranje, male otrovnosti, se zasniva na primeni monomera metakrilamida i umreživača bisakrilamida [109,110]. Amonijum persulfat se obično koristi kao inicijator pri polimerizaciji akrilamida i ima uloga izvora slobodnih radikala. Slobodni radikali mogu nastati toplotnim raspadom inicijatora ili redoks reakcijom inicijatora i odgovarajućeg ubrzivača (npr. tetrametilen diamina) [110]. Ova vrsta ubrzivača se često naziva katalizatorima, što je pogrešno jer dolazi do hemijske promene i oni se delimično troše tokom reakcije [111,112].

Poliakrilamidni hidrogelovi su veoma izučavani već više od 30 godina. Oni su našli široku upotrebu zbog svojih odgovarajućih svojstava. Najčešću primenu ovi hidrogelovi imaju kao

membrane za razdvajanje proteina [113]. Takođe, oni se koriste za zadržavanje vode i kao nosači aktivnih komponenti lekova [114,115]. Dakle, dobijanje keramičkih proizvoda putem livenja gela predstavlja samo jednu od primena poliakrilamidnih gelova gde se može iskoristiti poznavanje kinetike polimerizacije akrilamida i svojstva dobijenih gelova. Baselga i sar. [116] su opisali umrežavanje tj. kopolimerizaciju monomera akrilamida i bisakrilamida kao proces koji se sastoji iz tri koraka (vrsta reakcija):

- reakcije pre tačke želiranja;
- reakcija želiranja;
- reakcije nakon želiranja.

U prvom koraku dolazi do stvaranja mikročestica gela (mikrogela) koji su bogatiji molekulima bisakrilamida zbog njihove veće reaktivnosti u odnosu na molekule akrilamida. U drugom koraku, mikročestice gela se međusobno povezuju putem polimerizovanih lanaca akrilamida koji sadrže manje molekula bisakrilamida nego mikrogelovi. U trećem završnom koraku dolazi do nastajanja visećih lanaca akrilamida jer je celokupna količina bisakrilamida već izreagovala. Zbog različite reaktivnosti monomera koji učestvuju u polimerizaciji veoma je teško jednoznačno utvrditi uticaj uslova polimerizacije (količina inicijatora, brzina raspada inicijatora, odnos monomera, temperatura) na vreme indukcije, brzinu polimerizacije i krajnja reološka svojstva gela. Nađeno je da se vreme indukcije (period neaktivnosti između dodavanja smeše inicijator/ubrzivač i početka polimerizacije) smanjuje, a brzina polimerizacije raste sa povećanjem količine inicijatora i ubrzivača, kao i sa porastom temperature [106,114]. Viskoelastična svojstva, koja su odraz strukture i morfologije gela, mogu biti određena pomoću reoloških eksperimenata oscilatornog smicanja pri maloj deformaciji [117,118]. Reološka ispitivanja su postala značajna jer mogu biti izvedena *in-situ* tj. u toku same polimerizacije. Ovim putem, kinetika *in-situ* polimerizacije koja podrazumeva vreme indukcije i viskoelastična svojstva gela, se može lako odrediti i dovesti u vezu sa sastavom gela i uslovima procesa. Iako je objavljeno nekoliko istraživanja iz oblasti reologije akrilamidnih/bisakrilamidnih umreženih gelova [114,115,119], i dalje postoji potreba za izučavanjem *in-situ* reoloških svojstava neotrovnih sistema i sistematskim korelisanjem sastava gela, kinetike polimerizacije sa krajnjim

svojstvima gela. Postoji svega nekoliko radova o kinetici polimerizacije i viskoelastičnim svojstvima neotrovnihi akrilamidnih sistema [120-123].

Primena dosadašnjeg znanja o ponašanju čistih gelova na sisteme u prisustvu nanočestica je ograničeno. Naime, kinetika polimerizacije čistih akrilamida se razlikuje od polimerizacije keramičkih suspenzija. Nekoliko autora je ustanovilo smanjenje vremena indukcije i povećanje brzine polimerizacije u prisustvu keramičkih čestica, naročito aluminijum(III)oksida [106,120,121,124] i cirkonijum(IV)oksida [125]. Ova pojava se dovodi u vezu sa katalitičkim uticajem keramičkih čestica na nastajanje slobodnih radikala. Sa druge strane, Janey i sar. [110] su našli da je potrebna veća količina inicijatora za potpunu polimerizaciju suspenzije aluminijum(III)oksida i slijum(IV)nitrida u monomeru. Oni su ovu pojavu objasnili kao posledicu adsorpcije molekula inicijatora i slobodnih radikala na površini keramičkih čestica. Miao i sar. [122] su našli da određene neorganske čestice mogu delovati kao usporivači polimerizacije, što je potvrđeno porastom energije aktivacije u odnosu na polimerizaciju čistog rastvora monomera. Takođe, postoji nekoliko različitih objašnjenja uticaja keramičkih čestica na kinetiku želiranja akrilamidnih suspenzija [126-130]. Može se zaključiti da je uticaj keramičkih čestica složen i poseban za svaki sistem. Slično kao i kod čistog rastvora monomera, praćenje polimerizacije keramičkih suspenzija pomoću *in-situ* dinamičke reologije predstavlja veoma koristan način za povezivanje svojstva keramičkog proizvoda sa sastavom gela i uslovima polimerizacije. Međutim, veoma su retka ispitivanja polimerizacije prilikom dobijanja hidrogelova akrilamida praćenjem pomoću *in-situ* dinamičke reologije [122].



### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ovog rada je bilo praćenje uticaja dodatka nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije stirena i metilmetakrilata u masi, kao i na oblast prelaska u staklasto stanje polimera. Radi utvrđivanja uticaja sadržaja nanopunila na kinetiku polimerizacije vinilnih monomera na različitim temperaturama, sintetisani su polistirenski nanokompoziti dodavanjem čestica silicijum(IV)oksida u različitim koncentracijama (1, 3 i 5 %  $m/m$ ). Takođe, dobijena je i serija polimetilmetakrilatnih nanokompozita polimerizacijom u prisustvu čestica (silicijum(IV)oksid, aluminijum(III)oksid i titanijum(IV)oksid) različitih dimenzija i hidrofilnosti, ali pri istom zapreminskom udelu (1 %  $v/v$ ).

Primenom metode isparavanja rastvarača, sintetisana je serija polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita sa različitim udelom hidrofobnih punila (2, 5, 10, 15 i 30 %  $m/m$ ). Dodatni cilj je bio da se utvrdi optimalni udeo silicijum(IV)oksida koji daje najveće poboljšanje toplotne postojanosti polistirenskih nanokompozita.

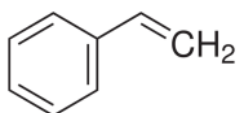
Takođe, čestice fulerena  $C_{60}$  i submikronske čestice čađi (5 %  $m/m$ ) su korišćene u cilju ispitivanja uticaja njihove veličine na reološka svojstva polidisperznih polistirenskih kompozita, dobijenih taloženjem iz suspenzija punila u rastvoru polimera.

Primenom *in-situ* reologije za ispitivanje polimerizacije prilikom želiranja suspenzije nanočestica aluminijum(III)oksida u vodenom rastvoru monomera metakrilamida i metilenbisakrilamida, određeni su parametri koji opisuju kinetiku želiranja i krajnja svojstva gela (vreme indukcije, ukupno vreme želiranja i krajnja kompleksna viskoznost). Dobijeni parametri su dovedeni u vezu sa koncentracijom inicijatora i ubrzivača, odnosom linearnog i umrežavajućeg monomera, temperaturom polimerizacije, vrstom disperzionog sredstva i udelom aluminijum(III)oksida.

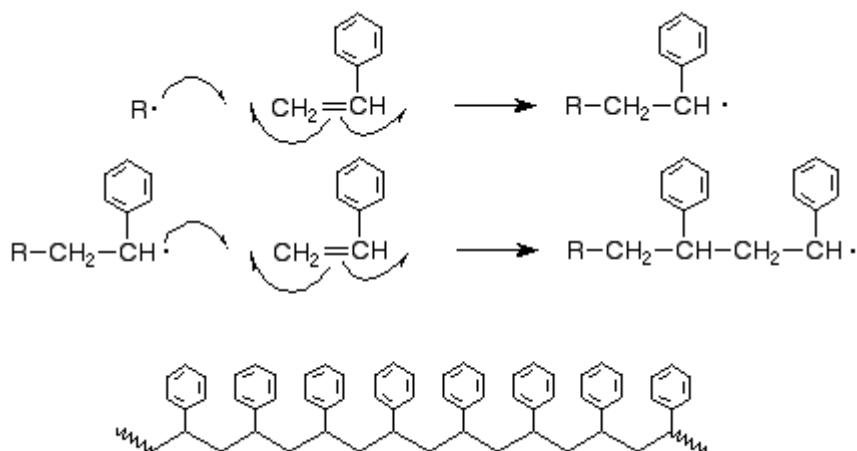
### 3.1. MATERIJALI

#### 3.1.1. Monomeri

**Stiren** (*vinil-benzen, etenbenzen, fenetilen*), hemijske formule  $C_6H_5CH=CH_2$ , je bezbojna bistra tečnost tačke ključanja  $145\text{ }^\circ\text{C}$  gustine  $0,9060\text{ g/cm}^3$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), indeksa prelamanja  $1,5469$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) i molekulske mase  $104,14\text{ g/mol}$ :

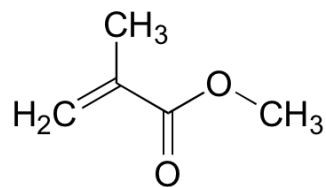


Stiren se prvenstveno upotrebljava za dobijanje polistirena, a koristi se i za kopolimerizaciju sa nizom različitih monomera: metilmetakrilatom, akrilonitrilom, izobutilenom, butadienom. Polimerizacija stirena se odvija mehanizmom slobodnih radikala:

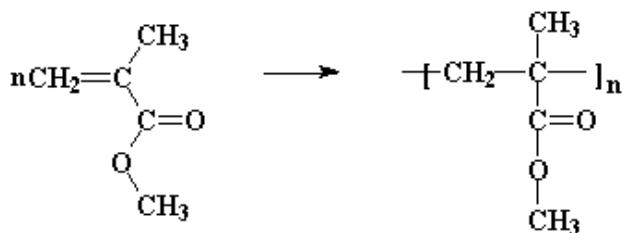


Za ispitivanje uticaja nanočestica na kinetiku polimerizacije korišćen je stiren proizvođača Merck (Darmstadt, Nemačka). Pre upotrebe je bio prečišćen od inhibitora ispiranjem  $10\text{ }\%$  *m/m* vodenim rastvorom natrijum hidroksida. Zaostala voda je uklonjena kalcijumhloridom i destilovanjem u atmosferi azota.

**Metilmetakrilat - MMA** (metilestar metakrilne kiseline), hemijske formule  $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ , je bistra bezbojna tečnost karakterističnog mirisa estra, tačke ključanja  $100,3\text{ }^\circ\text{C}$  gustine  $0,936\text{ g/cm}^3$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ), indeksa prelamanja  $1,413$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) i molekulske mase  $100,11\text{ g/mol}$ :

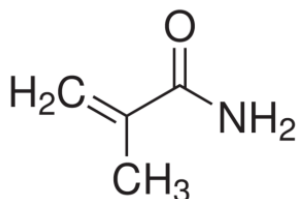


Metilmetakrilat se najviše upotrebljava za homopolimerizaciju, ali može i za kopolimerizaciju na primer sa stirenom, hlorstirenima, vinilhloridom, butadienom i dr. Značajne količine MMA se troše u proizvodnji organskog stakla.

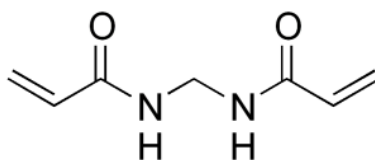


Pre praćenja uticaja čestica na radikalnu polimerizaciju, metilmetakrilat (MMA), p.a., proizvođača Sigma Aldrich Chemie (Steinheim, Nemačka) je bio prečišćen od inhibitora tako što je destilovan u atmosferi azota i niskom pritisku.

**Metakrilamid (MAM)**, hemijske formule  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ , svetlo žuta kristalna supstanca, molekulske mase 85,1 g/mol temperature topljenja 108 °C:



**N,N'-metilenbisakrilamid (MBAM)**, hemijske formule  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COCH}=\text{CH}_2$ , čvrsta supstanca, molekulske mase 154,17 g/mol temperature topljenja iznad 300 °C:

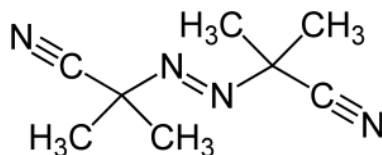


Metakrilamid (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka) i N,N'-metilenbisakrilamid (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka) su korišćeni kao linearni monomer i umreživač prilikom

polimerizacije keramičkih suspenzija tj. dobijanja keramičkih proizvoda na osnovu aluminijum(III)oksida.

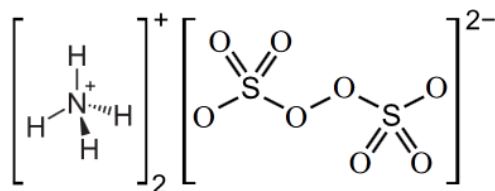
### 3.1.2. Inicijatori i ubrzivači

**2,2'-azobisizobutironitril (AIBN)** je bela kristalna supstanca, molekulske mase 164,18 g/mol i temperature topljenja 105,14 °C:



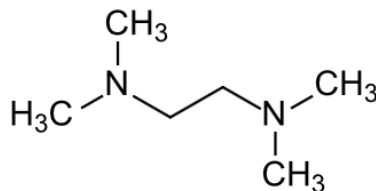
AIBN je jedan od najčešće korišćenih inicijatora za radikalnu polimerizaciju u masi. AIBN je pre upotrebe rekristalisan iz rastvora u metanolu. Inicijator 2,2'-azobisizobutironitril (Merck, Darmstadt, Nemačka) je korišćen pri ispitivanju radikalne polimerizacije stirena na različitim temperaturama u cilju dobijanja kinetičkog modela, dok je AIBN (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka) bio inicijator prilikom određivanja uticaja nanočestica na radikalnu polimerizaciju stirena i metilmetakrilata.

**Amonijum persulfat (APS)**, hemijske formule  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , je jako oksidaciono sredstvo. To je bela kristalna supstanca, molekulske mase 228,18 g/mol i temperature topljenja od 120 °C:



Amonijum persulfat (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka) je korišćen za iniciranje reakcije umrežavanja metakrilamida i N,N'-metilenbisakrilamida u cilju dobijanja hidrogelova kao nosača keramičkih čestica.

**Tetrametiletilen diamin (TEMED)**, hemijske formule  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , je bistra tečnost molekulske mase 116,24 g/mol i temperature topljenja od  $-55\text{ }^\circ\text{C}$ :



Tetrametiletilen diamin (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka) je korišćen kao ubrzivač raspadanja molekula amonijum persufata na slobodne radikale.

### 3.1.3. Polimeri

**Polistiren (PS)**, sa komercijalnim nazivom STYRON 678E (Dow Chemicals, USA) sa srednjom masenom molekulskom masom od 240000 g/mol, indeksom polidisperznosti  $M_w/M_n=2,5$ , gustine  $1,05\text{ g/cm}^3$  i brzine tečenja rastopa  $\text{MFR}=11\text{g}/10\text{min}$  je korišćen za pripremu polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita metodom otparavanja rastvarača.

Tri različite vrste polistirena, Krasten 137, 152 i 154 (Synthos, Češka Republika), su korišćeni kao polimerne matrice pri pripremi ugljeničnih polimernih nanokompozita.

### 3.1.4. Disperzanti

**Dolapix CE 64** (Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, Nemačka) je žućkasta tečnost gustine  $1,20\text{ g/cm}^3$  koja se sastoji od 70 %-nog vodenog rastvora etanolaminske soli limunske kiseline srednje molekulske mase od 320 g/mol.

**Darvan 821A** (R. T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT) je žućkasta tečnost gustine  $1,16\text{ g/cm}^3$  i predstavlja 60 % v/v rastvor amonijum poliakrilata u vodi.

### 3.1.5. Nanočestice

Korišćeni neorganski oksidi za sintezu nanostrukturnih materijala prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Korišćene nanočestice neorganskih oksida

Nanočestice	Vrsta čestice	Hemijski sastav	Prečnik $d$ (nm)	Specifična površina ( $m^2/g$ )	Proizvođač
Aerosil R812	hidrofobna	Silicijum(IV)oksid	7	260	Evonik, Nemačka
Aerosil 380	hidrofilna	Silicijum(IV)oksid	7	380	Evonik, Nemačka
Aeroxide Alu C 805	hidrofobna	Aluminijum(III)oksid	13	100	Evonik, Nemačka
Aeroxide Alu C	hidrofilna	Aluminijum(III)oksid	13	100	Evonik, Nemačka
Taimicron TM-DAR	hidrofilna	Aluminijum(III)oksid	160	13,6	Taimei Chemicals Co., Japan
Aeroxide T805	hidrofobna	Titanijum(IV)oksid	20	45	Evonik, Nemačka
Aeroxide PF2	hidrofilna	Titanijum(IV)oksid	20	57,5	Evonik, Nemačka

Da bi se ispitaio uticaj veličina čestica na reološka svojstva polistirena upotrebljena su sledeća ugljenična punila:

**Fuleren  $C_{60}$**  (Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Nemačka). Prečnik čestica (molekula) fulerena ( $C_{60}$ ) iznosio je 1,1 nm.

**Čad** Spheron 6000 (Cabot, Češka Republika) imala je srednju veličinu čestica ( $d_{50}$ ) oko 500 nm, dok dimenzije najvećih čestica nisu prelazile 1200 nm.

Ostale hemikalije koje su korišćene u radu su: azotna kiselina, toluen, etanol, metanol, dejonizovana voda, natrijumhidroksid i kalcijumhlorid. Sve hemikalije su korišćene bez dodatnog prečišćavanja.

## 3.2. PRIPREMA NANOSTRUKTURNIH MATERIJALA

### 3.2.1. Dobijanje nanokompozita polimerizacijom u masi

U cilju razvijanja odgovarajućeg kinetičkog modela radikalne polimerizacije vinilnih monomera u masi, koji može da se primenjuje za karakterizaciju nanokompozita, prvo je praćena polimerizacija čistog stirena na pet različitih temperatura (70, 75, 80, 85 i 90 °C). U stirenu je rastvoreno 1 % *m/m* inicijatora 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN, Merck) koristeći magnetnu mešalicu 1 sat. Zatim je rastvor stiren/AIBN ukapan u aluminijumski DSC čunić i polimerizacija u masi je vođena izotermno u DSC-u (TA Instruments, Model Q20). Detalji merenja će biti opisani u poglavlju 3.3.1.

#### *3.2.1.1. Priprema nanokompozita polimerizacijom stirena u prisustvu različite količine silicijum(IV)oksida*

AIBN (Sigma-Aldrich Chemie) je rastvoren u stirenu i njegova koncentracija je iznosila 1 % *m/m* (u odnosu na masu monomera). Nakon toga, željena količina silicijum(IV)oksida (Aerosil R812) je dispergovana u rastvoru stiren/AIBN pomoću magnetne mešalice 2 sata i ultrazvučnog kupatila 15 min. Na ovaj način je pripremljena serija uzoraka nanokompozita u prisustvu različite koncentracije čestica silicijum(IV)oksida (1, 3 i 5 % *m/m*). Takođe, ispitivana je i smeša bez prisustva čestica SiO<sub>2</sub>.

#### *3.2.1.2. Priprema nanokompozita polimerizacijom metilmetakrilata u prisustvu različitih vrsta nanočestica*

U prvoj fazi AIBN-a (Sigma-Aldrich Chemie) je rastvoren u MMA u koncentraciji od 1 % *m/m* (u odnosu na masu monomera). Nakon toga, nanočestice su dispergovane u rastvoru MMA/AIBN pomoću magnetne mešalice 2 sata i ultrazvučnog kupatila 15 min. Na ovaj način je pripremljena serija uzoraka MMA nanokompozita u prisustvu različitih vrsta nanočestica.

Koncentracija nanopunila je uvek iznosila 1 % v/v. Korišćene nanočestice i odgovarajući maseni udeli su dati u tabeli 2. Takođe, ispitivana je i smeša bez prisustva čestica.

Tabela 2. Sadržaj čestica u nanokompozitima MMA

Uzorak	Nanopunilo	Sadržaj čestica	
		$x_p^*$ [%]	$y_p^{**}$ [%]
MMA (PMMA) + 1% v/v SiO <sub>2</sub> R812	Aerosil R812	2,31	1
MMA (PMMA) + 1% v/v SiO <sub>2</sub> 380	Aerosil 380	2,31	1
MMA (PMMA) + 1% v/v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AluC805	Aeroxide Alu C 805	4,11	1
MMA (PMMA) + 1% v/v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AluC	Aeroxide Alu C	4,11	1
MMA (PMMA) + 1% v/v TiO <sub>2</sub> T805	Aeroxide T805	4,35	1
MMA (PMMA) + 1% v/v TiO <sub>2</sub> PF2	Aeroxide PF2	4,35	1

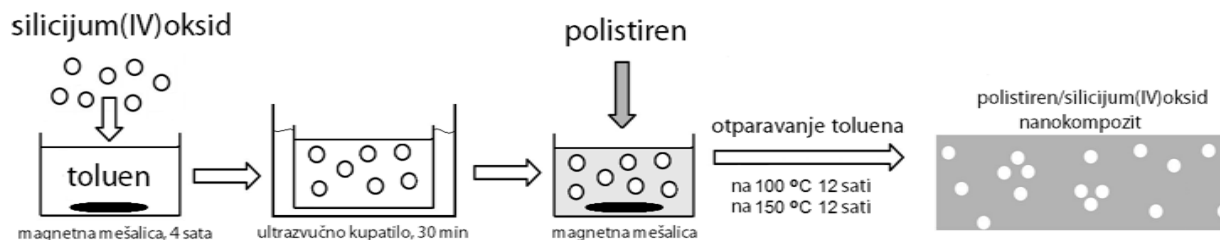
\*maseni udeo, \*\*zapreminski udeo

### 3.2.2. Dobijanje nanokompozita iz rastvora polimera

#### 3.2.2.1. Priprema polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita metodom otparavanja rastvarača

Čestice silicijum(IV)oksida (Aerosil R812) su prvo sušene u vakuumu 24 sata na 110 °C. Zatim su dispergovane u toluenu koristeći magnetnu mešalicu 4 sata i ultrazvučno kupatilo 30 minuta. Polistiren (STYRON 678E) u obliku granula je dodat i rastvoren u pripremljenoj disperziji nanočestica. Radi dobijanja uzorka u obliku filma debljine oko 2 mm, tako pripremljena viskozna tečnost je sipana u petrijevu posudu koja je stavljena u sušnicu 12 sati na 100 °C, i dodatnih 12 sati na 150 °C. Prva temperatura je malo iznad temperature prelaska u staklasto stanje polistirena, a druga malo iznad temperature ključanja toluena. Ovaj postupak, prikazan na slici 5, omogućava potpuno uklanjanje rastvarača. Pripremljeno je pet uzoraka polistirenskih filmova sa različitim udelom silicijum(IV)oksida (2, 5, 10, 15 i 30 % m/m). Polistiren bez dodatka nanočestica je takođe ispitivan. Svi dobijeni uzorci su bili prozirni.





Slika 5. Priprema polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita otparavanjem toluena

### 3.2.2.2. Priprema polistiren/ugljeničnih nanokompozita metodom brzog taloženja

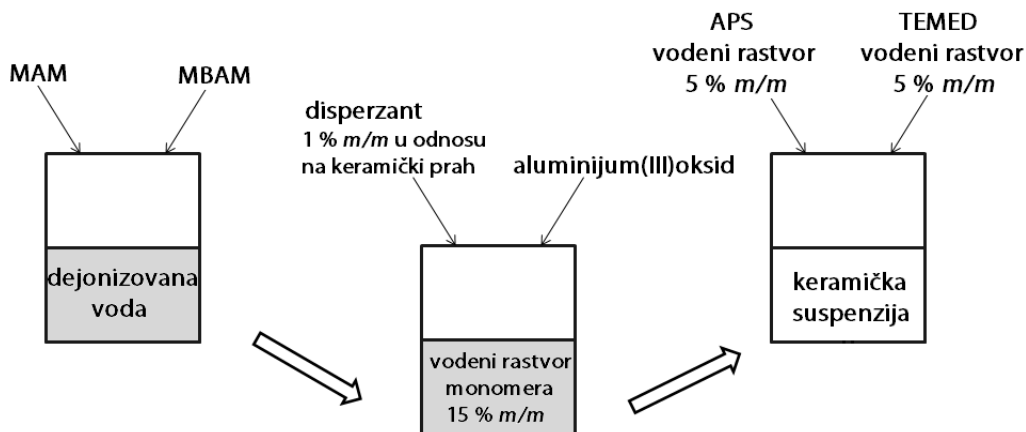
Za pripremu polistiren/ugljeničnih nanokompozita metodom brzog taloženja kao ugljenična punila su korišćeni fuleren  $C_{60}$  i čađ. Zbog određenih svojstava fulerena (ograničena rastvorljivost, nastajanje kristala) uobičajene metode za pripremu polimernih kompozita, kao što su umešavanje u rastopu ili metoda otparavanja rastvarača, se ne mogu primeniti za dobijanje polistiren/fuleren hibridnih materijala. Stoga, polimerni nanokompoziti sa 5 %  $m/m$  ugljeničnih čestica su pripremljeni metodom brzog taloženja. Fuleren i čađ su rastvarani u toluenu (do postizanja koncentracije od  $2 \text{ g/dm}^3$ ) uz pomoću magnetne mešalice u trajanju od 24 sata. Zatim je odgovarajuća količina polistirena dodata u pripremljenu suspenziju i rastvorena. Dobijena suspenzija je uz intenzivno mešanje dodavana kap po kap u veliku količinu etanola (1 ml suspenzije/10 ml etanola), usled čega je došlo do taloženja polistiren/ugljeničnog kompozita. Dobijeni čvrst materijal je razdvojen od smeše etanola i toluena pomoću filtracije i zatim sušen 6 sati u vakuumu na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  i 2 sata u atmosferi vazduha na  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Da bi se dobio disk prečnika 30 mm i debljine 0,8-0,9 mm osušeni materijal je izmrvljen u avanu i ispresovan u posebno napravljenom kalupu koji je se nalazio u vakuumu na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2.3. Dobijanje keramičkih proizvoda želiranjem suspenzije aluminijum(III)oksida u rastvoru monomera

Aluminijum(III)oksid (Taimicron TM-DAR) srednjeg prečnika čestica od 160 nm i specifične površine od  $13,6 \text{ m}^2/\text{g}$  je korišćen za pripremu keramičkih suspenzija. Aluminijum(III)oksid je dispergovan u prethodno pripremljen vodeni rastvor neotrovnih monomera u cilju dobijanja

suspenzija sa 47,5 % v/v keramičkih čestica. Za nekoliko eksperimenata, pripremljene su i suspenzije sa različitim sadržajem čestica (do maksimuma od 50 % v/v). Za stabilizaciju disperzije keramičkih čestica upotrebljen je komercijalni disperzant Dolapix CE 64 u količini od 1 % m/m u odnosu na masu keramičkog praha. U nekim eksperimentima su kao disperzanti korišćeni Darvan 821A i azotna kiselina. Sredina za pripremu suspenzije je pripremljena rastvaranjem 15 % m/m monomera u dejonizovanoj vodi. Metakrilamid i N,N'-metilenbisakrilamid su korišćeni kao linearni monomer i umreživač, redom. Odnos linearnog monomera i umreživača je iznosio od 2,5:1 do 6:1. Amonijum persulfat i tetrametiletilen diamin su upotrebljeni kao sistem redoks inicijatora (inicijator/ubrzivač). U cilju razbijanja aglomerata i dispergovanja čestica, keramička suspenzija je bila pod dejstvom ultrazvuka u trajanju od 10 min i zatim je postavljena na magnetnu mešalicu 24 sata pre dodatka inicijatora i ubrzivača. Amonijum persulfat (APS) je dodavan u suspenziju kao 5 % m/m vodeni rastvor. Rastvor APS-a je uvek pripreman neposredno pre dodatka u suspenziju i njegova vrednost pH je podešena na 8,5 uz pomoć amonijum hidroksida. Tetrametiletilen diamin (TEMED) je takođe dodavan kao 5 %-ni vodeni rastvor. Ovako pripremljeni rastvori male koncentracije su omogućili preciznije dodavanje male količine inicijatora i ubrzivača, i sprečili su destabilizaciju disperzije keramičkih čestica usled nastajanja mestimičnih povećanja koncentracija (APS) ili promene vrednosti pH. Ispitivane koncentracije APS-a i TEMED-a su bile od 0,09 do 0,35 % m/m za APS i od 0 do 0,26 % m/m za TEMED u odnosu na količinu monomera. Nakon dodavanja inicijatora i ubrzivača, 1 ml suspenzije je iskorišćen za reološka ispitivanja. Na slici 6 je prikazan postupak dobijanja keramičkih suspenzija.

Odabrane keramičke suspenzije su izliveno u plastične kalupe i želirane na sobnoj temperaturi i u atmosferi azota. Nakon polimerizacije suspenzije, dobijeni uzorci u obliku diska (prečnika 40 mm i debljine 10 mm) su izvađeni iz plastičnih kalupa i sušeni 4 dana na sobnoj temperaturi. Organski gel je uklonjen zagrevanjem do 500 °C brzinom zagrevanja od 50 °C/h i zatim do 800 °C brzinom od 120 °C/h. Dobijeni keramički odlivci su sinterovani na 1300 °C u trajanju od dva sata u atmosferi vazduha.



Slika 6. Priprema i želiranje suspenzije aluminijum(III)oksida u rastvoru monomera

### 3.3. METODE ISPITIVANJA DOBIJENIH NANOSTRUKTURNIH MARETIJALA

#### 3.3.1. Ispitivanje uticaja nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije vinilnih monomera pomoću DSC metode

Polimerizacija u masi je vođena u DSC uređaju (TA Instruments, Model Q20). Merenja su vršena u atmosferi azota sa protokom od  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Količina polimerizovanog monomera (srazmerna oslobođenoj toploti tokom reakcije) je izračunata preko površine između snimljene DSC izoterme i bazne linije, kao što je opisano u literaturi [83,131,132]. Udeo neproreagovanog monomera je određen dinamičkom DSC metodom tako što je nakon završetka izotermne reakcije polimerizacija nastavljena zagrevanjem do  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  [83,131].

Radi dobijanja odgovarajućeg kinetičkog modela koji opisuje radikalnu polimerizaciju, izučavani su DSC snimci čistog stirena na različitim temperaturama. Približno  $5 \text{ mg}$  monomera sa  $1\% \text{ m/m}$  AIBN-a je ukapano u aluminijumski DSC čunić i zatim hermetički zatvoreno. Merenja su vršena u izotermnim uslovima na pet različitih temperatura ( $70, 75, 80, 85$  i  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

U cilju ispitivanja uticaja udela i vrsta nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije vinilnih monomera (stirena i metilmetakrilata), uzorci mase  $10 \pm 0,5 \text{ mg}$  su ukapani u aluminijumski čunić i zatim hermetički zatvoreni pomoću aluminijumskog poklopca. Polimerizacija stirena je vođena u izotermnim uslovima na tri različite temperature ( $70, 80$  i  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), dok je u slučaju

MMA temperatura bila 70 °C. U cilju određivanja temperature prelaska u staklasto stanje, svi uzorci su nakon polimerizacije ohlađeni na 70 °C za PS tj. na 60 °C za PMMA i zatim zagrejani do 130 °C za PS tj. do 140 °C za PMMA brzinom od 10 °C/min. Vrednosti  $T_g$  su zabeležene na krivi zagrevanja metodom srednje tačke.

### **3.3.2. Karakterizacija polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita dobijenog metodom otparavanja rastvarača**

#### *3.3.2.1. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR)*

Za ispitivanje hemijske strukture dobijenih uzoraka, korišćen je Thermo Nicolet Nexus 670 FTIR spektrometar. ApSORBANCE su merene u infracrvenoj oblasti u intervalu od 4000 do 500  $\text{cm}^{-1}$ , sa rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *3.3.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)*

Određivanje strukture polistirenskih nanokompozita je izvršeno skanirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM-6460 LV. Na sve posmatrane uzorke prethodno je nanešen sloj zlata primenom „Sputter coater“ postupka pomoću instrumenta BAL-TEC SCD 005, strujom jačine 30 mA, za vreme od 90 s, a udaljenost uzoraka je bila 5 cm. Potom, na tako pripremljene uzorke nanet je sloj srebra u vidu paste, radi poboljšanja električnog kontakta. Jasnoća i kontrast SEM snimaka su podešavane primenom standardnog softvera.

#### *3.3.2.3. Istovremena termogravimetrijska i diferencijalno skanirajuća analiza (TG-DSC)*

Toplotna postojanost čistog polistirena i polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita je određena pomoću instrumenta TA SDT Q600 TG-DSC. Istovremena TG-DSC merenja su vođena do temperature od 500 °C u atmosferi azota. Protok azota je bio 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Uzorak mase od oko 3 mg se nalazio u otvorenom keramičkom čuniću. Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min.

#### 3.3.2.4. Diferencijalno skanirajuća kalorimetrija (DSC)

Toplotna svojstva polistirena i polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita su proučavana primenom diferencijalno skanirajućeg kalorimetra Q20, TA Instruments, u standardnim aluminijumskim čunićima bez poklopca. Da bi se uklonila prethodna toplotna istorija, uzorci mase od oko 3 mg su prvo 10 minuta držani na temperaturi do 250 °C, a potom ohlađeni do 60 °C. Zatim, uzorci su zagrevani do 140 °C brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Temperature prelaska u staklasto stanje su određeni na osnovu krive drugog zagrevanja.

#### 3.3.3. Reološka ispitivanja polistiren/ugljeničnih nanokompozita

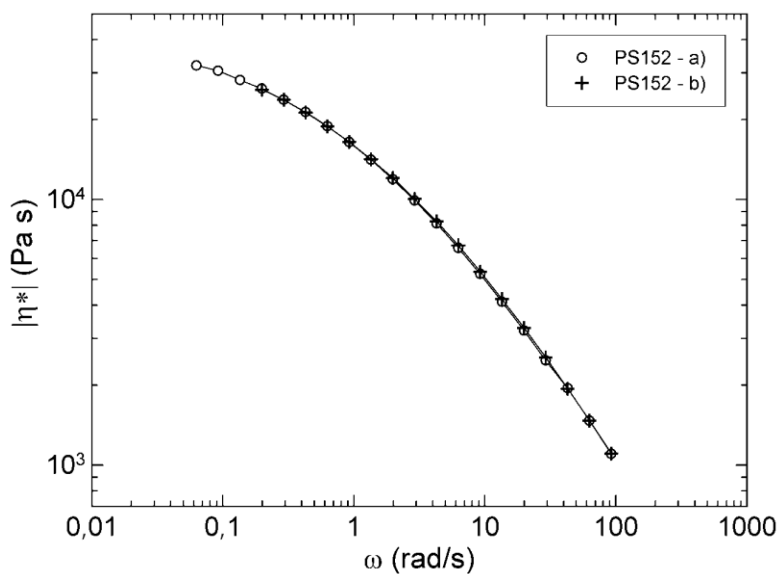
Fuleren C<sub>60</sub> i submikronske čestice čađi su korišćene u cilju ispitivanja uticaja veličine čestica na reološka svojstva polidisperznih polistirenskih kompozita. Reološka merenja oscilatornog smicanja pri maloj deformaciji su izvedena na HAAKE MARS II reometru (Thermo Scientific, Nemačka). Merenja su izvođena pomoću senzora oblika ploča-ploča. Prečnici ploča su bili 20 ili 35 mm, dok je udaljenost između njih iznosila od 0,8 do 0,9 mm. Eksperimenti pri promeni frekvencije od 0,01 do 15 Hz na temperaturama između 180 °C i 220 °C su izvedeni pri konstantnoj amplitudi deformacije  $\gamma_0=0,1$  ( $\gamma_0=0,01$  za polistiren sa većom molekulskom masom, PS 152). Potvrđen je linearni viskoelastični odziv u celom opsegu merenja, kao i da je razgradnja polimera zanemarljiva čak i pri najvišim temperaturama. Tokom reoloških ispitivanja materijala određen je modul elastičnosti ( $G'$ ), modul gubitaka ( $G''$ ) i vrednost kompleksne viskoznosti ( $|\eta^*|$ ). Pri određenoj frekvenciji moduli su dobijeni korišćenjem sledećih izraza [133]:

$$G' = \frac{\tau_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad \text{i} \quad G'' = \frac{\tau_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (4)$$

gde je  $\tau_0$  amplituda napona,  $\gamma_0$  je amplituda deformacije dok je  $\delta$  fazni pomeraj između napona i deformacije. Vrednost kompleksne viskoznosti se može izračunati poznavajući vrednosti modula pomoću sledeće jednačine (5):

$$|\eta^*| = \left[ \left( \frac{G'}{\omega} \right)^2 + \left( \frac{G''}{\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

gde je  $\omega$  vrednost ugaone brzine. Više detalja o teoriji oscilatorne reologije se može naći u literaturi [133]. Na slici 7 je prikazano poređenje ponovljenih merenja kompleksne viskoznosti za čist polistiren PS 152 na 200 °C. Može se uočiti da vrednosti deformacije (0,1 i 0,01) i rastojanja između ploča senzora (0,8 i 0,9 mm) ne utiču na zavisnost kompleksne viskoznosti od frekvencije merenja. Standardna devijacija, dobijena iz pet ponovljenih merenja kompleksne viskoznosti, nije bila veća od 2,5 % srednje vrednosti.



Slika 7. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za uzorke polistirena PS 152 na 200 °C: a) pri amplitudi deformacije od 0,1 i razmaku između ploča senzora od 0,9 mm, b) pri amplitudi deformacije od 0,01 i razmaku između ploča senzora od 0,8 mm

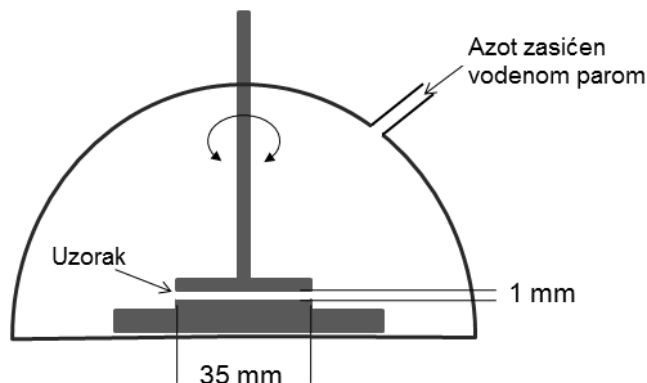
Raspodela molekulskih masa istaloženih polimernih matrica je određena pomoću gel propustljive hromatografije (Breeze 2, Waters, SAD).

### 3.3.4. Praćenje želiranja suspenzija aluminijum(III)oksida u vodenom rastvoru monomera i određivanje svojstava dobijenih keramičkih proizvoda.

#### 3.3.4.1. Reološka merenja

Reološka merenja oscilatornog smicanja pri maloj deformaciji su izvedena na HAAKE MARS II reometru (Thermo Scientific, Nemačka). Merenja su izvođena pomoću senzora oblika ploča-ploča. Prečnik ploča je bio 35 mm, dok je udaljenost između njih iznosila 1 mm. Merenja su izvođena pri deformaciji od  $\gamma_0=0,01$  i ugaonoj brzini  $\omega=6,28$  rad/s. Odabrane vrednosti deformacije i ugaone brzine (frekvencije) obezbeđuju linearni viskoelastični odziv gela [110,115]. Vreme proteklo između dodatka inicijatora/ubrzivača u keramičku suspenziju i početka merenja je iznosilo oko 120 s. Ova vrednost je dodata vremenu indukcije koje je određeno pomoću reometra. Ukupno vreme praćenja *in-situ* polimerizacije je iznosilo 10800 s (3 sata). Izmerene veličine su snimljene svakih 5 sekundi. Svi eksperimenti su vođeni na 25 °C, osim ako to nije drugačije naznačeno. Prilikom izvođenja eksperimenata korišćena je komora za zadržavanje rastvarača. Kroz komoru je proticao azot zasićen vodenom parom u cilju sprečavanja sušenja suspenzije i izbegavanja uticaja kiseonika na polimerizaciju (slika 8). Tokom reoloških ispitivanja materijala određen je modul elastičnosti ( $G'$ ), modul gubitaka ( $G''$ ) i vrednost kompleksne viskoznosti ( $|\eta^*|$ ) pomoću izraza (4) i (5).

Reološko praćenje želiranja uzorka keramičke suspenzije sa 47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnosa monomera 4:1 i udela inicijatora od 0,18 % m/m je ponovljeno sedam puta u cilju dobijanja podataka o ponovljivosti merenja. Neki eksperimenti su ponovljeni dva puta radi provere očekivanog rasipanja rezultata. U cilju prikazivanja tačnosti merenja i fitovanja, za sva ponovljena merenja je na graficima označena standardna greška srednje vrednosti.



Slika 8. Ilustracija izvođenja reoloških merenja u atmosferi azota zasićenog vodenom parom

### 3.3.4.2. Matematička analiza reoloških podataka

Za potrebe opisivanja kinetike želiranja, vrednosti kompleksne viskoznosti su fitovani pomoću Hill-ove jednačine [134]:

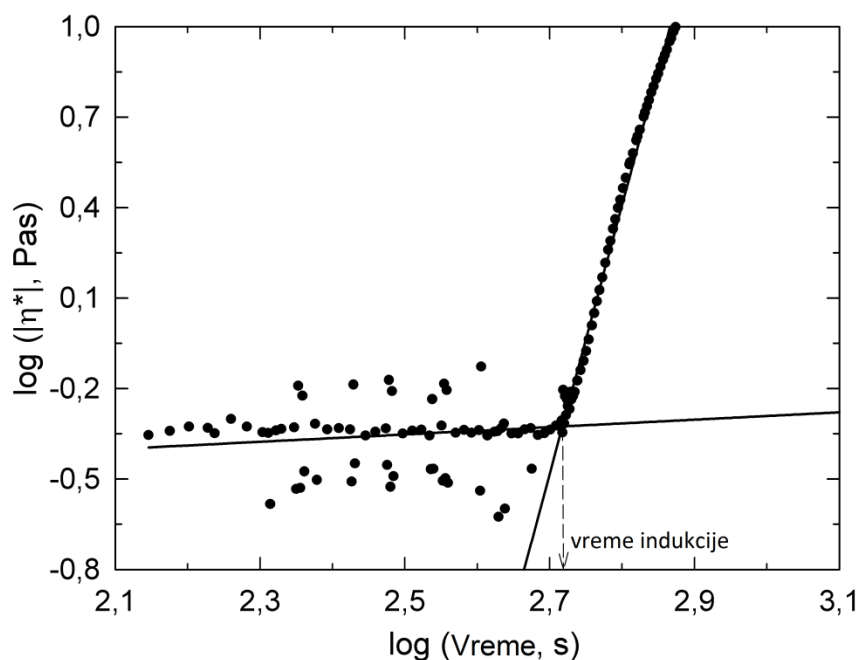
$$|\eta^*(t)| = |\eta^*(\infty)| \frac{t^n}{t^n + \theta^n} \quad (6)$$

gde je  $\eta^*(\infty)$  krajnja vrednost kompleksne viskoznosti gela,  $\theta$  je vreme kada se postiže polovina želiranja tj. kada važi:  $|\eta^*(\theta)| = |\eta^*(\infty)|/2$ , i  $n$  je koeficijent koji se odnosi na nagib krive u vremenu  $\theta$ . Ovaj model je prethodno uspešno primenjen za opisivanje radikalne polimerizacije akrilamidnih monomera [114]. Pomoću modela se dobijaju parametri koji se mogu iskoristiti za poređenje kinetike polimerizacije tj. želiranja ( $\theta$ ,  $n$ ) kao i procene vrednosti krajnjih viskoelastičnih svojstava dobijenih keramičkih gelova ( $\eta^*(\infty)$ ). Ukupno vreme potrebno za želiranje,  $t_{95}$ , je definisano kao vreme potrebno za postizanje 95 % od krajnje vrednosti kompleksne viskoznosti i izračunato je pomoću sledeće jednačine:

$$t_{95} = \left( \frac{0.95}{1-0.95} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \theta \quad (7)$$



Moduli elastičnosti i gubitaka su takođe fitovani pomoću Hill-ove jednačine. Indukciono vreme, koje je od velike važnosti pri pripremi keramičkih proizvoda metodom livenja gela, je određeno na sledeći način (slika 9): Promena viskoznosti u toku početka polimerizacije, gde se javlja nagli porast njene vrednosti, je predstavljena na log-log dijagramu. Zatim je ta oblast krive podeljena na dva dela koja su fitovana linijama. Presek ovih linija daje vreme indukcije tj. vreme početka naglog porasta viskoznosti.



Slika 9. Primer određivanja vremena indukcije (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora)

### 3.3.4.3. Određivanje gustine i poroznosti

Gustina keramičkih odlivaka nakon uklanjanja organskog gela i gustina sinterovanih keramičkih tela je određena primenom Archimedes-ove metode. Raspodela veličina pora (nakon sagorevanja gela na 800 °C) određena je živinom porozimetrijom (Pascal 440, Protec, Hofheim, Nemačka).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

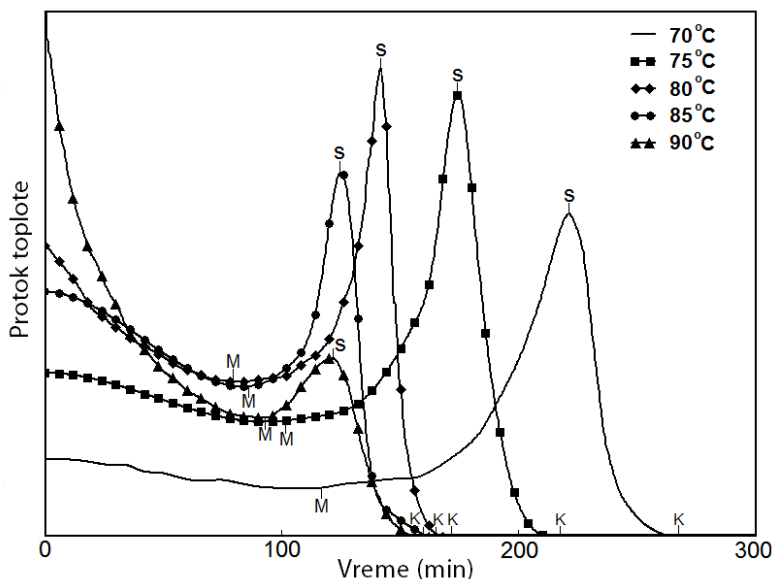
### 4.1. DOBIJANJE NANOKOMPOZITA *IN-SITU* POLIMERIZACIJOM U MASI U PRISUSTVU NANOČESTICA

#### 4.1.1. Razvijanje kinetičkog modela radikalne polimerizacije vinilnih monomera u masi

DSC termogrami radikalne polimerizacije stirena u masi na različitim temperaturama su prikazani na slici 10\*. Jasno su uočljive tri karakteristične tačke:

1. Početak samoubrzanja (tačka M)
2. Maksimalna brzina polimerizacije (tačka S)
3. Kraj polimerizacije (tačka K).

Tačka M je određena kao minimum, dok je tačka S kao maksimum na DSC krivi. Tačka K predstavlja trenutak kada DSC izoterma postaje horizontalna.



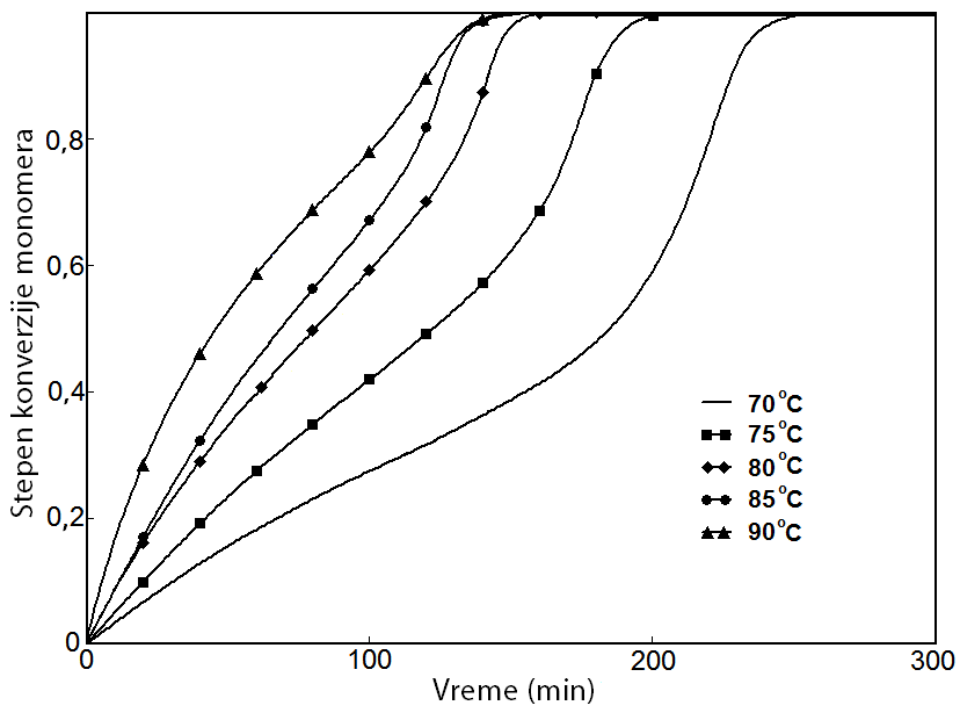
Slika 10. DSC termogrami radikalne polimerizacije stirena na različitim temperaturama  
(1 % *m/m* AIBN)

\* Zbog uspravnog pomeranja pojedinačnih termograma, brojne vrednosti protoka toplote neće biti prikazivane na DSC slikama koje sadrže više krivih.

Za izračunavanja konverzije monomera, korišćena je jednačina (8):

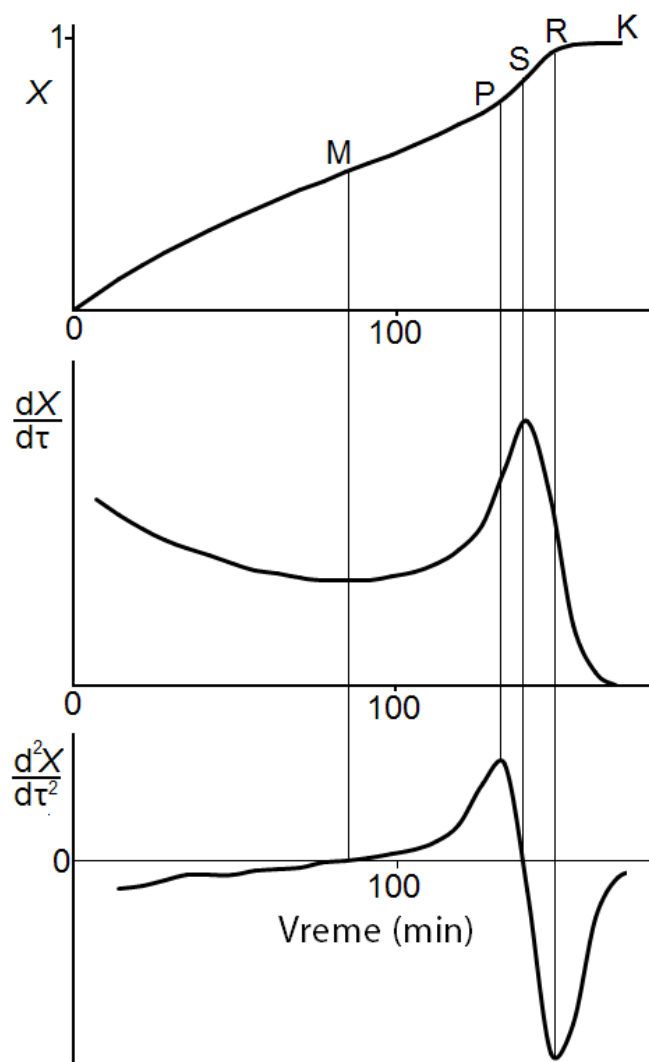
$$X = \frac{\int_0^{\tau} (dH/d\tau) d\tau}{\int_0^{\tau_K} (dH/d\tau) d\tau + H_D} \quad (8)$$

gde je  $X$  konverzija monomera,  $X = (C_{M0} - C_M) / C_{M0}$ ;  $C_{M0}$  i  $C_M$  su početna koncentracija i koncentracija nakon vremena  $\tau$ , redom;  $dH$  je entalpija reakcije za beskonačno kratko vreme polimerizacije  $d\tau$  (min);  $\tau_K$  (min) je vreme neophodno da se dostigne tačka K;  $H_D$  je entalpija polimerizacije oslobođena reakcijom monomera nakon tačke K (entalpija u dinamičkom delu DSC krive). Zavisnost konverzije stirena od vremena polimerizacije na različitim temperaturama je prikazana na slici 11.



Slika 11. Konverzija stirena u zavisnosti od vremena polimerizacije na različitim temperaturama

Krive konverzija-vreme za polimerizaciju imaju prepoznatljiv „S“ oblik, koji je karakterističan za samoubrzanje. Brzina polimerizacije  $R_{pol} = dX/d\tau$  predstavlja nagib krive konverzija-vreme, dok je ubrzanje  $dR_{pol}/d\tau = d^2X/d\tau^2$  jednako nagibu na krivi brzina polimerizacije-vreme (slika 12). Uočljivo je da DSC kriva polimerizacije stirena sadrži iste karakteristične tačke kao i kriva polimerizacije alkilmetakrilata [72,73]: početak samoubrzanja (M), maksimalno samoubrzanje (P), maksimum brzine polimerizacije (S), usporenje sa minimumom u tački (R) i krajnju konverziju (K).



Slika 12. Karakteristične tačke na krivama zavisnosti konverzije ( $X$ ), brzine polimerizacije ( $dX/d\tau$ ) i ubrzanja ( $d^2X/d\tau^2$ ) od vremena, dobijenim transformacijom DSC krive polimerizacije stirena na

80 °C

Stepen konverzije i vreme za koje se dostižu karakteristične tačke su dati u tabeli 3. Konverzija  $X_M$  na početku samoubrzanja se povećava sa povećanjem temperature polimerizacije, što je u skladu sa literaturom [83,135].

Tabela 3. Stepen konverzije i vreme za koje se dostižu karakteristične tačke (određene sa DSC krivih)

$t$ [°C]	$\tau_M$ [min]	$X_M$	$\tau_P$ [min]	$X_P$	$\tau_S$ [min]	$X_S$	$\tau_R$ [min]	$X_R$
70	112	0,30	211	0,69	220	0,81	229	0,91
75	91	0,39	167	0,75	174	0,84	181	0,91
80	82	0,51	132	0,78	142	0,90	147	0,96
85	84	0,58	119	0,81	125	0,88	132	0,96
90	92	0,74	108	0,82	121	0,90	134	0,97

#### 4.1.1.1. Kinetički model

Potrebno je pronaći kinetički model koji će moći da opiše krive konverzija-vreme, ali i da ima isti oblik prvog i drugog izvoda kao eksperimentalni podaci (slika 12).

Sa slike 11 može se uočiti da je ceo tok polimerizacije sačinjen iz tri dela: prvi deo (do tačke M); drugi deo tj. samoubrzanje (od tačke M to tačke S); treći deo (od tačke S do tačke K), je usporenje reakcije do krajnjeg stepena reagovanja.

Opšte je prihvaćeno da je prvi deo krive konverzija-vreme opisan klasičnom teorijom radikalne polimerizacije. Stoga, brzina polimerizacije  $R_{pol}$  može biti izražena pomoću dobro poznate jednačine (9). Brzina reakcije je prvog reda u odnosu na koncentraciju monomera i ½ reda u odnosu koncentraciju inicijatora.

$$R_{pol} = \frac{-dC_M}{d\tau} = C_{M0} \cdot \frac{dX_1}{d\tau} = k_{pol,1} \cdot C_M \cdot C_I^{1/2} = k_{pol,1} \cdot C_{M0} \cdot (1 - X_1) \cdot C_I^{1/2} \quad (9)$$

gde je  $X_1$  konverzija dela monomera koji polimerizuje u skladu sa klasičnom teorijom polimerizacije;  $k_{pol,1}$  je odgovarajuća konstanta brzine reakcije;  $C_I$  je koncentracija inicijatora nakon vremena  $\tau$ . Uglavnom se smatra da se promena koncentracije inicijatora u toku polimerizacije može zanemariti ( $C_I = C_{I0} = const$ ), pa se brzina polimerizacije može predstaviti pomoću jednačine (10):

$$\frac{dX_1}{d\tau} = k_1 \cdot (1 - X_1) \quad (10)$$

gde  $k_1 = k_{pol,1} C_I^{1/2}$  predstavlja konstantu brzine za reakciju prvog reda.

Sve teorije o brzini polimerizacije u toku samoubrzanja pretpostavljaju da proizvedeni polimer u ovoj fazi ima katalitički uticaj na polimerizaciju. Uzimajući to u obzir, možemo reći da brzina reakcije u toku samoubrzanja ne zavisi samo od koncentracije preostalog monomera, već i od količine stvorenog polimera (jednačina (11)). Ova jednačina se lako može prevesti u jednačinu (12):

$$R_{pol} = C_{M0} \cdot \frac{dX_2}{d\tau} = k_{pol,2} \cdot C_M \cdot C_P \cdot C_I^{1/2} \quad (11)$$

$$\frac{dX_2}{d\tau} = k_2 \cdot X_2 \cdot (1 - X_2) \quad (12)$$

gde je  $X_2$  konverzija dela monomera koji reaguje u toku samoubrzanja, dok je  $k_2 = k_{pol,2} C_{M0} C_I^{1/2}$  odgovarajuća konstanta brzine reakcije.

Treba napomenuti da jednačina (12) ima oblik parabole koja ima maksimum, tako da ona može biti upotrebljena da opisuje i samoubrzanje i usporenje krive brzine polimerizacije.

Nakon integracije i sređivanja jednačine (10) i (12) postaju jednačine (13) i (14):

$$X_1(\tau) = 1 - e^{-k_1 \tau} \quad (13)$$

$$X_2(\tau) = \frac{1}{1 + e^{-k_2(\tau - \tau_{\max})}} \quad (14)$$

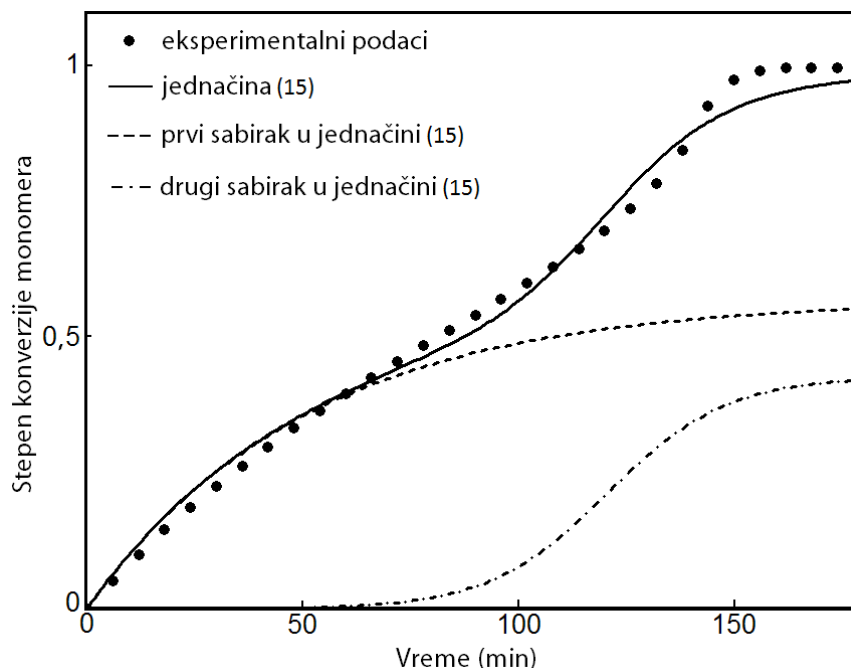
gde je  $\tau_{\max}$  vreme potrebno da se postigne maksimalna brzina polimerizacije prilikom samoubrzanja.

Jednačine (13) i (14) opisuju konverziju po klasičnoj teoriji polimerizacije (reakcija prvog reda) i na osnovu samoubrzanja, redom. Nakon završetka polimerizacije, postignuta konverzija  $X_K$  se sastoji od dve komponente: udela monomera koji je proreagovao samoubrzanjem ( $a$ ) i udela monomera proreagovalog prilikom reakcije prvog reda ( $X_K - a$ ). Pošto je  $X_K$  blisko jedinici u svim eksperimentima, zavisnost konverzije monomera od vremena se može predstaviti jednačinom (15). Prvi sabirak opisuje reakciju prvog reda, a drugi samoubrzanje. Model (15) uključuje oba procesa kao da se odvijaju istovremeno tokom cele reakcije polimerizacije, iako je na osnovu literature [71] i eksperimenata poznato da samoubrzanje nastaje nakon reakcije prvog reda. Zato bi eksperimentalno određivanje udela prvog i udela drugog sabirka tokom polimerizacije moglo da ukaže do koje mere su ta dva procesa razdvojena, odnosno koliko se preklapaju.

$$X(\tau) = (1 - a) \cdot (1 - e^{-k_1 \tau}) + \frac{a}{1 + e^{-k_2(\tau - \tau_{\max})}} \quad (15)$$

U jednačini (15) vrednosti za  $X$  i  $\tau$  su određene pomoću eksperimentalno dobijenih DSC krivih, dok su  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$  i  $\tau_{\max}$  veličine izračunate metodom najmanjeg kvadrata. Dobijene vrednosti svih parametara nalaze se u tabeli 4. Na slici 13 je pokazana zavisnost stepena konverzije od vremena polimerizacije. Može se uočiti da predloženi model (jednačina (15)) veoma dobro opisuje eksperimentalne podatke. Ovo je potvrđeno malim vrednostima standardne devijacije reziduala kao i visokim koeficijentom determinacije (tabela 4).

Sa slike 13 uočeno je da reakcija prvog reda preovlađuje na početku polimerizacije, da bi kasnije njen doprinos u potpunosti bio prekriven reakcijom samoubrzanja. Doprinos drugog sabirka (tj. samoubrzanje) postaje značajan nakon nekog određenog vremena.



Slika 13. Zavisnost stepena konverzije stirena od vremena na 80 °C

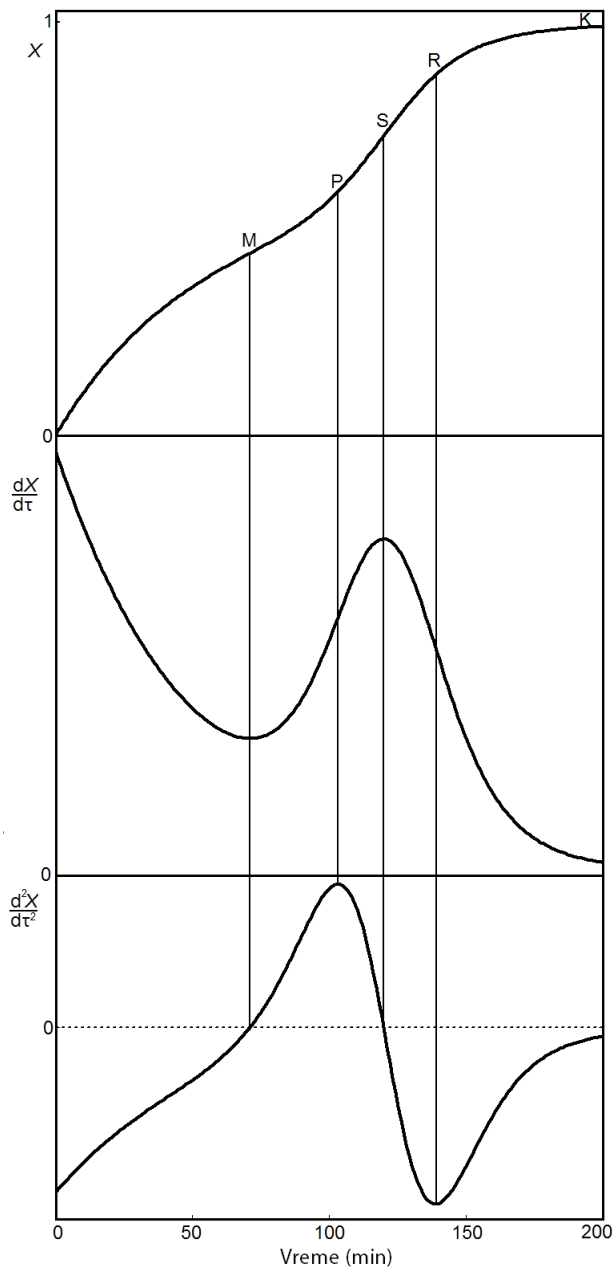
Tabela 4. Brojne vrednosti parametara u jednačini (15) za radikalnu polimerizaciju stirena u masi na različitim temperaturama. (vrednosti su izračunate primenom metode najmanjeg kvadrata)

$t$ [°C]	$k_1 \times 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_2 \times 10^2$ [min <sup>-1</sup> ]	$a$	$\tau_{\max}$ [min]	$SD$ <sup>1)</sup>	$R^2$ <sup>2)</sup>
70	1,193	6,114	0,599	203,9	0,029	0,992
75	1,440	6,826	0,491	156,9	0,031	0,991
80	1,954	7,274	0,428	120,7	0,029	0,992
85	2,204	7,014	0,433	104,9	0,029	0,992
90	2,534	7,982	0,265	104,5	0,014	0,998

<sup>1)</sup>standardna devijacija reziduala; <sup>2)</sup>koeficijent determinacije

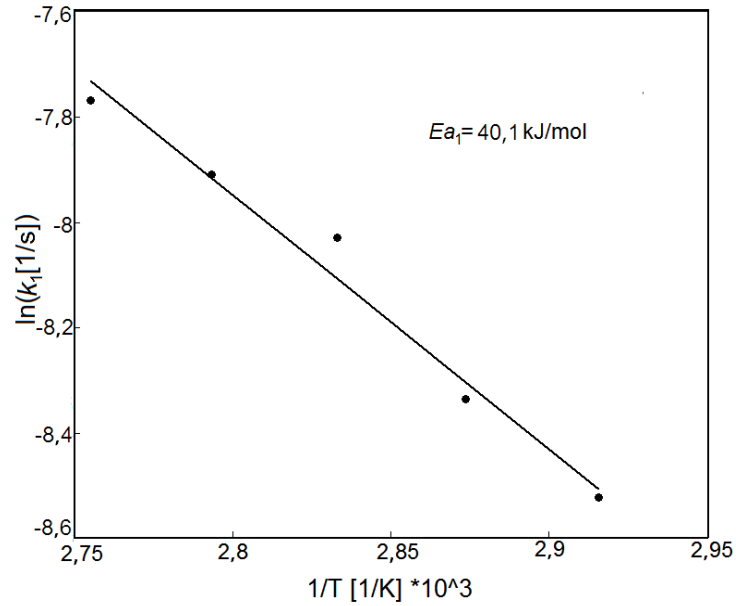
Krive zavisnosti stepena konverzije ( $X$ ), brzine polimerizacije ( $dX/dt$ ) i ubrzanja ( $d^2X/dt^2$ ) od vremena ( $\tau$ ) dobijene pomoću predloženog modela (15) (slika 14) imaju isti trend kao i eksperimentalne krive (slika 12).



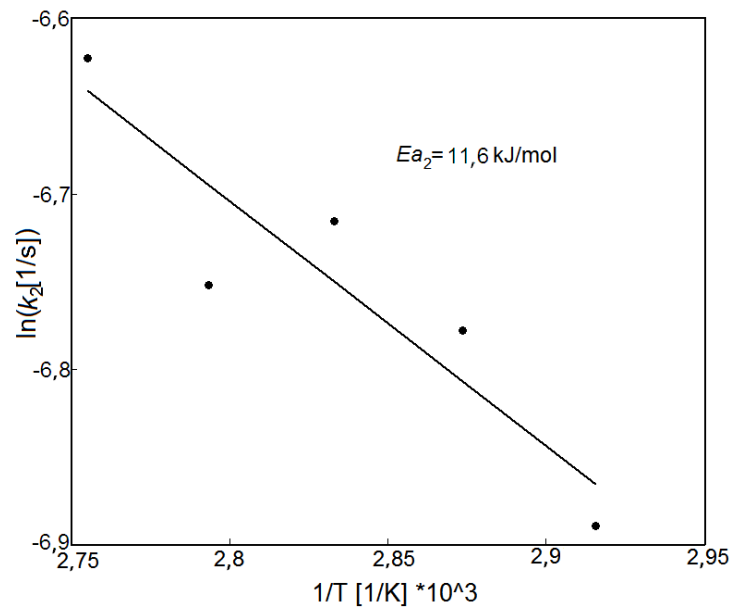


Slika 14. Zavisnosti konverzije ( $X$ ), brzine polimerizacije ( $dX/dt$ ) i ubrzanja ( $d^2X/dt^2$ ) od vremena polimerizacije na 80 °C (jednačina (15))

Određivanjem konstanti reakcija ( $k_1$  i  $k_2$ ) na različitim temperaturama moguće je izračunavanje prividne energije aktivacije pomoću Arrhenius-ovog izraza. Zavisnosti prirodnog logaritma reakcionih konstanti od recipročne vrednosti temperature, prikazane su na slikama 15 i 16. Energija aktivacije za reakciju prvog reda ( $E_{a1}$ ) iznosi 40,1 kJ/mol, dok je energija aktivacije samoubrzanja ( $E_{a2}$ ) približno četiri puta manja i iznosi 11,6 kJ/mol.



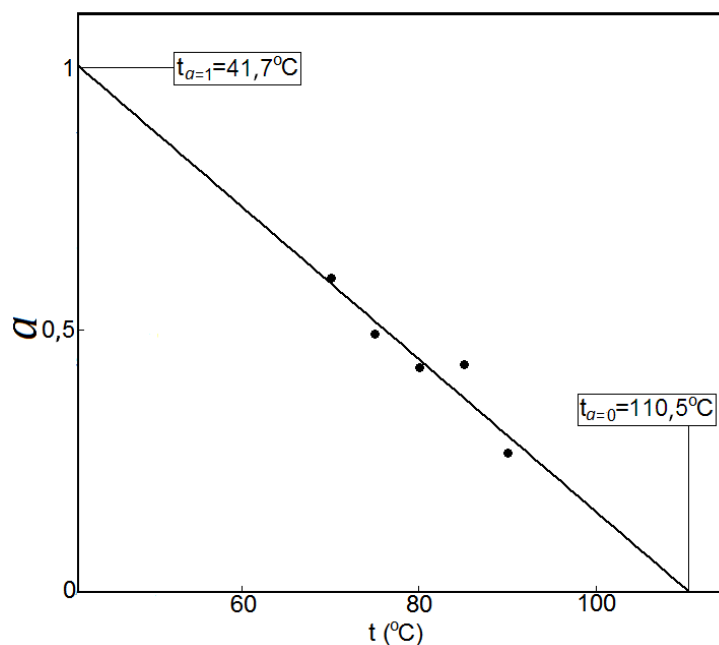
Slika 15. Zavisnost  $\ln(k_1)$  od recipročne vrednosti temperature



Slika 16. Zavisnost  $\ln(k_2)$  od recipročne vrednosti temperature

Veoma je važno napomenuti značaj parametra  $a$  (tabela 4). On predstavlja udeo monomera koji reaguje putem samoubrzanja i potrebno je na njega obratiti posebnu pažnju. Tek kasnije, u prisustvu nanočestica, će se uvideti njegov značaj. Ako je vrednost parametra  $a$  jednaka nuli, to

znači da će celokupna količina monomera reagovati po modelu reakcije prvog reda, a ukoliko je on 1, ceo proces polimerizacije biće opisan samoubrzanjem. Parametar  $a$  linearno zavisi od temperature reakcije. Ekstrapolacijom dobijene prave moguće je predvideti temperature za koje parametara  $a$  iznosi 1 odnosno 0 (slika 17).



Slika 17. Parametar  $a$  u zavisnosti od temperature polimerizacije stirena

Sa slike 17 se može uočiti da se reakcija prvog reda praćena samoubrzanjem odvija samo na temperaturi između 41,7 °C i 110,5 °C. Ispod 41,7 °C monomer reaguje samo samoubrzanjem, a iznad 110,5 °C samo po principu reakcije prvog reda. Dobijene vrednosti temperatura su veoma bliske temperaturama objavljenim u literaturi [68,70,76].

Nakon određivanja graničnih vrednosti temperatura, jednačina (15) može biti tačnije predstavljena za različite temperaturne opsege:

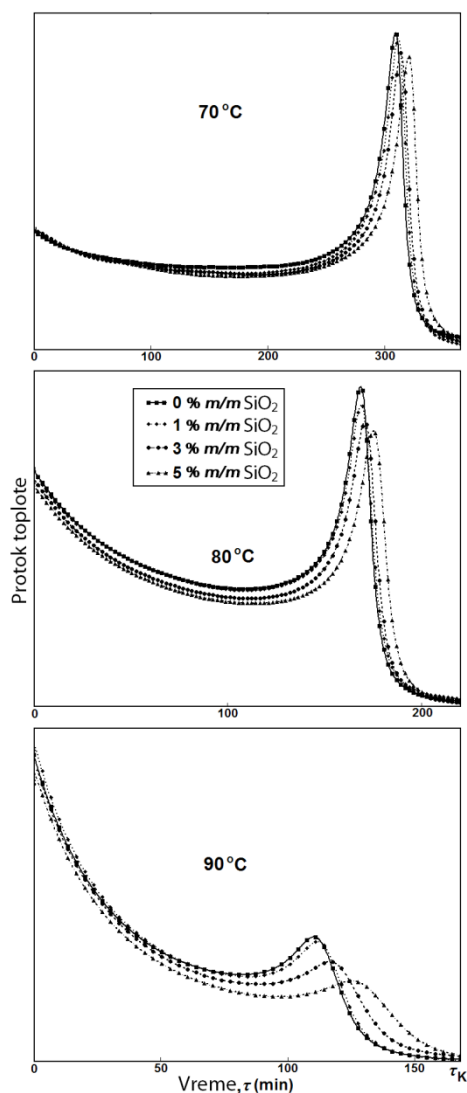
$$X(\tau) = \frac{1}{1 + e^{-k_2(\tau - \tau_{\max})}}, \quad t \leq t_{a=1} (41,7 \text{ °C}) \quad (16)$$

$$X(\tau) = (1 - a) \cdot (1 - e^{-k_1\tau}) + \frac{a}{1 + e^{-k_2(\tau - \tau_{\max})}}, \quad t_{a=1} (41,7 \text{ °C}) \leq t \leq t_{a=0} (110,5 \text{ °C}) \quad (17)$$

$$X(\tau) = (1 - e^{-k_1\tau}), \quad t \geq t_{a=0} (110,5 \text{ °C}) \quad (18)$$

#### 4.1.2. Uticaj udela silicijum(IV)oksida na kinetiku polimerizacije stirena i određivanje debljine međufaznog sloja polimera na čestici

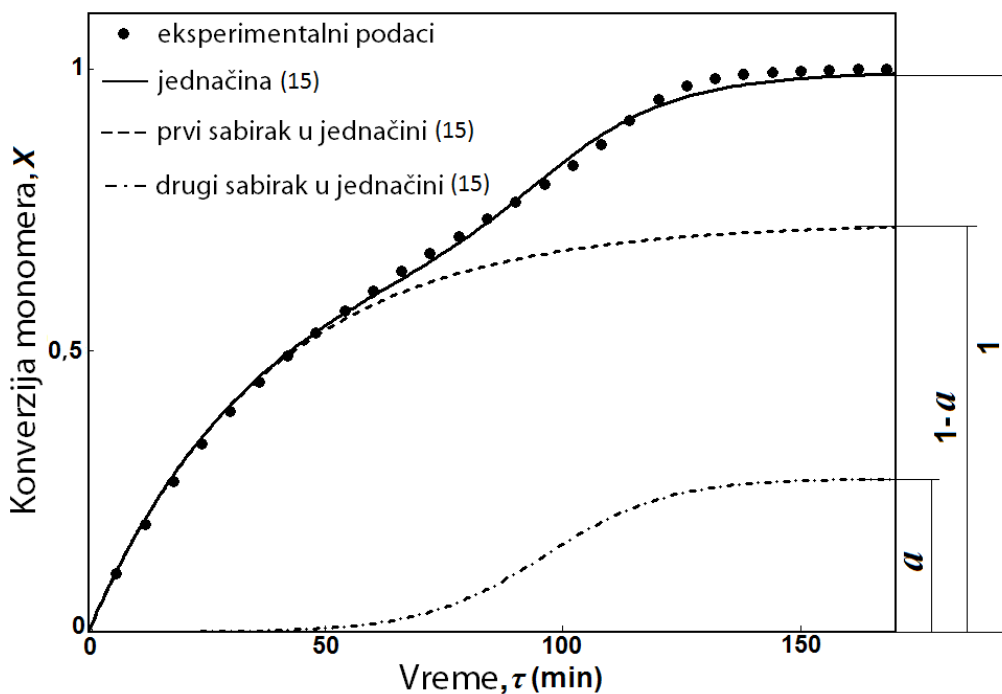
DSC termogrami radikalne polimerizacije stirena u masi pri različitim temperaturama i udelima silicijum(IV)oksida su prikazani na slici 18. Može se uočiti prisustvo samoubrzanja. Završetak polimerizacije je obeležen sa  $\tau_K$  i predstavlja vreme kada DSC izotermna kriva postaje horizontalna.



Slika 18. Izotermne DSC krive polimerizacije stiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita pri različitim temperaturama

Za izračunavanja konverzije monomera, korišćena je jednačina (8). Vrednosti  $H_D$  su zanemarljive u poređenju sa ukupnom količinom toplote. Stoga konverzija u trenutku  $\tau_k$  uzima vrednost 1.

Za opisivanje zavisnosti stepena konverzije monomera od vremena korišćena je jednačina (15), koja je detaljno objašnjena u poglavlju 4.1.1. Vrednosti za  $X$  i  $\tau$  su određene pomoću eksperimentalno dobijenih DSC krivih, dok su  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $a$  i  $\tau_{\max}$  veličine izračunate metodom najmanjeg kvadrata. Kao primer, prikazana je zavisnost konverzije monomera od vremena polimerizacije za čist polistiren na temperaturi od 90 °C (slika 19). Svi parametri polimerizacije čistog stirena i stirena u prisustvu silicijum(IV)oksida, koji se nalaze u jednačini (15), dati su u tabeli 5. Koeficijent determinacije ( $R^2$ ) je za sve uzorke bio između 0,97 i 0,99.



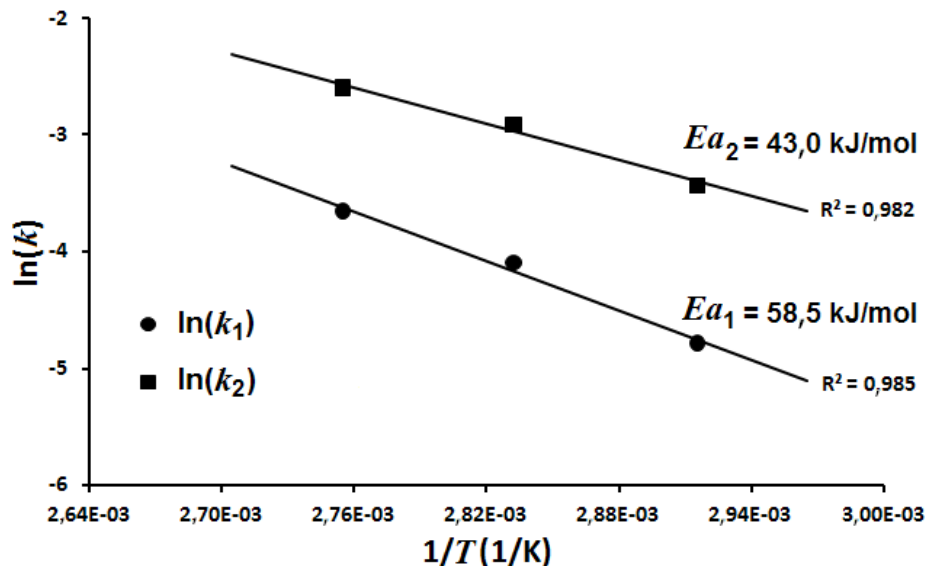
Slika 19. Zavisnost stepena konverzije čistog stirena od vremena polimerizacije na 90 °C

Tabela 5. Vrednosti parametara (jednačina (15)) određenih za radikalnu polimerizaciju stirena pri različitim temperaturama i udelima silicijum(IV)oksida

$t$ [°C]	Sadržaj $\text{SiO}_2$		$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$\tau_{\text{max}}$ [min]	$\alpha$
	$x_p^*$ [%]	$y_p^{**}$ [%]				
70	0	0	0,009	0,031	261,0	0,493
70	1	0,42	0,008	0,034	266,0	0,468
70	3	1,26	0,008	0,032	266,8	0,458
70	5	2,13	0,008	0,033	273,5	0,448
80	0	0	0,017	0,055	140,6	0,417
80	1	0,42	0,017	0,054	141,1	0,416
80	3	1,26	0,017	0,055	143,0	0,405
80	5	2,13	0,016	0,055	147,2	0,396
90	0	0	0,027	0,078	96,2	0,273
90	1	0,42	0,027	0,077	94,9	0,270
90	3	1,26	0,025	0,072	100,7	0,256
90	5	2,13	0,024	0,071	109,7	0,223

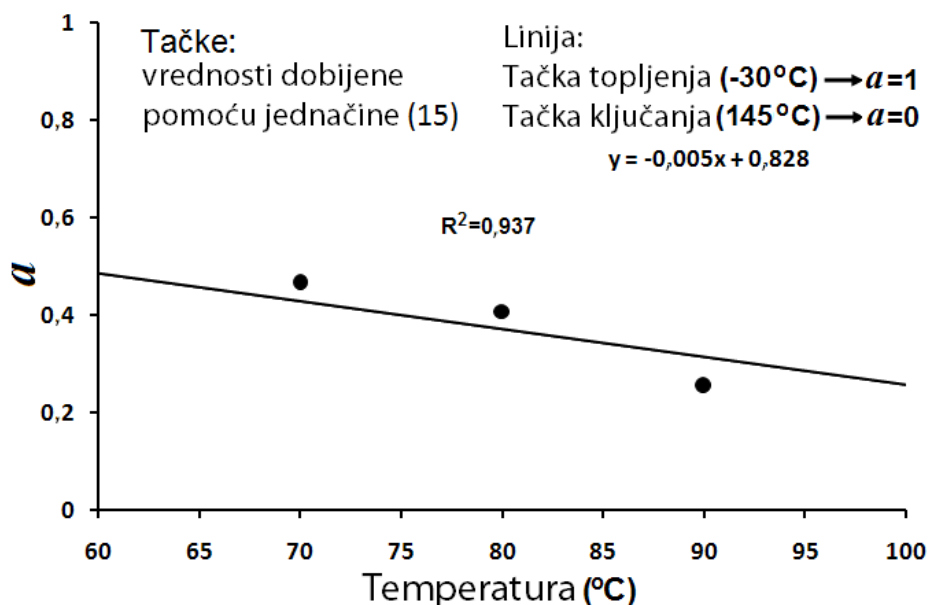
\*maseni udeo silicijum(IV)oksida, \*\*zapreminski udeo silicijum(IV)oksida

Količina silicijum(IV)oksida u stirenu nije značajno uticala na konstante brzine reakcija, dok je temperatura dovela do promene njihovih vrednosti. Ovi rezultati pokazuju da silicijum(IV)oksid nije uticao na sam mehanizam radikalne polimerizacije stirena. Energije aktivacije, određene pomoću Arrhenius-ove jednačine su iznosile  $E_{a1} = 43,0$  kJ/mol i  $E_{a2} = 58,5$  kJ/mol za reakciju prvog reda i samoubrzanje, redom (slika 20). Dobijene vrednosti za energiju aktivacije se razlikuju od onih izračunatih u poglavlju 4.1.1, što se najverovatnije može povezati sa upotrebom inicijatora nabavljenog od drugog proizvođača.

Slika 20. Zavisnosti  $\ln(k)$  od recipročne vrednosti temperature

#### 4.1.2.1. Određivanje debljine međufaznog sloja polimera na površini čestice

Udeo monomera koji je proreagovao prilikom samoubrzanja ( $\alpha$ ), kao što je već napomenuto, predstavlja veoma važan parametar u jednačini (15). Ispitivajući više od 8000 organskih supstanci, Korolev i sar. [136] su potvrdili da se tečnosti sastoje od uređene i neuređene faze, što ima značajan uticaj na njihova fizička svojstva, kao i na sam proces polimerizacije. Takođe, poznato je i da je iznenadno oslobađanje toplote prilikom samoubrzanja posledica polimerizacije uređene faze u monomeru [136,71]. Znajući da parametar  $\alpha$  opisuje udeo monomera proreagovalog prilikom samoubrzanja i uzimajući u obzir navedene činjenice, može se zaključiti da vrednost parametra  $\alpha$  predstavlja udeo uređene faze u monomeru. U cilju potvrđivanja ove pretpostavke zavisnost parametra  $\alpha$  od temperature polimerizacije je predstavljena na drugačiji način nego u poglavlju 4.1.1.1. Naime, pretpostavljeno je da se na temperaturi ključanja celokupna količina monomera nalazi u neuređenoj fazi ( $\alpha=0$ ), dok se na temperaturi mržnjenja monomer u potpunosti uređuje ( $\alpha=1$ ). Zatim je pretpostavljena linearna zavisnost parametara  $\alpha$  od temperature i povučena je linija između dve teorijske tačke. Izračunate vrednosti parametra  $\alpha$  su pale na dobijenu liniju i samim time potvrdile smisao parametra  $\alpha$  (slika 21).



Slika 21. Zavisnost parametra  $a$  od temperature i potvrda pretpostavke o njegovom značenju

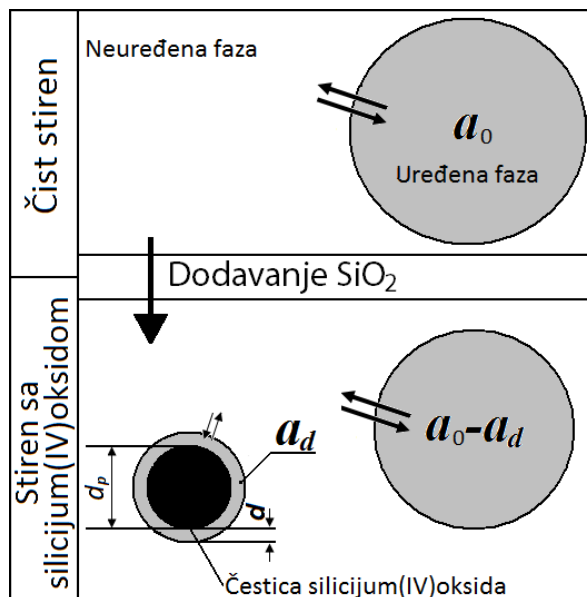
Na svim temperaturama polimerizacije je primećeno da vrednosti parametra  $a$  opadaju sa povećanjem udela silicijum(IV)oksida. Pošto je parametar  $a$  dobijen merenjem oslobođene toplote prilikom polimerizacije monomera, promena njegove vrednosti može biti samo posledica smanjenja udela uređene faze u monomeru. Dakle, može se uočiti da silicijum(IV)oksid mora uticati na ravnotežu između uređene i neuređene faze u monomeru. Da bi se detaljnije razmotrio uticaj, potrebno je prihvatiti sledeće pretpostavke:

1. Verovatnije je da će se prilikom dispergovanja većina nanočestica silicijum(IV)oksida naći u neuređenoj fazi. Ove se može očekivati, jer je poznato da je to proces koji zahteva manju energiju iz razloga što nije potrebno narušavati uređenu fazu.
2. Postoji adsorpcija molekula stirena na površini silicijum(IV)oksida [137], što dovodi do nastajanja međufaznog sloja.

Zbog održavanja ravnoteže između uređene i neuređene faze u monomeru, adsorpcija monomera iz neuređene faze na površini silicijum(IV)oksida dovodi do prelaska monomera iz



uređene u neuređenu fazu i samim time do smanjenja parametra  $a$  za vrednost  $a_d$  (slika 22). Dakle, vrednost  $a_d$  predstavlja udeo monomera/polimera koji učestvuje u nastajanju međufaznog sloja na površini nanočestica.



Slika 22. Prikaz nastajanja međufaznog sloja na površini čestice

Nakon određivanja parametra  $a_d$  pomoću jednačine (19), poznavajući zapreminski udeo ( $y_p$ ) i prečnik čestica ( $d_p$ ), moguće je izračunati debljinu međufaznog sloja ( $d_p$ ).

$$a_d = a_0 - a_y \quad (19)$$

$a_0$  i  $a_y$  su vrednosti parametra  $a$  za čist stiren i za stiren sa udelom silicijum(IV)oksida  $y_p$ , redom. Polazeći od jednostavnog pristupa da su čestice silicijum(IV)oksida sfernog oblika, moguće je izvesti vezu između  $a_d$ ,  $y_p$ ,  $d_p$  i  $d$ .

Ako se u sistemu nalazi  $n_p$  čestica silicijum(IV)oksida, zapremina koju zauzimaju međufazni sloj ( $V$ ) i čestice ( $V_p$ ) mogu da se izraze preko zapremine sfera tj. zapremine omotača sfere:

$$V_p = n_p \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \quad (20)$$

$$V_l = n_p \frac{4}{3} \pi \left[ \left( \frac{d_p}{2} + d \right)^3 - \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \right] \quad (21)$$

Zapremine se mogu izraziti i preko zapreminskog udela i ukupne zapremine sistema ( $V_{tot}$ ):

$$V_p = y_p V_{tot} \quad (22)$$

$$V_l = a_p V_{pol} = a_p (1 - y_p) V_{tot} \quad (23)$$

Zapremina međufaznog sloja je izračunata kao udeo od polimerne faze ( $V_{pol}$ ), jer se parametar  $a_d$  odnosi isključivo na polimerizaciju monomera i potrebno je isključiti zapreminu čestica.

Deljenjem izraza (20) i (22) sa izrazima za zapreminu čestica (21) i (23) dobija se sledeća jednakost (24):

$$\frac{n_p \frac{4}{3} \pi \left[ \left( \frac{d_p}{2} + d \right)^3 - \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \right]}{n_p \frac{4}{3} \pi \left( \frac{d_p}{2} \right)^3} = \frac{a_d (1 - y_p) V_{tot}}{y_p V_{tot}} \quad (24)$$

Sređivanjem jednačine (24) dobija se izraz za debljinu međufaznog sloja (25):

$$d = \frac{d_p}{2} \left[ \sqrt[3]{\left( a_d \frac{1 - y_p}{y_p} + 1 \right)} - 1 \right] \quad (25)$$

Pod pretpostavkom da se prečnik čestica ne menja ( $d_p = 7$  nm), moguće je pomoću jednačine (25) izračunati debljinu međufaznog sloja za različite udele silicijum(IV)oksida i temperature polimerizacije (tabela 6). Dobijeni rezultati pokazuju da debljina sloja ne zavisi od uslova polimerizacije i količine silicijum(IV)oksida ( $t$  i  $y_p$ ). Vrednosti parametra  $d$  se kreću između 0,3 i 3,2 nm. Rasipanje dobijenih rezultata se može objasniti akumulacijom nekoliko vrsta greški:

1. greška DSC metode
2. greška pretvaranja signala u krive stepena reagovanja

3. greška kinetičkog modela
4. greška koja se unosi prihvatanjem navedenih pretpostavki.

Međutim, srednja vrednost debljine međufaznog sloja polimera ( $d = 1,4$  nm) je u saglasnosti sa literaturnim podacima [92].

Tabela 6. Izračunate vrednosti debljine međufaznog sloja ( $d$ ) i parametra  $a_d$  za radikalnu polimerizaciju stirena pri različitim udelima silicijum(IV)oksida i na različitim temperaturama polimerizacije uključujući i vrednosti  $T_g$  svih dobijenih polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita

$t$ [°C]	70				80				90			
$y_p \times 10^2$	0	0,42	1,26	2,13	0	0,42	1,26	2,13	0	0,42	1,26	2,13
$a_d \times 10^2$	/	2,5	3,5	4,5	/	0,1	1,2	2,1	/	0,3	1,7	5,0
$d$ [nm]	/	3,2	1,9	1,6	/	0,3	0,9	0,9	/	0,7	1,1	1,7
$T_g$ [°C]	100,1	97,9	97,0	97,3	99,4	98,5	98,3	98,5	97,8	97,1	97,8	98,0

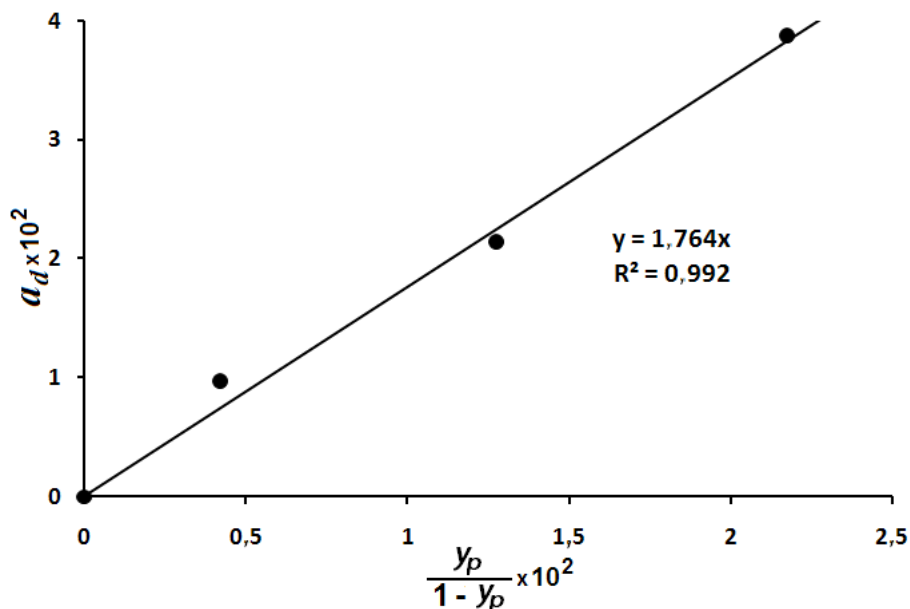
Kao što je već uočeno, ne postoji određena zavisnost između debljine sloja i udela silicijum(IV)oksida i za sve izvedene eksperimente se dobija jedna (srednja vrednost) parametra  $d$ . Uzimajući u obzir navedene zaključke, ako smatramo da je dimenzija čestica konstantna, možemo napisati sledeće:

$$a_p \frac{1 - y_p}{y_p} = m \quad (26)$$

Odnosno:

$$a_p = m \frac{y_p}{1 - y_p} \quad (27)$$

gde  $m$  predstavlja novu konstantu. Iz jednačine (27) se uočava postojanje linearne zavisnosti između  $a_d$  i izraza  $y_p/(1-y_p)$ , koja polazi iz koordinatnog početka i imati nagib jednak parametru  $m$  (slika 23). Za vrednosti parametra  $a_d$  uzete su srednje vrednosti na tri različite temperature.

Slika 23. Zavisnost parametra  $a_d$  od izraza  $y_p/(1-y_p)$ 

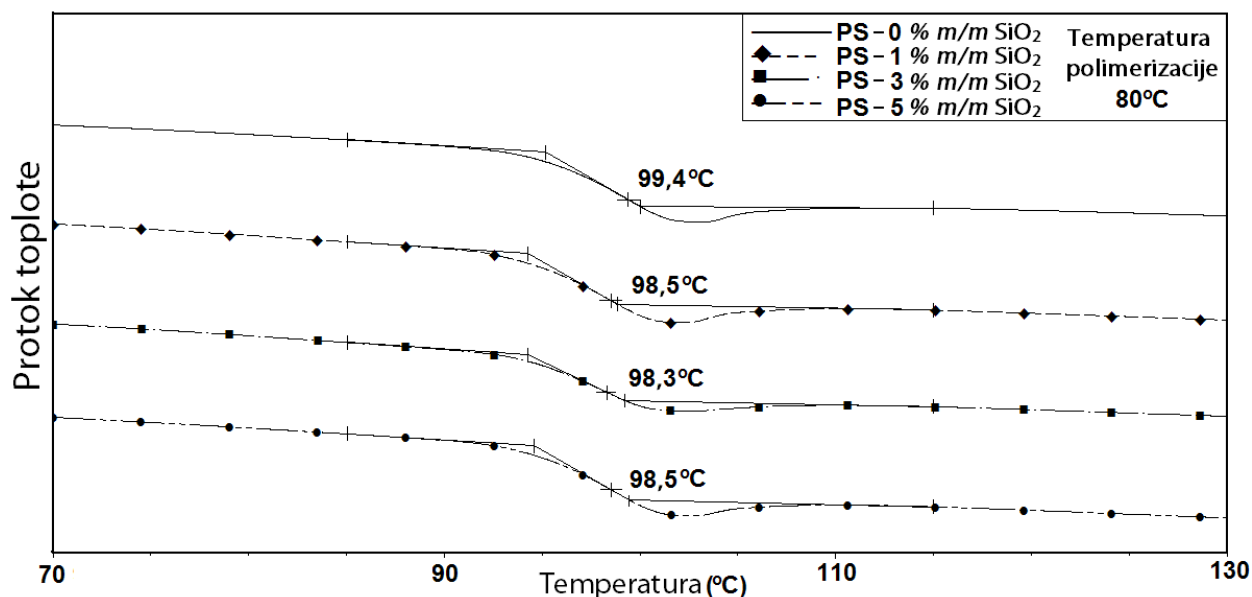
Uvrštavanjem vrednosti nagiba  $m = 1,764$  u jednačinu (28), dobijamo vrednost parametra  $d = 1,4$  nm. Dobijena vrednost je jednaka već izračunatoj srednjoj vrednosti.

$$d = \frac{d_p}{2} \left[ \sqrt[3]{(m + 1)} - 1 \right] \quad (28)$$

Sa slike 23 se uočava veoma jaka linearna zavisnost između navedenih parametara, što dodatno potvrđuje pretpostavku da debljina sloja ne zavisi od temperature polimerizacije kao ni od udela silicijum(IV)oksida. Potrebno je napomenuti da ovo važi za niske udele čestica tj. kada su one dovoljno udaljene jedne od drugih, a poznato je da to uopšte važi za polimerne nanokompozite. Ovo je veoma važan zaključak, jer nam ova metoda omogućava dobijanje debljine sloja samo pomoću dve DSC izoterme (čistog polimera i polimera sa poznatim zapreminskim udelom nanočestica). Možemo reći da je razvijena brza i relativno pouzdana metoda za određivanje debljine međufaznog sloja polimera na površini čestice, što je od velikog značaja za razumevanje strukture i svojstva polimernih nanokompozita.

#### 4.1.2.2. Uticaj koncentracije nanočestica silicijum(IV)oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje polistirena

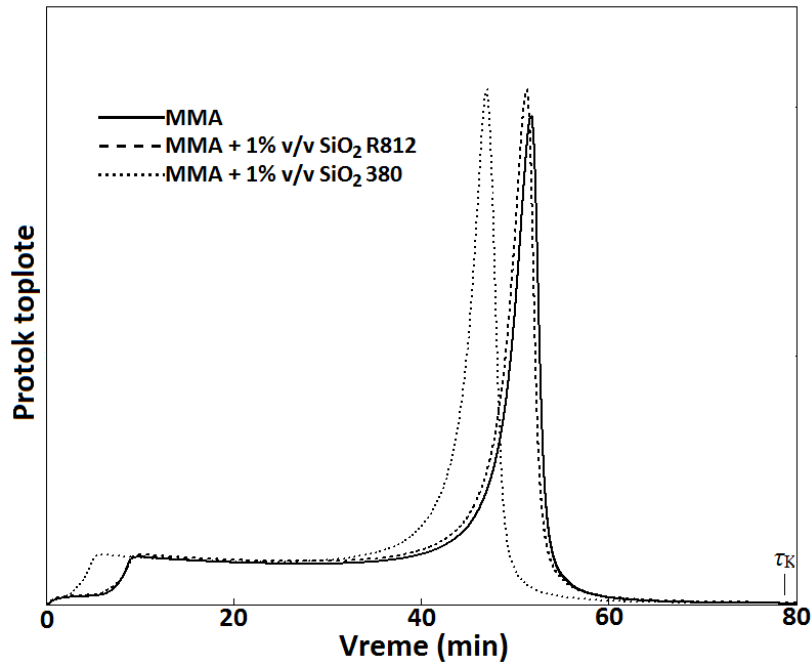
Na osnovu dobijenih DSC krivih se može zaključiti da ne postoji značajan uticaj sadržaja nanočestica stirena na temperaturu prelaska u staklasto stanje polistirena. Za sve uzorke (polimerizovane na različitoj temperaturi i u prisustvu različite koncentracije silicijum(IV)oksida) dobijena je vrednost od  $98,5 \pm 1$  °C. Kao primer su predstavljene DSC krive uzoraka polimerizovanih na 80 °C (slika 24) dok su sve vrednosti date u tabeli 6. Promene vrednosti  $T_g$  za kompozite su uglavnom prouzrokovane promenom pokretljivosti polimernih lanaca u neposrednoj blizini površine nanočestica. Pošto je međufazni sloj relativno tanak i svega je mali deo polimera sa smanjenom pokretljivošću (male vrednosti za  $a_d$ ), ne mogu se ni očekivati značajne promene vrednosti  $T_g$ .



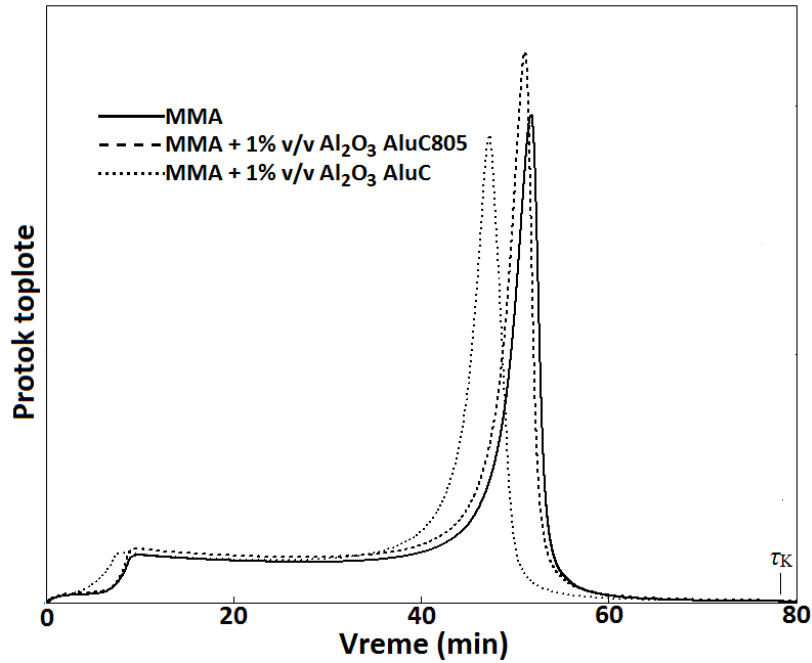
Slika 24. Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje čistog polistirena i polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita dobijenih polimerizacijom na 80 °C

#### 4.1.3. Uticaj vrste nanočestica na kinetiku polimerizacije metilmetakrilata

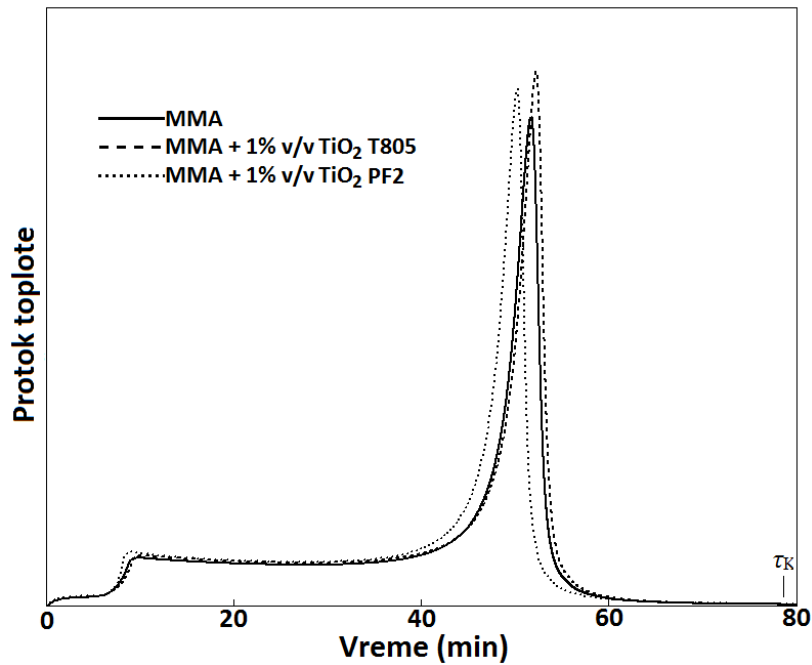
DSC termogrami radikalne polimerizacije MMA u masi u prisustvu različitih nanočestica su prikazani na slikama 25-27. Može se uočiti prisustvo samoubrzanja. Završetak polimerizacije je obeležen sa  $\tau_K$  i predstavlja vreme kada DSC izotermna kriva postaje horizontalna.



Slika 25. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/SiO<sub>2</sub> nanokompozita na 70 °C



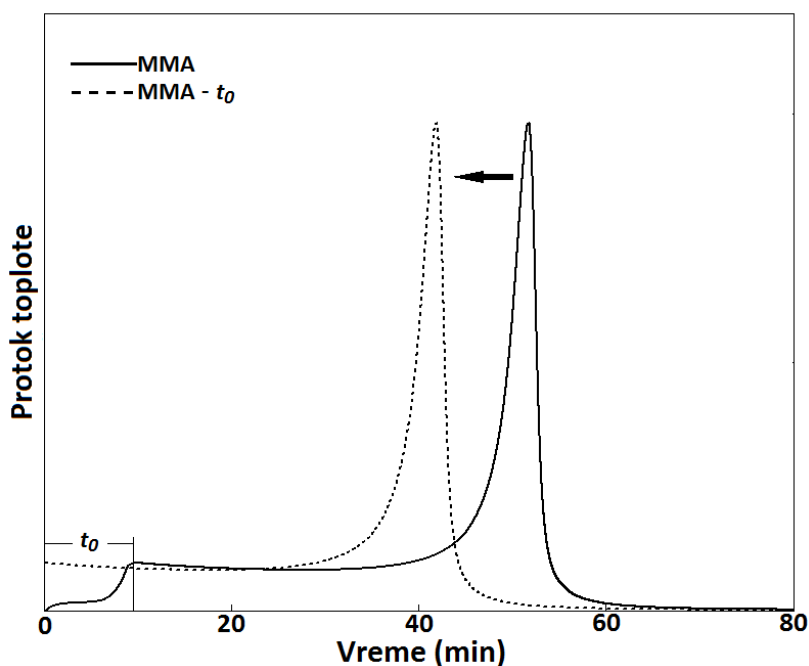
Slika 26. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanokompozita na  $70\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 27. Izotermne DSC krive polimerizacije MMA/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita na  $70\text{ }^\circ\text{C}$

Na osnovu DSC snimaka se može uočiti da polimerizacija svih pripremljenih uzoraka počinje egzotermnim skokom nakon vremena  $t_0$ . Oslobođanje toplote nakon  $t_0$  je najverovatnije

posledica početka raspadanja inicijatora i nastajanja slobodnih radikala. Važno je napomenuti da prilikom polimerizacije stirena vreme indukcije nije uočeno. Radi daljeg izučavanja kinetike polimerizacije potrebno je sve izotermne DSC podatke prevesti tako da opisuju isključivo reakciju polimerizacije bez vremena indukcije ( $t_0$ ). Pomeranje DSC kriva je izvedeno tako što je numeričkim putem određen početak polimerizacije (prvi maksimum na krivoj) i zatim su za to vreme umanjeni DSC izotermni podaci. Primer pomeranja krive polimerizacije čistog MMA je prikazan na slici 28.

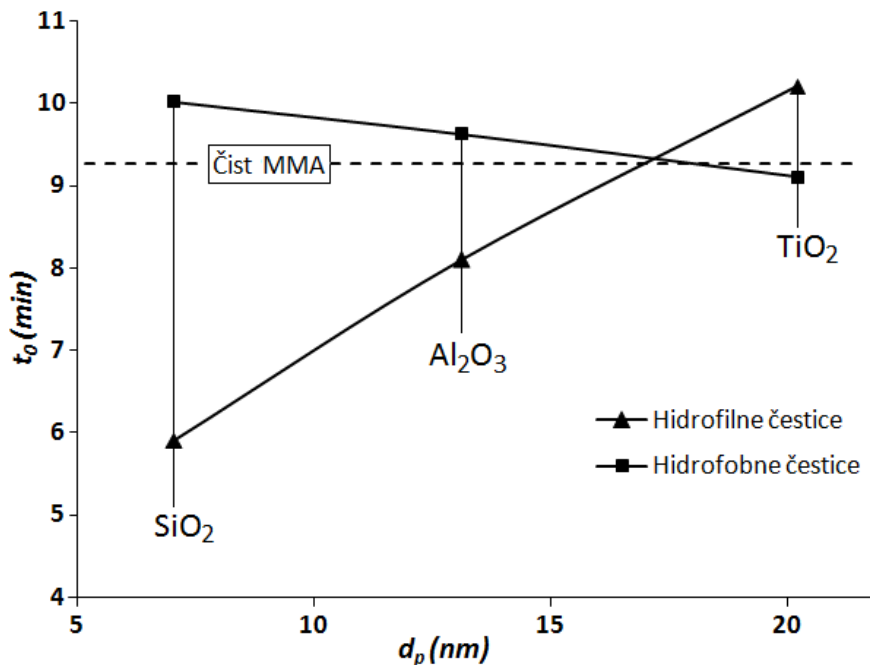


Slika 28. Transformacija DSC krive uklanjanjem indukcionog vremena  $t_0$  za uzorak čistog MMA polimerizovanog na 70 °C

Vreme  $t_0$  predstavlja još jedan značajan podatak. Naime, dužina indukcionog vremena se razlikovala za sve uzorke i ono pokazuje da li postoji dejstvo nanočestica na mehanizam nastajanja slobodnih radikala i proces polimerizacije. Na slici 29 je prikazana zavisnost vremena indukcije od vrste nanočestica. Uočeno je da hidrofilne čestice (veći broj OH grupa na površini) utiču na indukciono vreme u većoj meri nego hidrofobne čestice. Međutim, sa porastom dimenzija ta razlika postaje sve manja iz razloga što se smanjuje i specifična površina. Iz svega

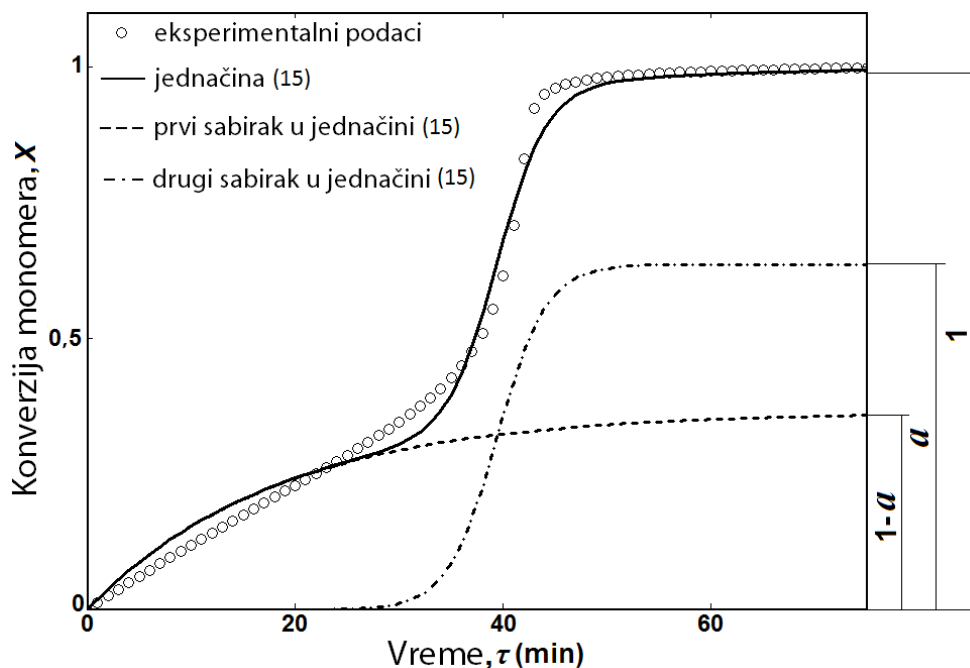


navedenog možemo zaključiti da, za razliku od hidrofobnih, hidrofilne čestice utiču na hemizam polimerizacije, što će kasnije potvrditi i vrednosti ostalih parametara.



Slika 29. Zavisnost vremena indukcije od vrste nanočestica pri polimerizaciji MMA na 70 °C

Nakon transformacije DSC izoterma i uklanjanja induktionog vremena, moguće je izračunavanje konverzije monomera pomoću jednačine (8). Za opisivanje zavisnosti stepena konverzije monomera od vremena korišćena je jednačina (15). Vrednosti za  $X$  i  $\tau$  su određene pomoću eksperimentalno dobijenih DSC krivi, dok su  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\alpha$  i  $\tau_{\max}$  veličine izračunate metodom najmanjeg kvadrata. Kao primer, prikazana je zavisnost konverzije monomera od vremena polimerizacije za čist MMA na temperaturi od 70 °C (slika 30). Svi kinetički parametri polimerizacije MMA, koji figurišu u jednačini (15), dati su u tabeli 7. Koeficijent determinacije ( $R^2$ ) je za sve uzorke bio iznad 0,96.



Slika 30. Zavisnost stepena konverzije čistog MMA od vremena polimerizacije na 70 °C

Tabela 7. Vrednosti parametara (jednačina (15)) određenih za radikalnu polimerizaciju MMA u prisustvu različitih nanočestica na 70 °C

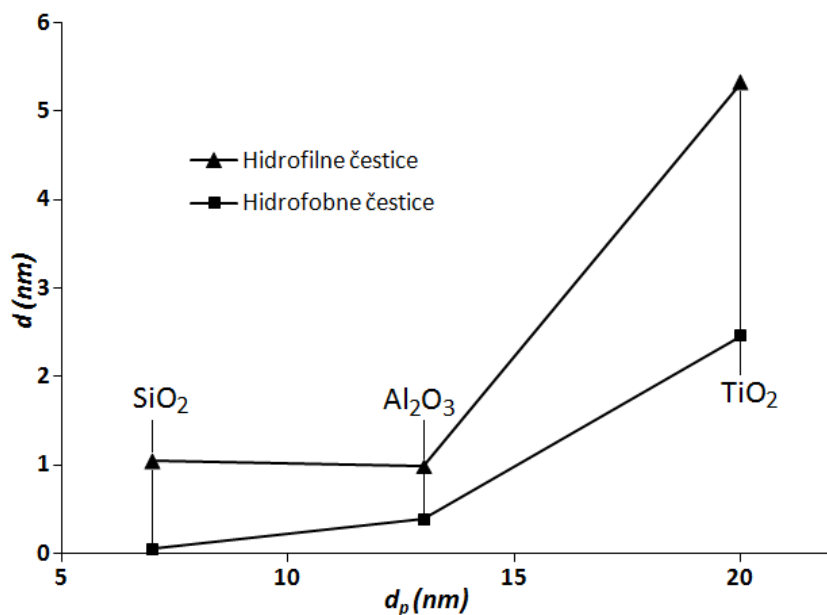
Uzorak	$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$k_2$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$\tau_{\text{max}}$ [min]	$a$
MMA (PMMA)	0,0548	0,4213	39,43	0,6359
MMA (PMMA) + 1% v/v SiO <sub>2</sub> R812	0,0544	0,407	38,81	0,6355
MMA (PMMA) + 1% v/v SiO <sub>2</sub> 380	0,0534	0,4707	38,91	0,6240
MMA (PMMA) + 1% v/v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AluC805	0,0545	0,4024	39,00	0,6340
MMA (PMMA) + 1% v/v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AluC	0,0546	0,459	37,31	0,6306
MMA (PMMA) + 1% v/v TiO <sub>2</sub> T805	0,0535	0,4651	39,70	0,6265
MMA (PMMA) + 1% v/v TiO <sub>2</sub> PF2	0,0532	0,4557	38,72	0,6097

Iz tabele 7 se može uočiti da nanočestice ne utiču značajno na konstantu brzine reakcije prvog reda, ali utiču na konstantu samoubrzanja. Kao i kod vremena indukcije, više je izražen uticaj hidrofilnih čestica. Konstante brzine reakcije za MMA su veće od onih za stiren, što potvrđuje veću reaktivnost metilmetakrilata.

Nakon uklanjanja indukcionog vremena, maksimum brzine polimerizacije, opisan sa  $\tau_{max}$ , se javlja nakon istog vremena od oko 39 min za sve uzorke.

#### 4.1.3.1. Određivanje debljine međufaznog sloja

Dobijanjem parametra  $a$  omogućeno je određivanje debljine međufaznog sloja MMA/PMMA na površini čestica. Za izračunavanje debljine sloja je upotrebljen isti pristup kao i za stiren/silicijum(IV)oksid nanokompozite (jednačina (25)). Dobijene vrednosti za  $d$  u zavisnosti od dimenzija i vrste nanočestica su prikazane na slici 31.



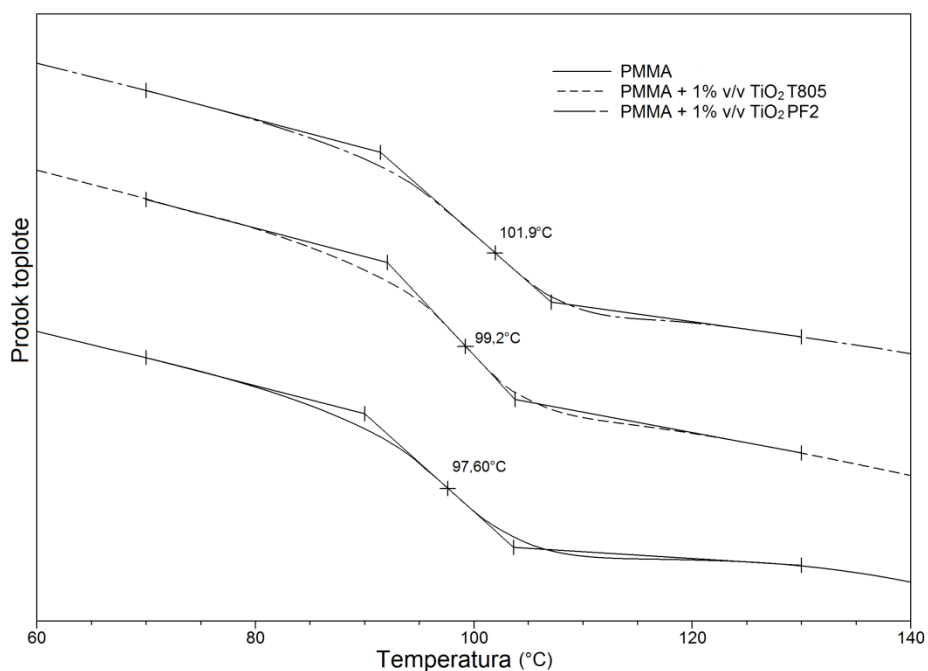
Slika 31. Zavisnost debljine međufaznog sloja polimera od dimenzija i vrsta čestica prisutnih u PMMA nanokompozitima

Sa slike 31 se može uočiti da debljina međufaznog sloja raste sa porastom prečnika čestice, što je i očekivano primenom jednačine (25). Takođe, hidrofilne čestice su dovele do stvaranja debljeg sloja polimera na njima. Uzimajući u obzir vrednosti konstante ravnoteže i vremena indukcije, možemo pretpostaviti da se radi o hemijskom dejstvu OH grupa na raspad inicijatora na površini čestica i samim time na proces polimerizacije i debljinu međufaznog sloja.

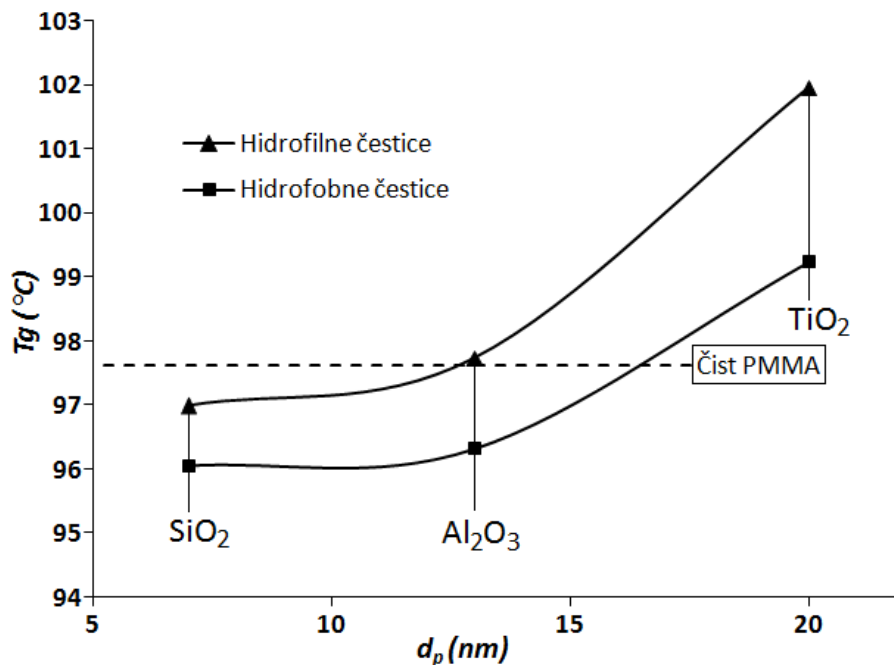
Debljina sloja je u nekim slučajevima i manja od teorijske debljine monosloja. U ovim slučajevima se radi o prividnim debljinama, jer je proračun izveden preko zapremine sloja. Dakle, kada je debljina sloja manja od vrednosti debljine monosloja, tada površina nije u potpunosti prekrivena nepokretnim polimernim lancima. Ova pojava se očekuje kod čestica malih dimenzija ( $\text{SiO}_2$ ) i gde postoje slabe sile međudejstva polimera i čestica (hidrofobne čestice), što se može primetiti na slici 31.

#### 4.1.3.2. Uticaj nanočestica na temperaturu prelaska u staklasto stanje PMMA

Temperatura prelaska u staklasto stanje daje veoma korisne informacije u vezi sa pokretljivošću polimernih lanaca, što je u direktnoj vezi sa strukturom nanokompozita. Kao primer za DSC snimke prelaska u staklasto stanje PMMA uzete su krive za PMMA/ $\text{TiO}_2$  nanokompozite (slika 32). Vrednosti  $T_g$ -a u zavisnosti od dimenzija i vrste nanočestica su prikazane na slici 33.

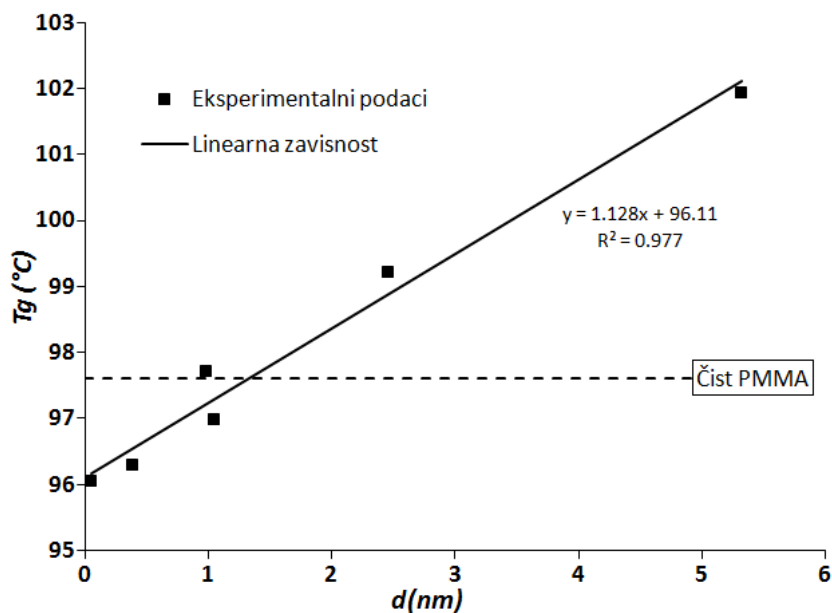


Slika 32. Određivanje temperature prelaska u staklasto stanje čistog polimetilmetakrilata i PMMA/titanijum(IV)oksid nanokompozita dobijenih polimerizacijom na 70 °C



Slika 33. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje od dimenzija i vrsta čestica prisutnih u PMMA nanokompozitima

Na slici 33 uočavamo da vrednosti  $T_g$  rastu sa povećanjem dimenzija čestica, kao i da su uvek veće vrednosti u prisustvu hidrofilnih čestica. Takođe, zanimljivo je primetiti da PMMA u prisustvu malih čestica ima niži  $T_g$  u odnosu na čist polimer, dok je u prisustvu većih čestica obrnuto. Promena vrednosti  $T_g$  kompozita je uglavnom prouzrokovana smanjenjem pokretljivosti polimernih lanaca u neposrednoj blizini površine nanočestica. Ove pretpostavke potvrđuje i slika 33 gde možemo uočiti da je najmanja vrednost  $T_g$  bila kod SiO<sub>2</sub> hidrofobnih čestica i da kod svih uzoraka raste sa povećanjem debljine međufaznog sloja (sloja smanjene pokretljivosti). Možemo pretpostaviti da postoji jedinstvena zavisnost vrednosti  $T_g$  od debljine sloja polimera na čestici. Na ovaj način je moguće predstaviti uticaj vrste i dimenzije čestica na jednom grafiku. Na slici 34 je prikazana promena vrednosti  $T_g$  sa povećanjem debljine sloja polimera.



Slika 34. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje PMMA nanokompozita od debljine međufaznog sloja polimera na česticama

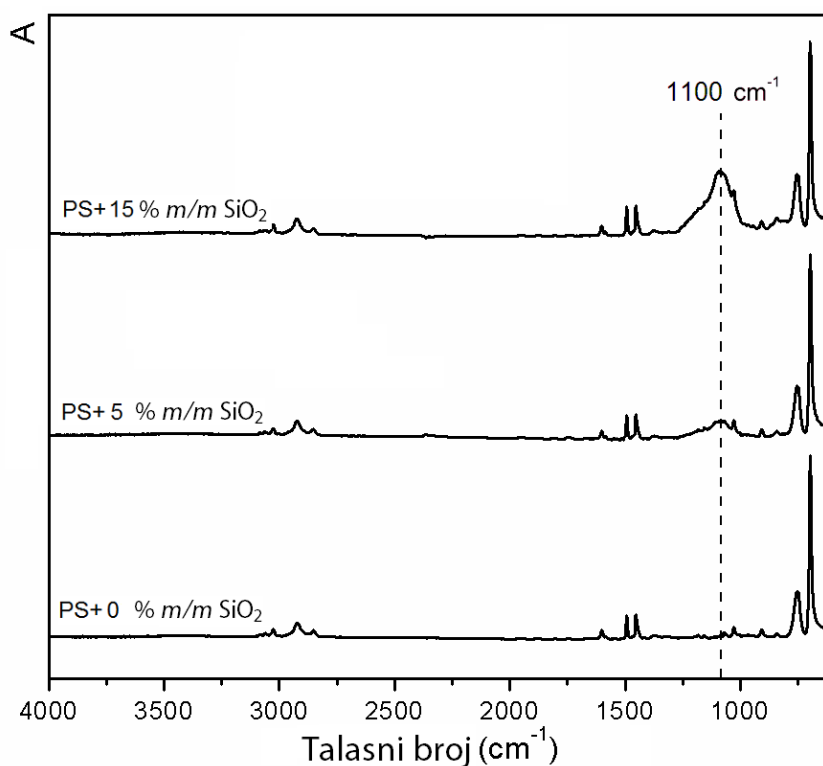
Na slici 34 se uočava linearna zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje PMMA nanokompozita od debljine međufaznog sloja polimera na česticama. Ovim je potvrđeno da sloj polimera na čestici predstavlja polimer smanjene pokretljivosti. Razvojem ove metode bi se omogućilo jednostavno povezivanje svojstva polimernih nanokompozita sa njihovom strukturom kao i predviđanje temperature prelaska u staklasto stanje kao jedne od najvažnijih svojstava polimernih materijala. Takođe, uočeno je da se presek linije promene  $T_g$  sa debljinom međufaznog sloja i linije vrednosti  $T_g$  za čist PMMA nalazi na  $d=1,4$  nm. Ova vrednost debljine sloja je dobijena u slučaju polimerizacije stirena u prisustvu nanočestica silicijum(IV)oksida, gde takođe nije zabeležena promena vrednosti  $T_g$ . Podudaranje ovih vrednosti će biti predmet provere i tema daljih ispitivanja.

## 4.2. POLISTIRENSKI NANOKOMPOZITI DOBIJENI IZ RASTVORA POLIMERA

### 4.2.1. Polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozit dobijen metodom otparavanja rastvarača

#### 4.2.1.1. FTIR analiza

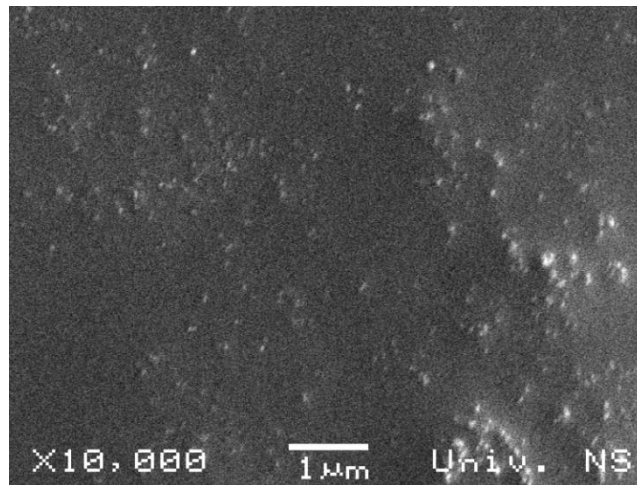
FTIR metoda je korišćena za detekciju ugrađenih čestica silicijum(IV)oksida u strukturu polistirenskih materijala. Pik uočen na talasnom broju od  $1100\text{ cm}^{-1}$  je karakterističan za Si-O-Si vibracije. Površina pika koji potiče od pomenute veze raste sa porastom udela nanočestica silicijum(IV)oksida (slika 35).



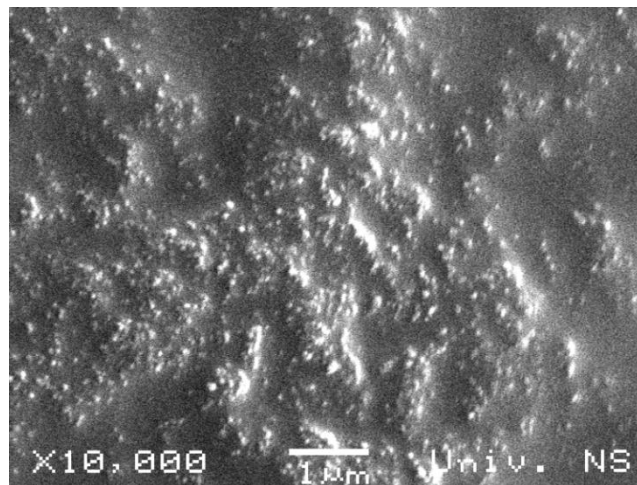
Slika 35. FTIR snimci čistog polistirena i polistirena sa 5 i 15 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida

#### 4.2.1.2. SEM ispitivanje polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita

Slike 36 i 37 prikazuju SEM snimke polistirena sa 15 i 30 % *m/m* silicijum(IV)oksida, redom.



Slika 36. SEM snimak polistirena sa 15 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida

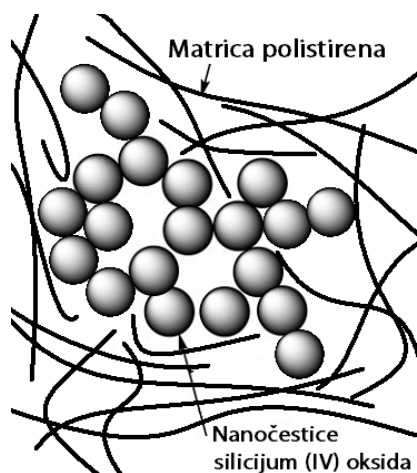


Slika 37. SEM snimak polistirena sa 30 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida

Na slikama 36 i 37, gde skala odgovara 1 μm, može se uočiti dobra disperzija nanočestica u polistirenskoj matrici, ali takođe uočava se i prisustvo aglomerata različite veličine. U uzorku sa 15 % *m/m* silicijum(IV)oksida, prosečna veličina čestica iznosi oko 60 nm, ali su uočene i čestice



od oko 30 nm, kao i nekoliko aglomerata veće veličine. Na SEM snimcima uzorka sa 30 % *m/m* silicijum(IV)oksida javlja se značajan broj aglomerata veličine od oko 120 nm, koji mogu da uzrokuju smanjenje toplotne postojanosti polistirenskih nanokompozita. Ovu rezultati se slažu sa činjenicom da nanočestice uglavnom teže da obrazuju aglomerate i da je veoma teško dobiti dispergovane čestice u polimernoj matrici koje će biti jednake početnim dimenzijama, usled jake interakcije između punila [18]. Na osnovu SEM snimaka, pretpostavljena je struktura polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita sa uočenim aglomeratima nanočestica dispergovanim u polistirenskoj matrici (slika 38).



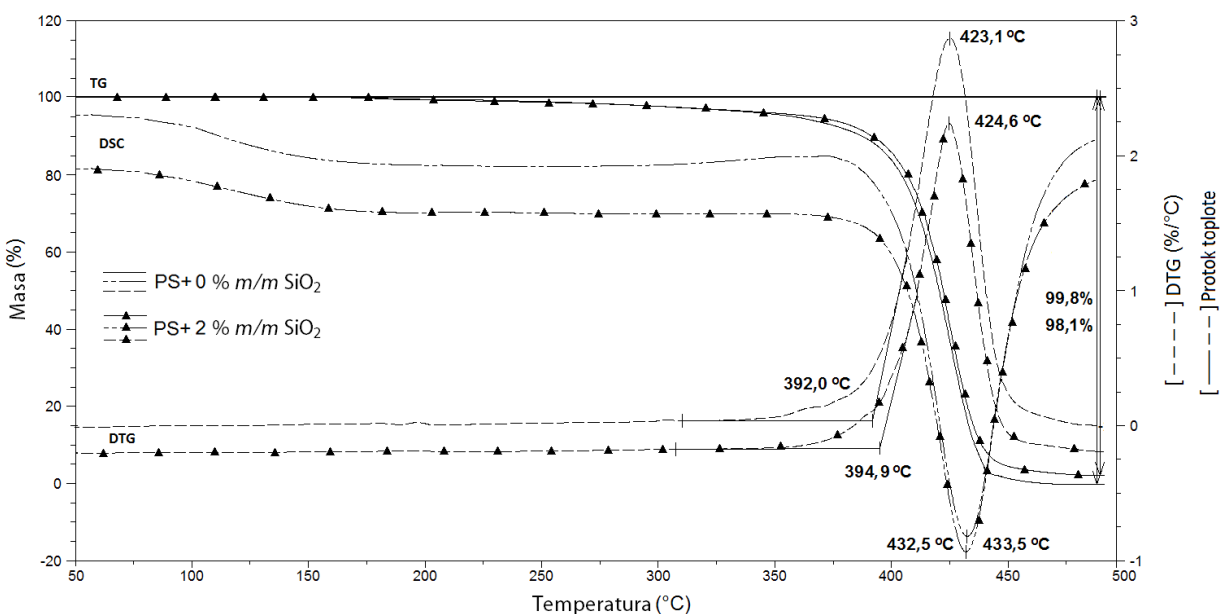
Slika 38. Ilustracija strukture polistirena sa dispergovanim nanočesticama silicijum(IV) oksida

#### 4.2.1.3. Toplotna postojanost čistog i ojačanog polistirena

TG i DSC su metode za ispitivanje toplotne postojanosti materijala i proučavanje toplotnih svojstava polimernih nanokompozita. Toplotna postojanost, kao i mehanizam razgradnje uzoraka se određuje na osnovu dobijenih TG podataka, dok se DSC primenjuje za ispitivanje toplotnih prelaza.

Veoma značajno poznavati mehanizam toplotne razgradnje polistirena, kako zbog osnovnih istraživanja, tako i iz tehnološkog značaja. Ispitivanje toplotne razgradnje omogućuje poboljšanje strukturiranja polistirena i određivanje uslova za njihovo dobijanje. Instrument sa TG i DSC analizom pruža mogućnost proučavanja strukturnih promena i toplotne razgradnje u

isto vreme. Primer takvog eksperimenta je dat na slici 39, na kojoj su prikazana TG, DTG i DSC krive čistog polistirena i uzorka koji sadrži 2 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida. U temperaturnom opsegu od 175 °C do početne temperature razgradnje, gubitak mase od 11,5% je uočen na TG krivoj, što je karakteristično za razgradnju čistog polistirena [138].



Slika 39. Istovremena TG/DTG i odgovarajuća DSC kriva čistog polistirena i polistirena sa 2 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida. Brzina zagrevanja je iznosila 20 °C/min

Kod svih polistirenskih filmova, temperature početka razgradnje su u opsegu od  $397 \pm 5$  °C sa odgovarajućim temperaturama maksimuma DTG pika ( $T_{max}$ ) na  $429 \pm 6$  °C (tabela 8).

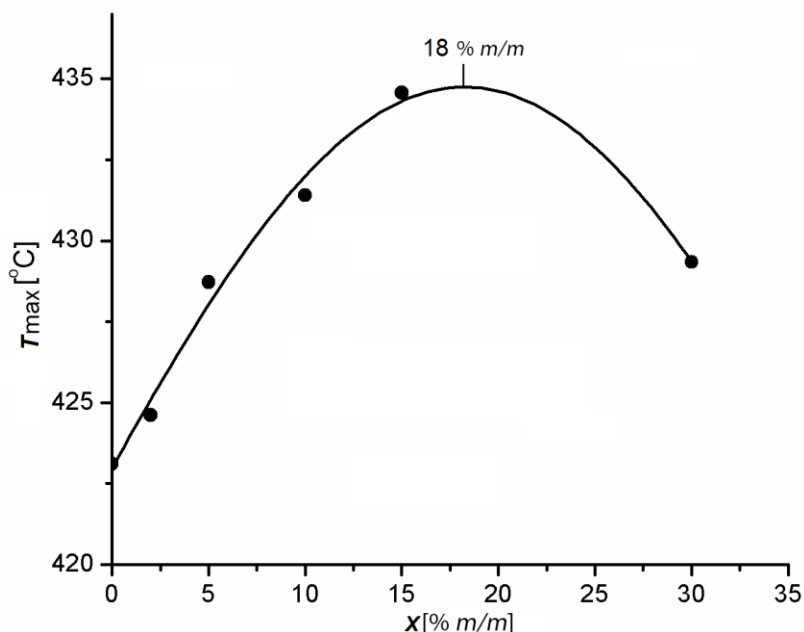
Tabela 8. Podaci dobijeni iz TG/DTG krivih za pripremljene polistirenske uzorke

Uzorak	Početna temperatura, $T_{poc}$ (°C)	Gubitak mase na $T_{poc}$ (%)	Temperatura maksimuma DTG pika, $T_{max}$ (°C)	Ostatak na 500 °C (%)
PS + 0 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	392,0	11,5	423,1	0,22
PS + 2 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	394,9	11,8	424,6	1,94
PS + 5 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	395,3	14,2	428,7	4,91
PS + 10 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	397,8	14,7	431,4	10,1
PS + 15 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	401,2	14,9	434,6	15,0
PS + 30 % <i>m/m</i> SiO <sub>2</sub>	396,3	11,9	429,3	29,5

Vrednost ostatka na 500 °C, određenog termogravimetrijom, potvrđuje udeo dodatih nanočestica silicijum(IV)oksida u polistirensku matricu. Ispitivanjem DTG krivih, utvrđeno je da je razgradnja polistirenskih materijala jednostepena bez obzira na činjenicu da je to složen proces. Razgradnja polistirena počinje cepanjem lanaca koje je praćenom depolimerizacijom i nastajanjem monomera, dimera i trimera stirena [139,140].

DSC krive pokazuju da je razgradnja svih uzoraka praćena endotermnim procesom u temperaturnom opsegu od 375 to 490 °C, verovatno kao posledica isparavanja proizvoda razgradnje.

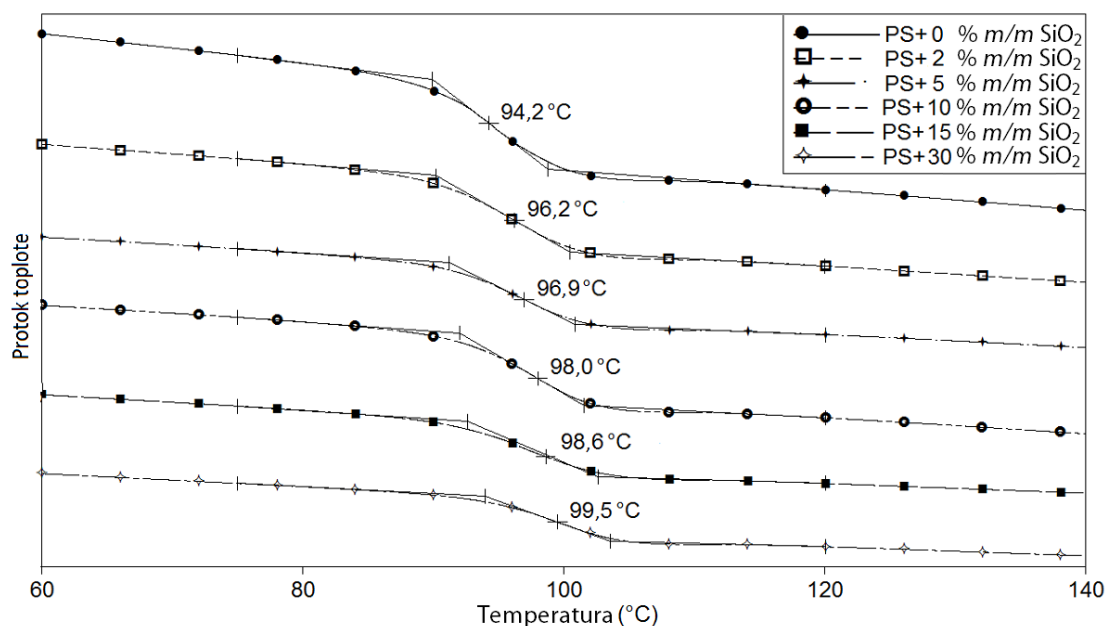
Nađeno je da najveću toplotnu postojanost poseduje polistiren sa 18 % *m/m* nanočestica silicijum(IV)oksida (slika 40). Zbog aglomeracije nanočestica u uzorcima polistirena iznad optimalnog udela punila, javlja se smanjenje toplotne postojanosti.



Slika 40. Temperature maksimalne brzine razgradnje u zavisnosti od udela silicijum(IV)oksida. Prikazan je udeo pri kome se postiže najviša temperatura razgradnje

#### 4.2.1.4. Uticaj dodatka čestica silicijum(IV)oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje polistirenskih nanokompozita

Ispitivanje prelaza u staklasto stanje nanokompozita može dati različite rezultate u zavisnosti od materijala kao i primenjene metode za dobijanje polimernih hibridnih materijala. Uticaj nanočestica je složen, jer vrednost  $T_g$  nanokompozita zavisi od raznih faktora kao što su stepen polimerizacije, hemijske strukture polimera, veličine čestica, udela čestica, uslova disperzije itd. [55]. U nekim istraživanjima,  $T_g$  polimernih nanokompozita raste sa dodatkom punila [141], a u nekim je uočeno opadanje  $T_g$  vrednosti [17,35,94,142]. DSC krive polistirena i polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita su prikazane na slici 41. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje su određene primenom metode srednje tačke.



Slika 41. DSC krive polistirena i polistirenskih nanokompozita sa različitim udelima čestica silicijum(IV)oksida

Sve DSC krive imaju sličan trend: sporo smanjenje protoka toplote praćenog strmijim padom koji je izazvan prelazom u staklasto stanje. Povećanjem udela silicijum(IV)oksida, temperatura prelaska u staklasto stanje raste od 94 °C (za čist polistiren) do 99 °C (za uzorak sa 30 %  $m/m$

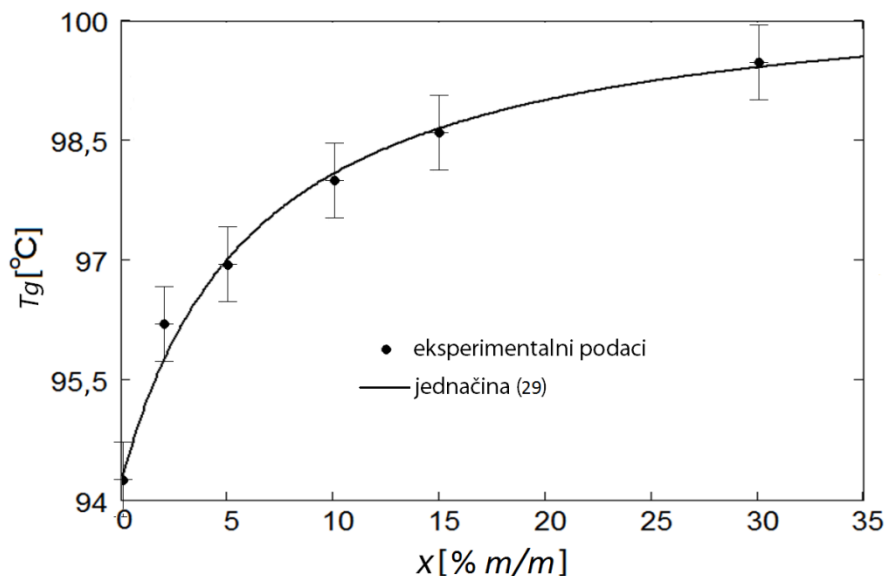
nanočestica). Ipak, veličina i širina prelaza ostaje konstantna bez obzira na sadržaj punila u polistirenskoj matrici. Pozitivni pomeraj vrednosti  $T_g$  određen DSC metodom, može se povezati sa postojanjem međudejstva između polimera i nanočestica.

Radi nalaženja veze između  $T_g$  vrednosti polistirenskih materijala i udela silicijum(IV)oksida, predložena je jednačina (29):

$$T_g(x) = T_{g0} + \frac{x}{1 + kx} \quad (29)$$

gde je  $T_g$  temperatura prelaska u staklasto stanje nanokompozita,  $T_{g0}$  je temperatura prelaska u staklasto stanje čistog polistirena i  $x$  je udeo silicijum(IV)oksida (%  $m/m$ ). Konstanta  $k$  zavisi od vrste punila i njena vrednost je dobijena metodom najmanjih kvadrata ( $k = 0,16$  za  $x$  izraženo u %  $m/m$ ).

Trend promene temperature prelaska u staklasto stanje polistirena ne zavisi značajno od prisustva velikih aglomerata koji su karakteristični za uzorke koji sadrže veliki udeo punila, (slika 42) što se i slaže sa predloženom jednačinom (29).

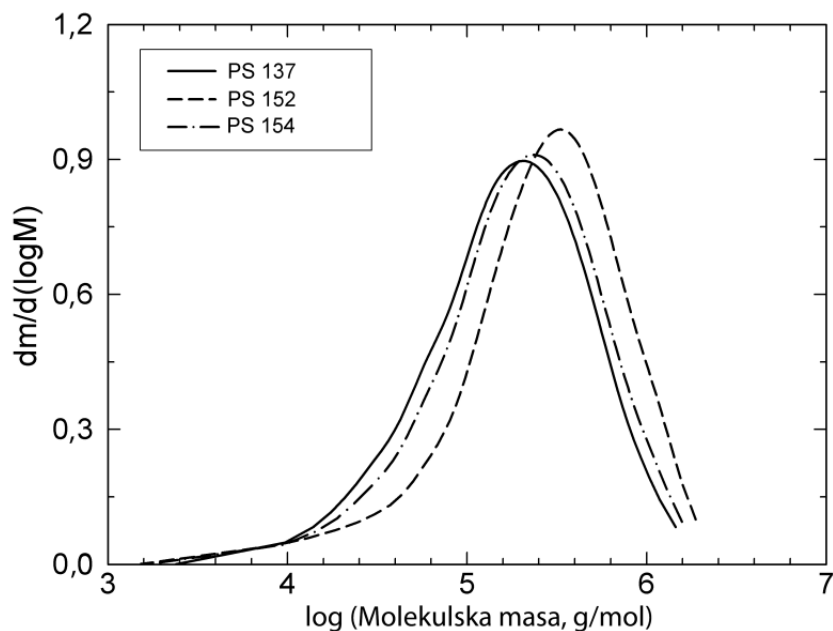


Slika 42. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje polistirena od udela silicijum(IV)oksida. Vertikalne linije predstavljaju standardne devijacije merenja (+/- 0,5 °C)

Predložena jednačina opisuje dobro eksperimentalne podatke, sa koeficijentom determinacije od 0,99 i sumom kvadrata odstupanja od 0,073. Na slici 42 može se videti da brzina promene temperature prelaska u staklasto stanje polistirena opada sa porastom udela čestica silicijum(IV)oksida.

#### 4.2.2. Reološka svojstva polistiren/ugljeničnih nanokompozita dobijenih metodom brzog taloženja

Prilikom taloženja polimera iz rastvora dolazi do promene u raspodeli molekulskih masa. Promena je prouzrokovana time što se udeo polimera sa niskom molekulskom masom nije istaložio iz rastvora. Posledica toga je porast viskoznosti polimerne matrice. U cilju poređenja i pravilnog tumačenja uticaja ugljeničnih čestica na viskoznost polimera, čist uzorak polistirena je pripremljen na isti način kako i kompoziti. Raspodela molekulskih masa istaloženih polimernih matrica je određena pomoću gel propustljive hromatografije. Rezultati dobijeni pomoću hromatografije su prikazani na slici 43 i tabeli 9.



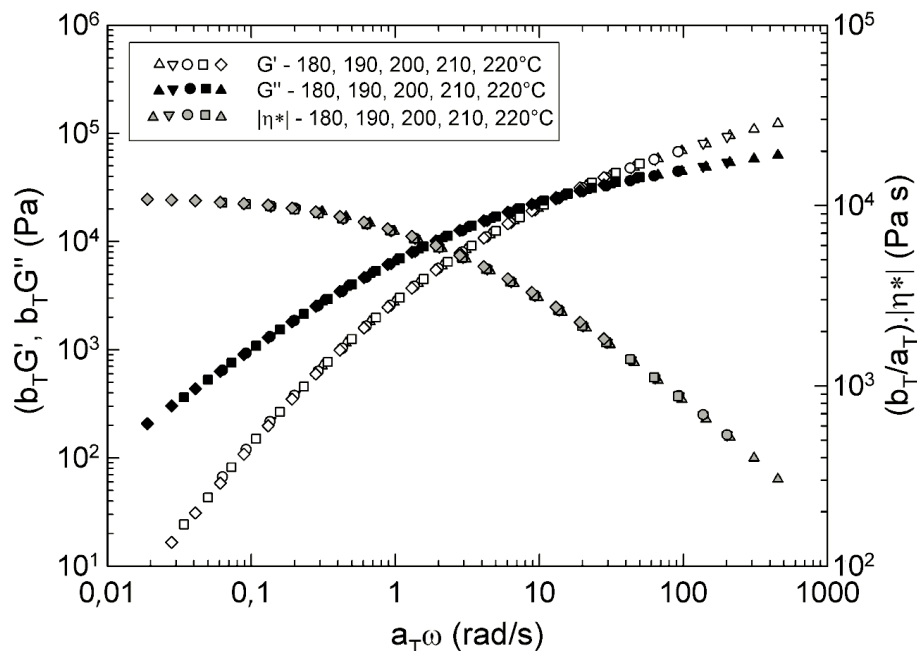
Slika 43. Raspodela molekulskih masa korišćenih polistirenskih matrica

Tabela 9. Srednje molekulske mase, indeksi polidisperznosti i udeli polimernih lanaca manjih od kritične vrednosti molekulske mase potrebne za prepletanje korišćenih polistirenskih matrica

Polistirenska matrica	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	Indeks polidisperznosti (-)	Udeo polimera ispod $M_c^*$ (% m/m)
PS 137	273 800	86 100	3,18	8,5
PS 152	409 200	108 300	3,78	5,7
PS 154	312 700	94 900	3,29	7

\* $M_c=35000$  g/mol

Fuleren  $C_{60}$  i čađ su korišćeni u cilju ispitivanja uticaja veličine čestica na reološka svojstva polidisperznih polistirenskih kompozita. Dobijene zavisnosti kompleksne viskoznosti od frekvencije merenja u temperaturnom opsegu od 180 °C do 220 °C su pomerene na temperaturu od 200 °C korišćenjem principa superpozicije vreme-temperatura [143]. Dobijene objedinjene krive za dinamičke module i kompleksnu viskoznost uzorka PS 137 su prikazane na slici 44. Do preseka modula elastičnosti ( $G'$ ) i modula gubitaka ( $G''$ ) je došlo pri ugaonoj brzini od 20 rad/s, dok je ta vrednost za uzorke PS 154 i PS 152 iznosila 10 i 3 rad/s, redom. Dodavanje ugljeničnih čestica u polimernu matricu nije uticalo na pomeranje preseka modula.



Slika 44. Objedinjene krive modula elastičnosti, modula gubitaka i kompleksne viskoznosti korišćenjem principa superpozicije za uzorak čistog polistirena PS 137

Pomeranje kriva modula i viskoznosti pomoću superpozicije vreme-temperatura je bilo uspešna za sve uzorke. Horizontalni ( $a_T$ ) i vretikalni ( $b_T$ ) faktori pomeraja su izračunati nezavisno, a njihova zavisnost od recipročne vrednosti temperature je prikazana na slici 45. Horizontalni faktor pomeraja je bio sličan za sve uzorke i pratio je zavisnost sličnu Arrhenius-ovoj jednačini [143]:

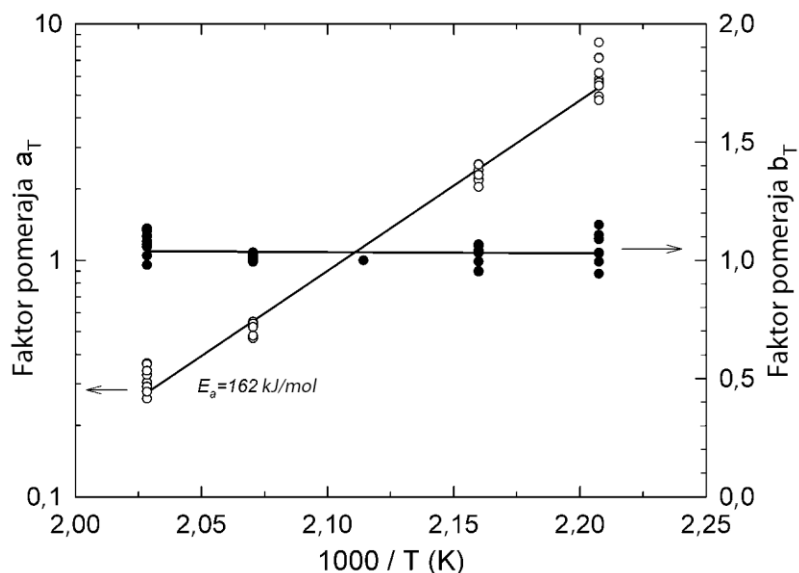
$$a_T = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (30)$$

gde je  $E_a$  energija aktivacije tečenja,  $R$  univerzalna gasna konstanta, a  $T_0$  je referentna temperatura. Izračunata energija aktivacije tečenja ima vrednost od 162 kJ/mol. Vertikalni faktor pomeraja ima vrednost između 0,94 i 1,15, što je u saglasnosti sa teorijski predviđenim vrednostima pomoću jednačine (31) [143]:



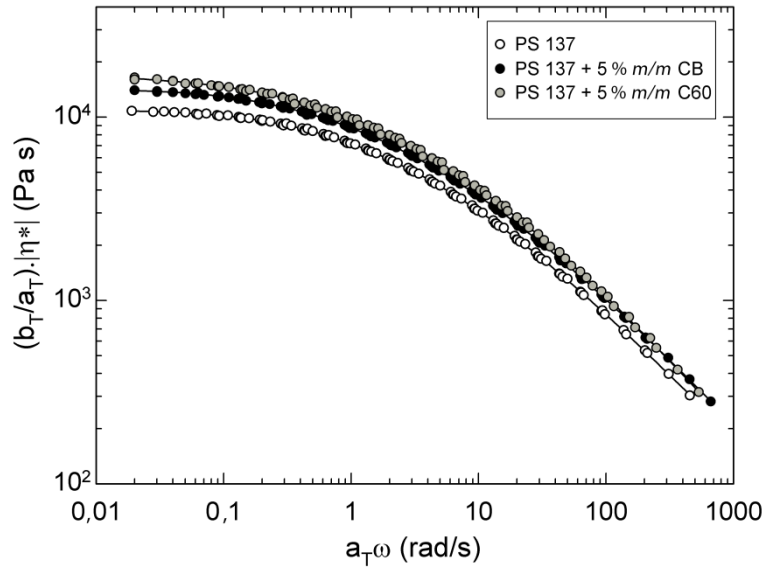
$$b_T = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (31)$$

gde su  $\rho$  i  $\rho_0$  gustine polistirena na temperaturi  $T$  i referentnoj temperaturi  $T_0$ . Dobijene vrednosti za  $b_T$  na temperaturama 180 °C i 220 °C iznose 1,031 i 0,972, redom.

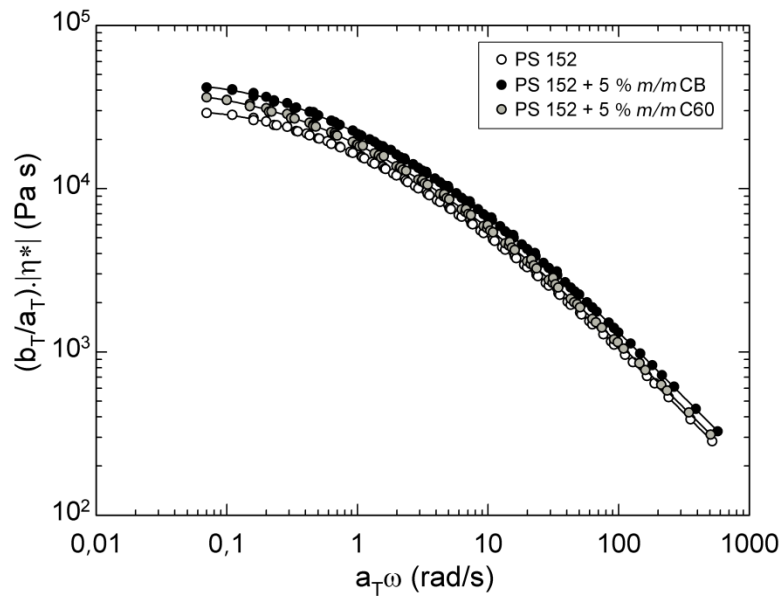


Slika 45. Horizontalni ( $a_T$ ) i vretikalni ( $b_T$ ) faktori pomeraja u zavisnosti od recipročne vrednosti temperature

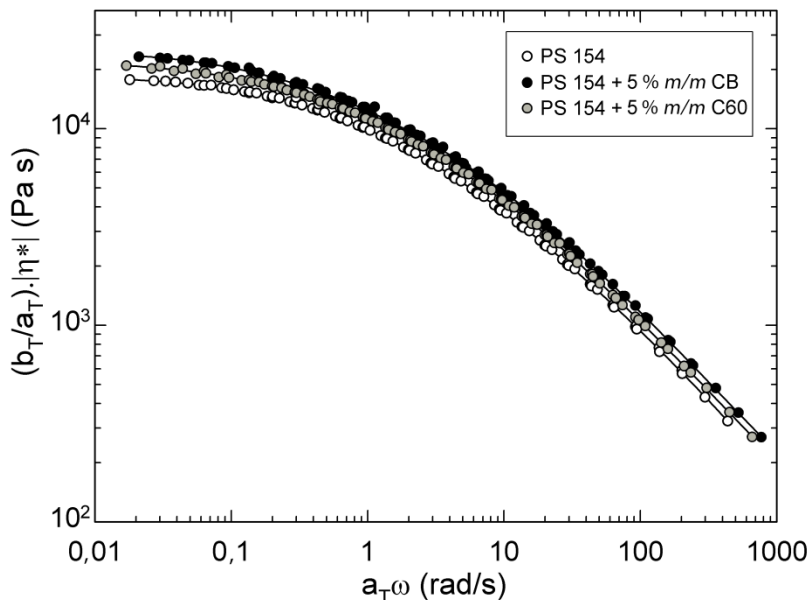
Poređenje kompleksne viskoznosti čistog polistirena i njegovih kompozita je prikazano na slikama 46-48. Uticaj čestica punila na viskoznost dobijenih nanokompozita zavisi od dimenzija čestica i od raspodele molekulskih masa polistirenske matrice. Kod uzorka PS 137, obe vrste nanočestica su dovele do porasti viskoznosti. Šta više, pri niskim vrednostima frekvencije, čestice fulerena su dovele do većih vrednosti viskoznosti od uzoraka polimer/čađ kompozita. Važno je napomenuti da je prisustvo čestica fulerena i čađi u polistirenskoj matrici prouzrokovalo mnogo veći porast viskoznosti nego što to predviđa Einstein-ova jednačina i njene modifikacije [144]. Sa druge strane, nanokompoziti fulerena i polistirena PS 152 i PS 154 su pri svim frekvencijama imali manju viskoznost od uzoraka sa čađi i vrednost viskoznosti je bila bliska onima za čist polistiren, naročito pri višim frekvencijama.



Slika 46. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 137 i njegove kompozite sa 5 % m/m čađi (CB) i 5 % m/m fulerena (C60)

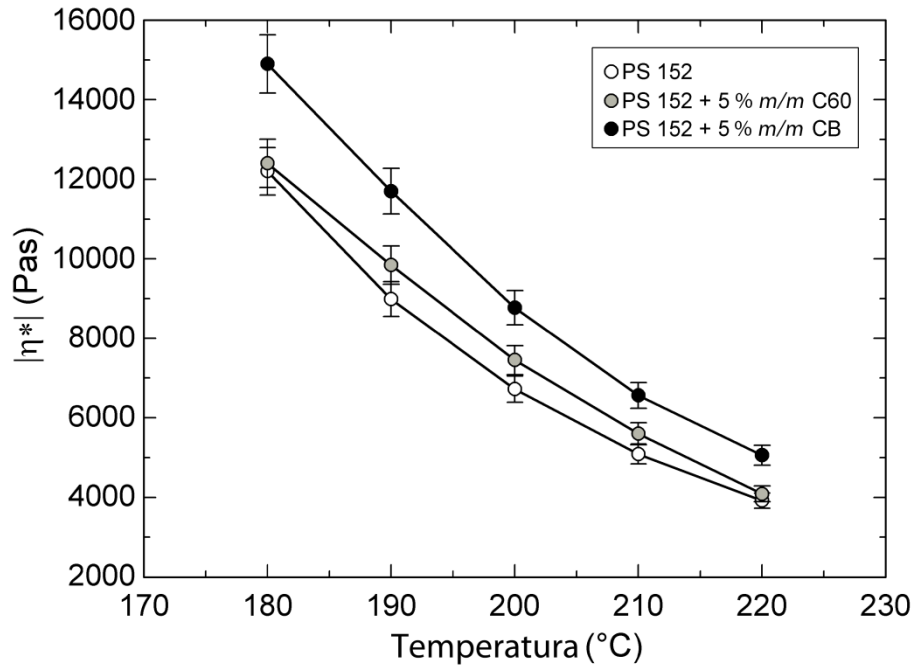


Slika 47. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 % m/m čađi (CB) i 5 % m/m fulerena (C60)

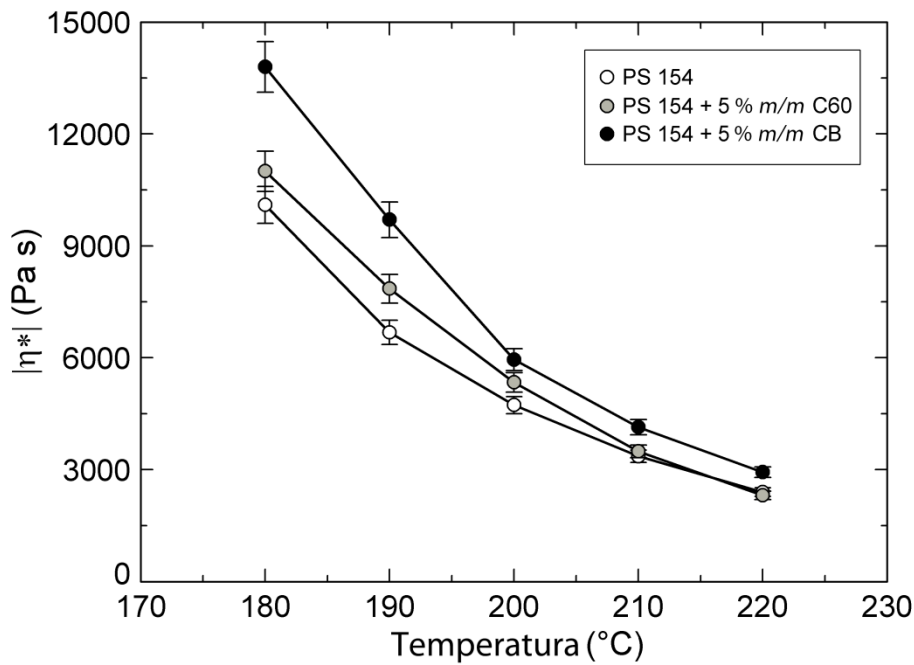


Slika 48. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 154 i njegove kompozite sa 5 %  $m/m$  čađi (CB) i 5 %  $m/m$  fulerena (C60)

Na slikama 49 i 50 su prikazane zavisnosti kompleksne viskoznosti čistog polistirena i ugljeničnih nanokompozita od temperature pri ugaonoj brzini od 6,28 rad/s (blizu preseka modula elastičnosti i modula gubitaka). Pri svakoj ispitivanoj temperaturi, za uzorak PS 152 ne postoji statistička razlika u viskoznosti čistog polimera i uzorka sa fulernom. Za slučaj polistirena PS 154, viskoznosti čistog polimera i nanokompozita sa fulerenom su bile slične samo pri visokim frekvencijama. U oba slučaja (PS 152 i PS 154), čađ je dovela do statistički značajnog porasta viskoznosti u odnosu na čist polimer i ta vrednost je uvek bila veća od viskoznosti nanokompozita sa fulerenom.



Slika 49. Zavisnost kompleksne viskoznosti od temperature za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 % *m/m* čađi (CB) i 5 % *m/m* fullerena (C60) pri frekvenciji od 1 Hz



Slika 50. Zavisnost kompleksne viskoznosti od temperature za čist polistiren PS 154 i njegove kompozite sa 5 % *m/m* čađi (CB) i 5 % *m/m* fullerena (C60) pri frekvenciji od 1 Hz

Da bismo razmotrili uticaj fulerena i čađi na reološka svojstva polistirena, moramo obratiti pažnju na uslove potrebne za smanjenje viskoznosti koji su objavljeni od strane Tuteje i sar. [2,64]. Kao prvi uslov navodi se da molekulska masa polimera mora biti veća od kritične pri kojoj se postiže prepletanje lanaca. Ovaj uslov je ispunjen u svim slučajevima, jer je kritična molekulska masa polistirena pri kojoj se postiže prepletanje lanaca 35000 g/mol [145]. Kao drugi uslov navodi se da polurastojanje između čestica mora biti manje od poluprečnika žiracije polimernih lanaca, što je slučaj samo kod polistirenskih kompozita sa fulerenom. Polurastojanje između čestica ( $h$ ) se može izračunati pomoću jednačine (32):

$$\frac{h}{d_p / 2} = \left( \frac{y_m}{y_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \quad (32)$$

gde je  $h$  polurastojanje između čestica,  $y_m$  maksimalni zapreminski udeo nasumično pakovanih sfernih čestica ( $\sim 0,638$ ),  $y_p$  zapreminski udeo čestica, a  $d_p$  predstavlja prečnik čestice. Maseni udeo ugljeničnih čestica je iznosio 5 %  $m/m$  što je približno 1 %  $v/v$ , tako da je polurastojanje između čestica fulerena iznosilo 1,6 nm, a za čađ čak 750 nm. Poluprečnik žiracije korišćenih polistirena, izračunat pomoću jednačine (33) [64], je između 8 i 9 nm.

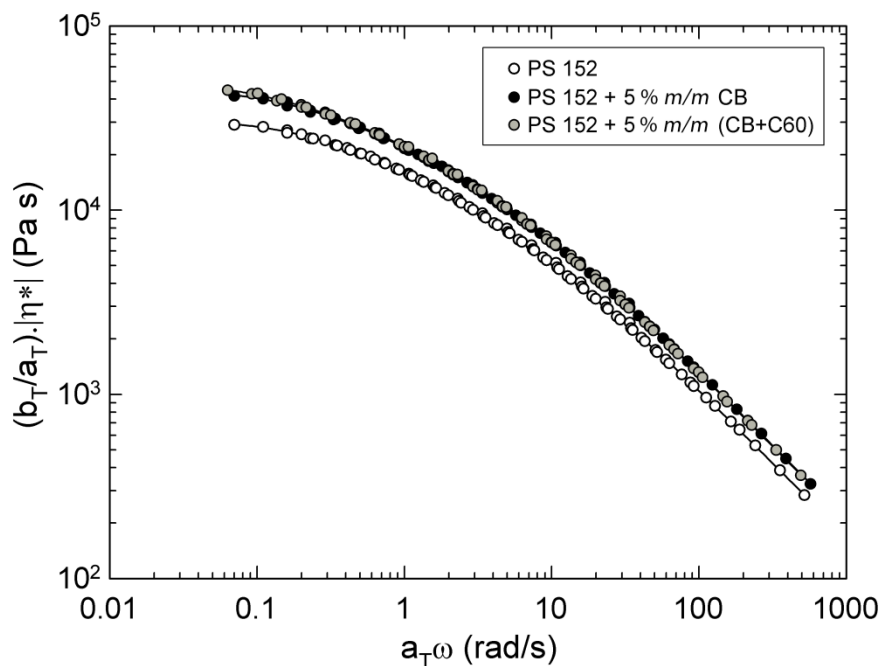
$$R_g (nm) = 0.87 \left[ M (kg \cdot mol^{-1}) \right]^{0.5} \quad (33)$$

$R_g$  - poluprečnik žiracije,  $M$  - molekulska masa.

Izračunate vrednosti za  $h$  i  $R_g$  pokazuju da fuleren može smanjiti viskoznost polistirena tako što će se ponašati kao rastvarač koji dovodi do smanjenja gustine preplitanja polimernih lanaca [146]. Međutim, nije zabeležen značajan pad viskoznosti, i u najboljem slučaju je dostignuta viskoznost čistog polistirena. Treba napomenuti da je uočeno sniženje viskoznosti rastopa nanokompozita, od 50 do 80 % u odnosu na čist polimer, postignuto samo u slučaju kada je polimerna matrica imala veoma usku raspodelu molekulskih masa (indeksa polidisperznosti od oko 1,2) [2,64,65]. Industrijski polistiren ima široku raspodelu molekulskih masa i sadrži određeni udeo polimernih lanaca ispod kritične vrednosti  $M_c$  (tabela 9). Kratki lanci

makromolekula dovode do smanjenja prepletanja i na taj način umanjuju uticaj nanočestica. Verovatno je ovo razlog malog smanjenja viskoznosti u slučaju polimera PS 152 i 154. Takođe, to objašnjava i zašto kod polistirena PS 137, sa najvećim udelom polimernih lanaca male molekulske mase, nije zabeleženo smanjenje viskoznosti. Zanimljivo je uočiti relativno jaku zavisnost smanjenja viskoznosti kompozita od udela polimernih lanaca niske molekulske mase. Naime, viskoznost nanokompozita sa fullerenom je značajno smanjena kada se udeo polimera koji ima molekulska masu manju od kritične vrednosti smanjio sa 8,5 %  $m/m$  za PS 152 na 7 %  $m/m$  za PS 154 odnosno na 5,7 %  $m/m$  za PS 137.

U cilju ispitivanja mogućnost smanjenja viskoznosti mikrokompozita dodatkom nanočestica pripremljen je uzorak polistirena PS 152 sa dodatkom 5 %  $m/m$  smeše ugljeničnih čestica čađi i fulerena u masenom odnosu 2:1. Sa slike 51 se može uočiti da ne postoji značajna razlika između viskoznosti mikrokompozita i nano/mikrokompozita, što znači da nanočestice fulerena nisu delovale kao rastvarač ili da je to dejstvo veoma slabo i samim time prikriveno drugim uticajima.

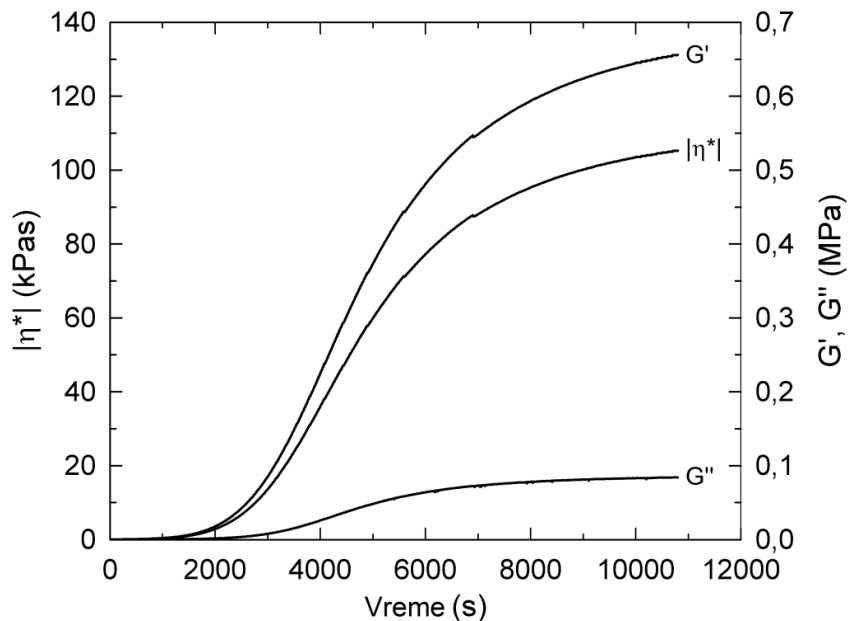


Slika 51. Zavisnost kompleksne viskoznosti od ugaone brzine za čist polistiren PS 152 i njegove kompozite sa 5 %  $m/m$  čađi (CB) i 5 %  $m/m$  smeše čađi i fulerena u masenom odnosu 2:1 (CB+C60)

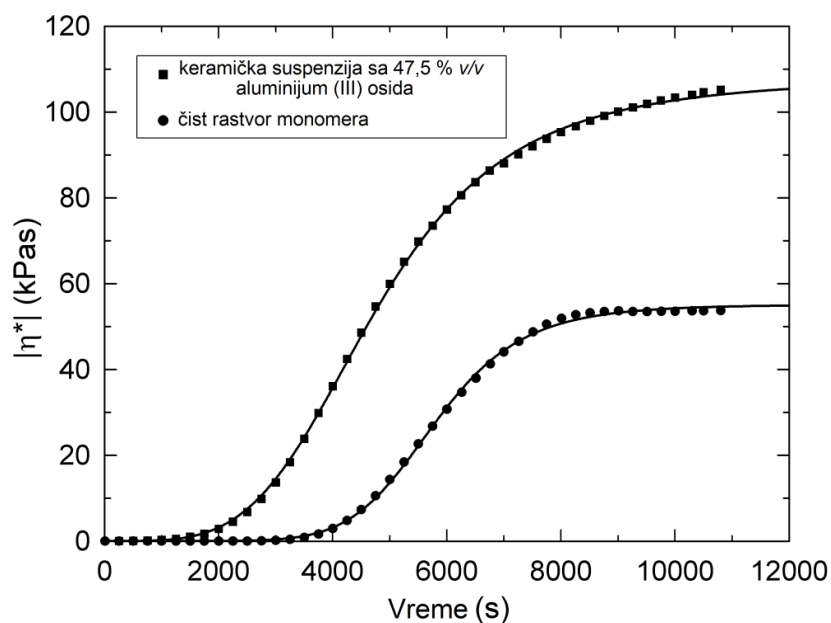
### 4.3. ISPITIVANJE ŽELIRANJA SUSPENZIJE ALUMINIJUM(III)OKSIDA U RASTVORU MONOMERA PRIMENOM DINAMIČKE REOLOGIJE

#### 4.3.1.1. Uticaj inicijatora i ubrzivača

Na slici 52 je prikazana zavisnost modula elastičnosti i modula gubitaka od vremena tokom želiranja keramičke suspenzije. Modul elastičnosti je uvek bio veći od modula gubitaka za skoro jedan red veličina. Dakle, viskoznost je prvenstveno bila određena elastičnim odzivom materijala tj. ona je pratila trend promene modula elastičnosti sa vremenom. Na slici 53 je prikazana zavisnost kompleksne viskoznosti tokom želiranja čistog rastvora monomera i keramičke suspenzije sa 47,5 % v/v aluminijum(III)oksida. Podaci su fitovani Hill-ovom jednačinom, koja takođe predstavljena na slici. Model je veoma dobro opisao eksperimentalne podatke i koeficijent determinacije ( $R^2$ ) je uvek bio viši 0,99. Nažalost, u nekim slučajevima ravnotežni plato viskoznosti nije postignut, ovo je uglavnom bio slučaj kod suspenzija sa malim sadržajem inicijatora. Predviđane platoa i krajnje viskoznosti je dovelo do blagog rasipanja rezultata.



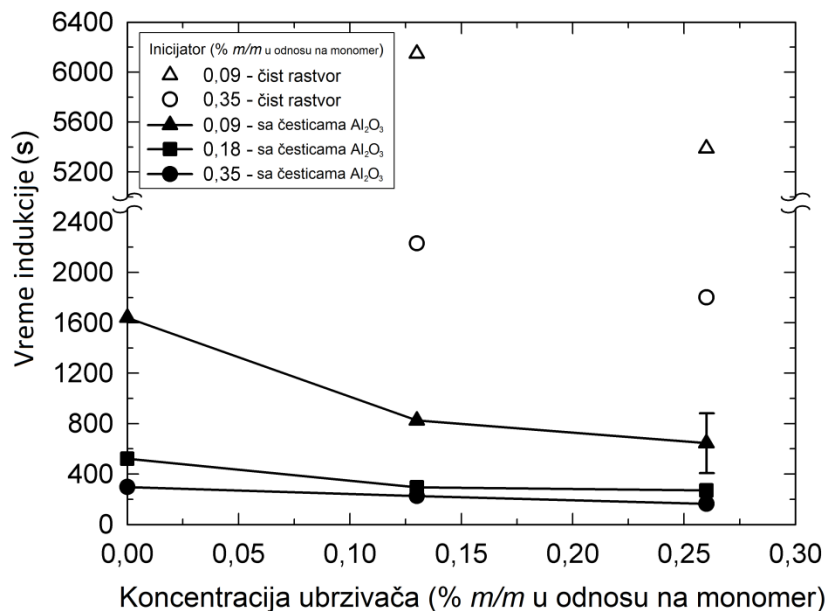
Slika 52. Zavisnost kompleksne viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od vremena polimerizacije (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora, 0,35 % m/m ubrzivača)



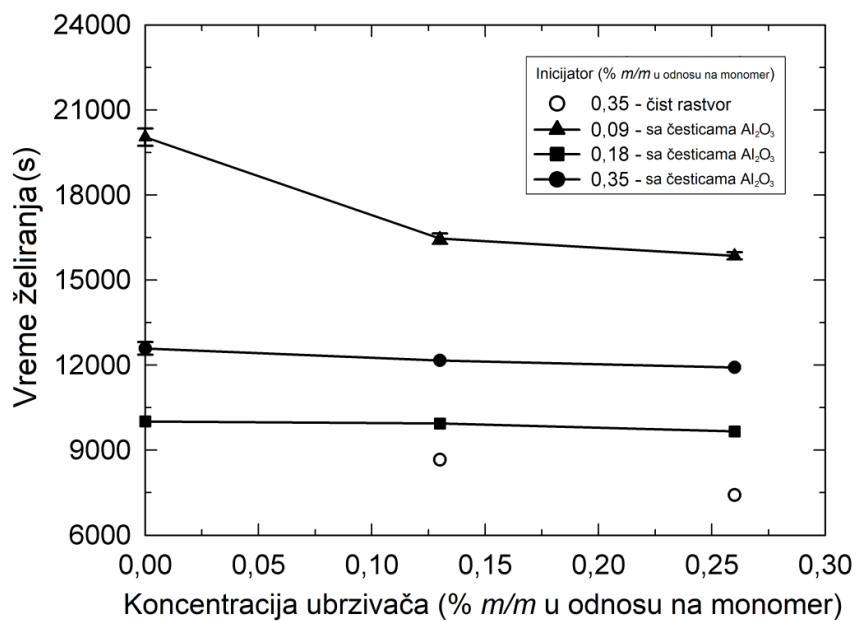
Slika 53. Zavisnost kompleksne viskoznosti od vremena polimerizacije za čist rastvor monomera i keramičku suspenziju (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos monomera 4:1, 0,35 % m/m inicijatora i 0,13 % m/m ubrzivača). Pune linije pokazuju fitovane krive pomoću Hill-ovog modela



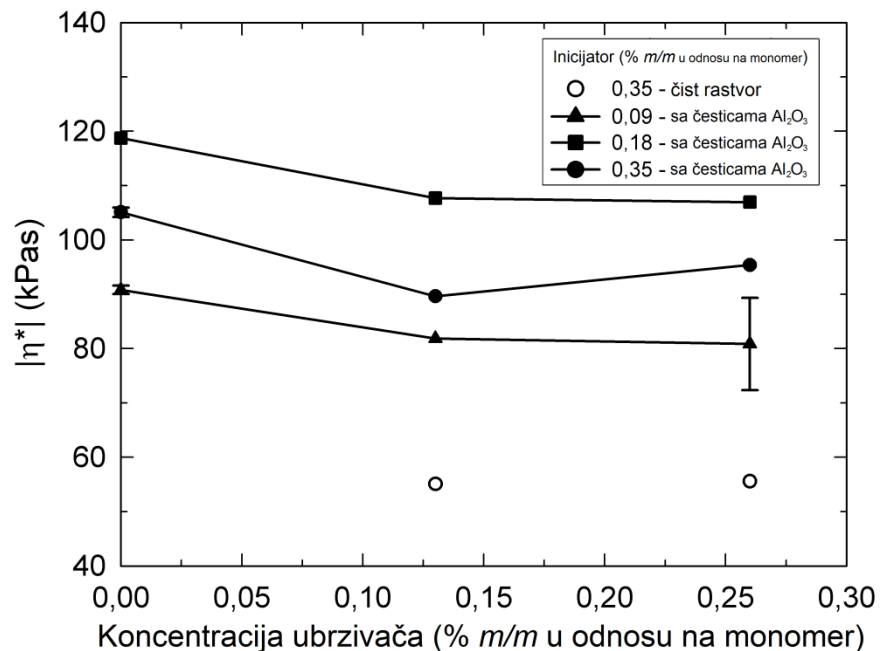
Parametri dobijeni fitovanjem (vreme indukcije, vreme želiranja i krajnja viskoznost) su korišćeni u cilju određivanja uticaja inicijatora i ubrzivača na kinetiku polimerizacije i krajnja svojstva gela čistih rastvora monomera (odnos monomera 4:1) i keramičkih suspenzija sa 47,5 % v/v. Na slikama 54-56 je prikazana zavisnost navedenih parametara od koncentracija inicijatora i ubrzivača na temperaturi od 25 °C. Vreme indukcije opada sa povećanjem koncentracije inicijatora i nekoliko puta je kraće za keramičke suspenzije nego za čiste rastvore monomera (slika 54). Šta više, za razliku od čistog rastvora monomera, želiranje keramičke suspenzije je bilo moguće bez upotrebe ubrzivača. Količina ubrzivača je imala veoma mali uticaj na vreme indukcije prilikom želiranja keramičkih suspenzija. Izraženiji uticaj je jedino zabeležen pri malim koncentracijama inicijatora. U većem višku TEMED-a u odnosu na APS (molski odnos 2,8 do 5,7) brzina nastajanja slobodnih radikala se može povećati, jer tada dolazi do učešća i amino slobodnih radikala [111,112]. Ovi rezultati ukazuju na snažan katalitički uticaj čestica aluminijum(III)oksida na nastajanje slobodnih radikala, što će se kasnije detaljno razmatrati. Ukupno vreme želiranja keramičkih suspenzija prati trend promene vremena indukcije (slika 55). Vreme želiranja čistog rastvora monomera u prisustvu 0,35 % *m/m* inicijatora je manje u odnosu na vreme želiranja keramičke suspenzije u rasponu koncentracija ubrzivača od 0,13 do 0,26 % *m/m*. Međutim, vreme želiranja čistog rastvora monomera u prisustvu 0,09 % *m/m* inicijatora je trajalo preko 5 časova i nije prikazano na slici. Veoma je važno naglasiti da je želiranje čistog rastvora monomera na 25 °C bilo moguće samo u prisustvu ubrzivača. Krajnja vrednost viskoznosti keramičkih gelova pre svega zavisi od koncentracije inicijatora (slika 56) i ona se povećava sa porastom koncentracije inicijatora. Veća koncentracija inicijatora je obezbedila veću količinu slobodnih radikala i samim tim više centara umrežavanja, što je dovelo do nastajanja gušće strukture gela [120,122]. Uticaj ubrzivača na krajnju viskoznost gela je zanemarljiv. Veća viskoznost je postignuta bez upotrebe ubrzivača, ali se mora napomenuti da razlike padaju u opseg eksperimentalne greške.



Slika 54. Vreme indukcije za čiste rastvore monomera i keramičke suspenzije sa 47,5 % v/v aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1



Slika 55. Vreme želiranja čistih rastvora monomera i keramičkih suspenzija sa 47,5 % v/v aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1



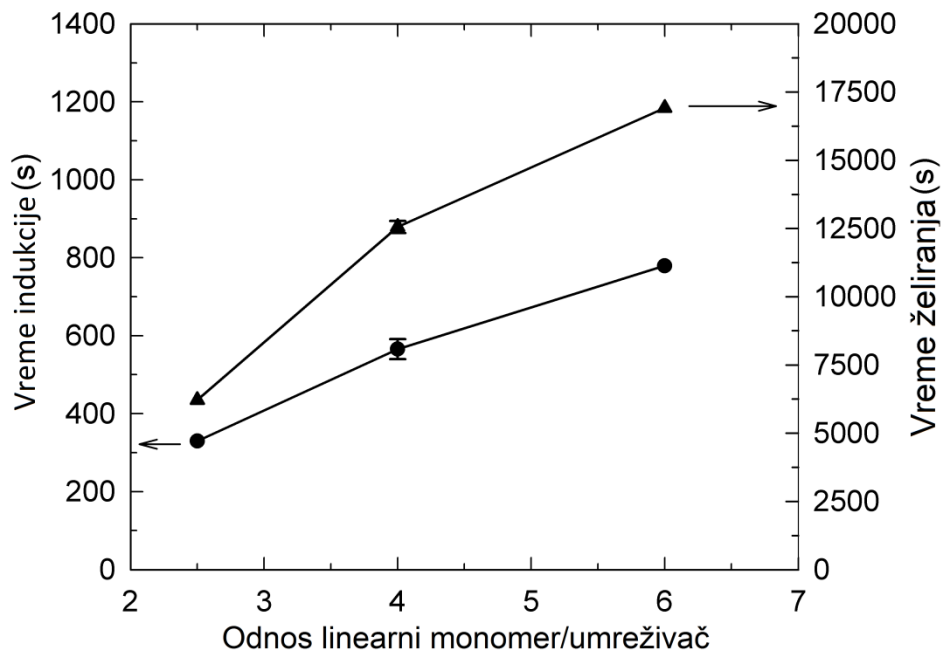
Slika 56. Krajnja kompleksna viskoznost čistih rastvora monomera i keramičkih suspenzija sa 47,5 % v/v aluminijum(III)oksida u zavisnosti od koncentracije inicijatora i ubrzivača za odnos monomera 4:1

Iz navedenih rezultata se može zaključiti da je, zbog veoma jakog katalitičkog uticaja čestica punila na nastajanje slobodnih radikala, uticaj ubrzivača zanemarljiv u slučajevima koncentrovanih suspenzija aluminijum(III)oksida (osim u slučaju najmanje koncentracije inicijatora). Postoje dve reakcije koje se dopunjuju i dovode do nastajanja slobodnih radikala: jedna je raspadanje APS-a u prisustvu TEMED-a, a druga je raspadanje APS-a katalisano česticama aluminijum(III)oksida. Aktivnija površina aluminijum(III)oksida je preovladala u reakciji razgradnje inicijatora i u potpunosti prekrila uticaj TEMED-a na polimerizaciju. Sa tačke gledišta dobijanja keramičkih proizvoda, ovo znači da se ubrzivač može u potpunosti izostaviti čak i pri sobnim temperaturama, što u mnogome olakšava proces.

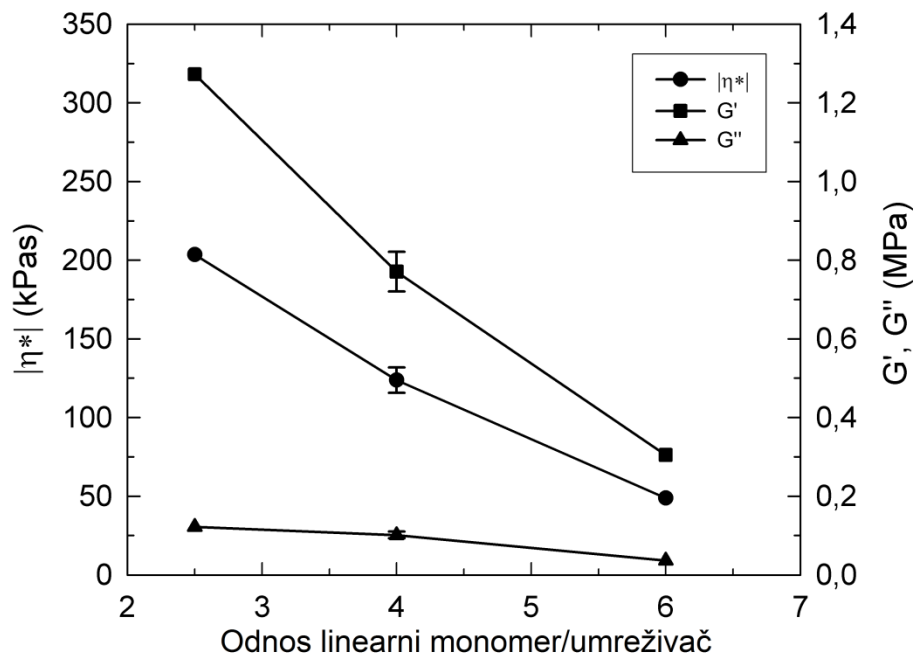
Sistem inicijatora na osnovu 0,18 % m/m APS i bez prisustva TEMED-a je izabran za dalje ogledе. Dakle, dalji eksperimenti će biti vođeni u cilju ispitivanja uticaja odnosa monomera, temperature i količine aluminijum(III)oksida na polimerizaciju u prisustvu APS-a kao inicijatora.

#### 4.3.1.2. Uticaj odnosa komonomera na želiranje

Na slikama 57 i 58 su prikazane zavisnosti reoloških svojstava keramičkih suspenzija (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida sa 0,18 % m/m inicijatora) od odnosa linearnog monomera i umreživača. Odnos monomera je imao snažan uticaj na sve ispitivane parametre. Vreme indukcije želiranja se povećava skoro linearno sa porastom odnosa linearni monomer/umreživač (slika 57). Sa druge strane, krajnja viskoznost se povećava sa smanjenjem odnosa komonomera. Sa slike 58 se uočava da je do promene viskoznosti došlo zbog promene modula elastičnosti. Za razliku od modula elastičnosti, modul gubitaka se ne menja znatno sa porastom odnosa monomera. Promena odnosa monomera predstavlja jedan od načina za kontrolisanje elastičnosti keramičkog gela. Porast čvrstoće keramičkih gelova je posledica veće gustine umreženja. Nažalost, smanjenje odnosa monomera ispod određene vrednosti ima za posledicu neujednačenu strukturu gela sa velikim neelastičnim česticama mikrogela koji potiču od monomera umreživača. Takvi gelovi imaju malu jačinu pri kidanju zbog visoke krtosti [147]. Prethodna istraživanja su pokazala da MAM/MBAM sistemi sa odnosom komonomera od 4:1 mogu biti uspešno iskorišćeni za dobijanje velikih i složenih keramičkih proizvoda [148]. Čak i keramički gelovi sa manjim odnosom komonomera mogu biti iskorišćeni, ali se njihova primenljivost mora proceniti za svaki keramički proizvod pojedinačno. Smanjenje vremena indukcije je još jedno od ograničenja primene malog odnosa komonomera, što potvrđuje veću reaktivnost monomera umreživača [114].



Slika 57. Zavisnost vremena indukcije i vremena želiranja od odnosa komonomera (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, 0,18 % m/m inicijatora)



Slika 58. Zavisnost viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od odnosa komonomera (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, 0,18 % m/m inicijatora)

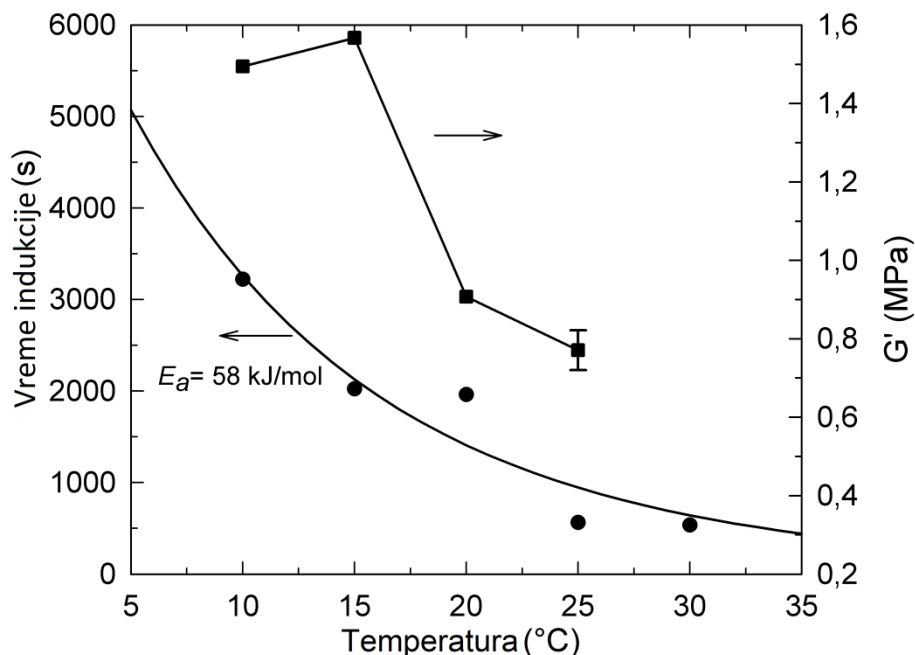
#### 4.3.1.3. Uticaj temperature na želiranje

Na slici 59 je prikazana zavisnost vremena indukcije od temperature prilikom želiranja keramičke suspenzije (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos komonomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora). Vrednosti vremena indukcije ( $t_i$ ) su fitovane pomoću modifikovane Arrhenius-ove jednačine:

$$t_i = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (34)$$

Vreme indukcije je određeno preko promene viskoziteta keramičke suspenzije. Već je napomenuto da veća reaktivnost monomera umreživača u odnosu na linearni monomer akrilamida dovodi do pojave čestica mikrogela u suspenziji na početku polimerizacije. Ukoliko ne dođe do povezivanja ovih čestica, suspenzija neće pokazati primetan porast viskoznosti. Što znači da vreme indukcije ne opisuje samo nastajanje slobodnih radikala već i reakcije pre tačke gela i izračunata vrednost energije aktivacije od 58 kJ/mol se odnosi na sve navedene procese. Nađeno je da vrednost energije aktivacije od 68 kJ/mol, izračunata na sličan način (ali na višim temperaturama), za čist rastvor monomera ne zavisi znatno od koncentracije i odnosa komonomera [122]. Manje vrednosti energije aktivacije izračunate za suspenzije aluminijum(III)oksida potvrđuju katalitički uticaj čestica nanopunila. Ukupno vreme želiranja suspenzije se menjalo srazmerno vremenu indukcije.

Krajnja viskoznost je rasla sa opadanjem temperature i dostigla je maksimum od  $2,5 \times 10^5$  Pas na 15 °C, što odgovara modulu elastičnosti od 1,6 MPa (slika 59). Temperatura polimerizacije nije uticala samo na brzinu raspada molekula APS-a već i na reaktivnost monomera, što je dovelo do promene strukture gela. Nađeno je da, prilikom kopolimerizacije u toku nastajanja gela, postoji temperatura pri kojoj se javlja maksimalna elastičnost [114]. Za odnos komonomera 4:1 ova temperatura se nalazi nešto ispod sobne. Iako je polimerizacija na sobnoj temperaturi poželjna, ukoliko je potrebno, snižavanjem temperature se može postići veća čvrstoća gela.



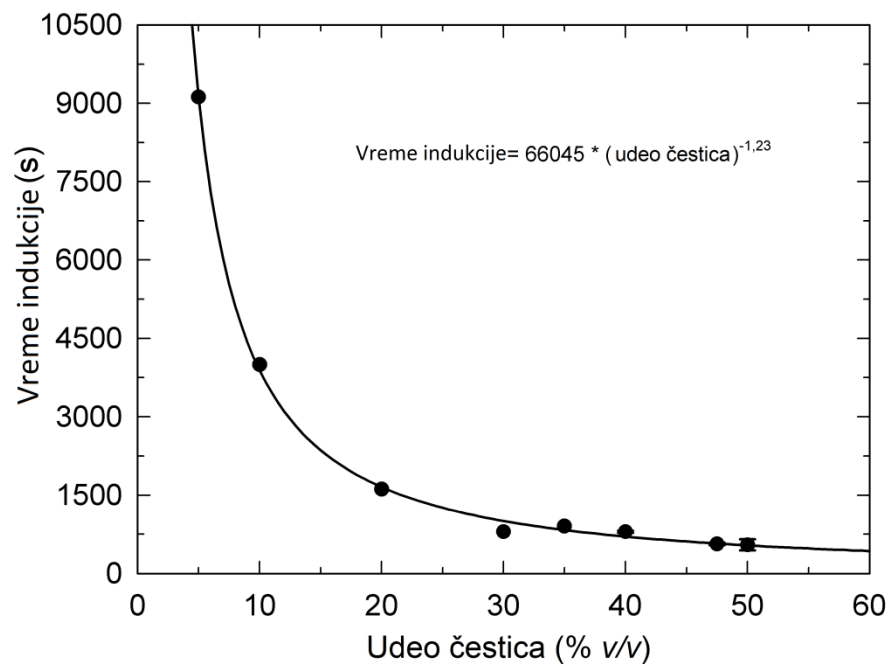
Slika 59. Zavisnost vremena indukcije i modula elastičnosti od temperature (47,5 % v/v aluminijum(III)oksida, odnos komonomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora)

#### 4.3.1.4. Uticaj čestica aluminijum(III)oksida na želiranje

##### **Katalitički uticaj**

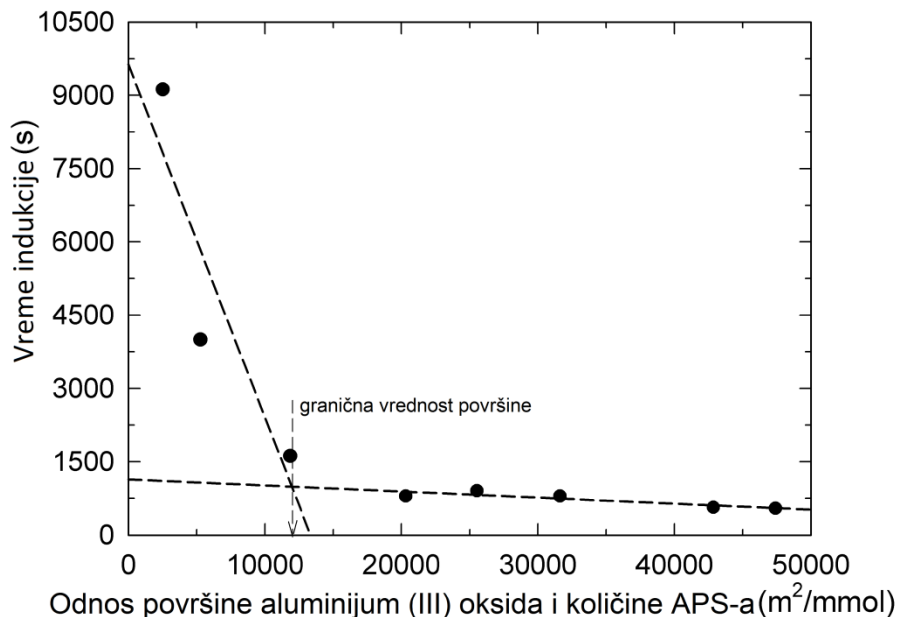
Keramičke suspenzije sa različitim sadržajem aluminijum(III)oksida su pripremljene u cilju detaljnijeg ispitivanja katalitičkog uticaja čestica na nastajanje slobodnih radikala. Keramičke suspenzije su pripremane sa odnosom komonomera 4:1 i želirane uz pomoć 0,18 % m/m inicijatora. Vreme indukcije opada sa povećanjem udela aluminijum(III)oksida prateći stepenu funkciju sa eksponentom od -1,23 (slika 60). Obzirom da smo pretpostavili da površina čestica utiče na raspad inicijatora, možemo preračunati vrednosti sa slike 60 i dobiti zavisnost vremena indukcije od odnosa površina aluminijum(III)oksid/količina APS-a (slika 61). Dobijena kriva se može grubo podeliti u dve oblasti i aproksimirati linijama. U prvom delu vreme indukcije naglo opada da bi u drugom postalo skoro konstantno. Presek linija predstavlja najmanju površinu aluminijum(III)oksida ( $\sim 12000 \text{ m}^2/\text{mmol}$ ) pri kojoj se postiže maksimalna brzina raspada inicijatora. Ova granična vrednost površine odgovara punjenju od 20 % v/v u slučaju aluminijum(III)oksida TM-DAR i ona se pomera ka višim vrednostima za čestice većih dimenzija.

Izračunato je da ona iznosi 50 % v/v za čestice specifične površine 3,5 m<sup>2</sup>/g (prečnik čestica 400 nm).



Slika 60. Zavisnost vremena indukcije od udela aluminijum(III)oksida (odnos komonomera 4:1, 0,18 % m/m inicijatora)





Slika 61. Zavisnost vremena indukcije od odnosa površine aluminijum(III)oksida/količina APS-a (odnos komonomera 4:1, 0,18 % *m/m* inicijatora)

Potoczek [123] objašnjava katalitički uticaj aluminijum(III)oksida na raspad APS-a kao reakciju između Lewis-ovih kiselina i baza na površini čestica. Međutim, na površini čestica, koje se nalaze u vodenim suspenzijama, uvek postoji jedan ili više slojeva adsorbovanih jona (disperzanta, surfaktanta itd.). Da bi se razmotrio uticaj adsorbovanih jona na površini aluminijum(III)oksida na katalitičku reakciju, pripremljene su keramičke suspenzije pomoću različitih disperzanata (tabela 10). Stabilizacija suspenzije pomoću Dolapix-a C 64 se zasniva na elektrostatičkim silama adsorbovanih citratnih jona, dok se kod azotne kiseline radi o hidronijum katjonima, a u slučaju Darvan-a 821A o elektrostatičkim silama makromolekula poliakrilata. Presudan uticaj na brzinu katalitičke razgradnje inicijatora je imao izbor sredstva za stabilizaciju suspenzije (tabela 10), što je uticalo i na ceo tok polimerizacije. U slučaju suspenzija stabilizovanih disperzantom Darvan 821A nije zabeležen početak želiranja posle 6 sati i samo je mali deo suspenzije polimerizovao nakon 20 časova. Brzina raspada inicijatora u prisustvu azotne kiseline je manja, pa je zbog malog broja slobodnih radikala polimerizacija trajala duže što je dovelo do nastanka gela nedovoljne čvrstoće. Samo je u slučajevima gde je korišćen Dolapix CE 64, brzina raspada APS-a dovoljno velika da bi se moglo izbeći dodavanje ubrzivača

(TEMED). Nađeno je da citratni anjoni (koji se nalaze u Dolapix-u CE 64) stvaraju aluminijum-citratne komplekse na površini čestica tako što dolazi do vezivanja karboksilnih grupa za aluminijum(III) atome [149]. Ova adsorpcija se može opisati pomoću modela razmene liganada, gde su površinske hidroksilne grupe zamenjene sa drugim koordinatnim anjonom. Pretpostavlja se da dve karboksilne i jedna hidroksilna grupa iz citratnog anjona učestvuju u stvaranju kompleksa [150]. Može se reći da deprotonizovane hidroksilne grupe na površini čestica imaju veliki uticaj na raspad inicijatora na slobodne radikale. Slični površinski kompleks, samo bez hidroksilnih grupa, nastaje i u slučaju Darvan-a 821A i on nije doveo do raspada APS-a u toj meri da dođe do polimerizacije. Može se zaključiti da su adsorbovani joni na površini aluminijum(III)oksida odgovorni za katalitički uticaj na želiranje i polimerizaciju. Za detaljno i potpuno objašnjenje katalitičkog mehanizma mora se uzeti u obzir celokupan sistem koji se sastoji od keramičkih čestica, adsorbovanih jona i inicijatora. Šta više, svaki sistem je poseban i zahteva detaljna istraživanja.

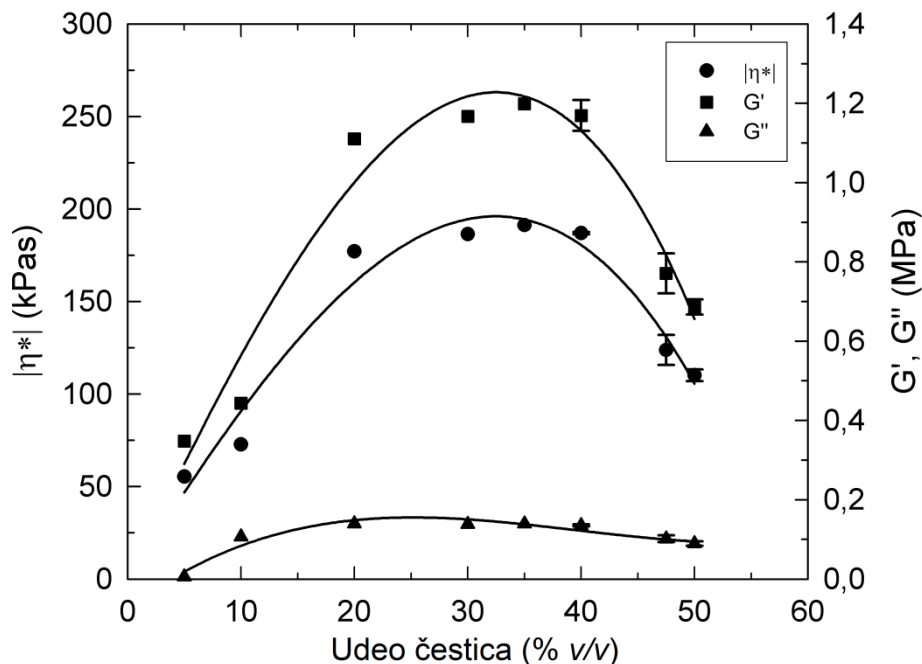
Tabela 10. Vreme indukcije, vreme želiranja i krajnja viskoznost za keramičke suspenzije pripremljene upotrebom različitih disperzanata (40 % *m/m* aluminijum(III)oksid, odnos komonomera 4:1, 0,18 % *m/m* APS, temperatura 25 °C)

Disperzant	Vreme indukcije (s)	Vreme želiranja (s)	Krajnja viskoznost (Pa s)
Dolapix CE 64 (1 wt%)	797	11 450	186 913
Azotna kiselina (pH=4)	6 409	22 353	43 559
Darvan 821A (1.3 wt%)		nije želirao	

### ***Elastičnost keramičkih gelova***

Zavisnost krajnje viskoznosti keramičkih gelova od udela aluminijum(III)oksida dostiže maksimalnu vrednost pri 35 % *v/v* i naglo opada iznad 40 % *v/v* (slika 62). Viskoznost prati trend promene modula elastičnosti. Modul gubitaka se nije znatno menjao posle 10 % *v/v*. Ova merenja ukazuju na ojačavajuće dejstvo keramičkih čestica na polimerni gel. Međutim, pri visokim udelima keramičkog praha dolazi do narušavanja strukture polimerne mreže i elastičnost gela naglo opada. Maksimalna vrednost modula elastičnosti je iznosila 1,2 MPa i ona

je opala na 0,7 MPa pri 50 % v/v keramičkih čestica. Ova vrednost je i dalje veća za dva reda veličina od vrednosti modula elastičnosti koja omogućava uklanjanje i rukovanje keramičkim odlivkom [129,151-153].

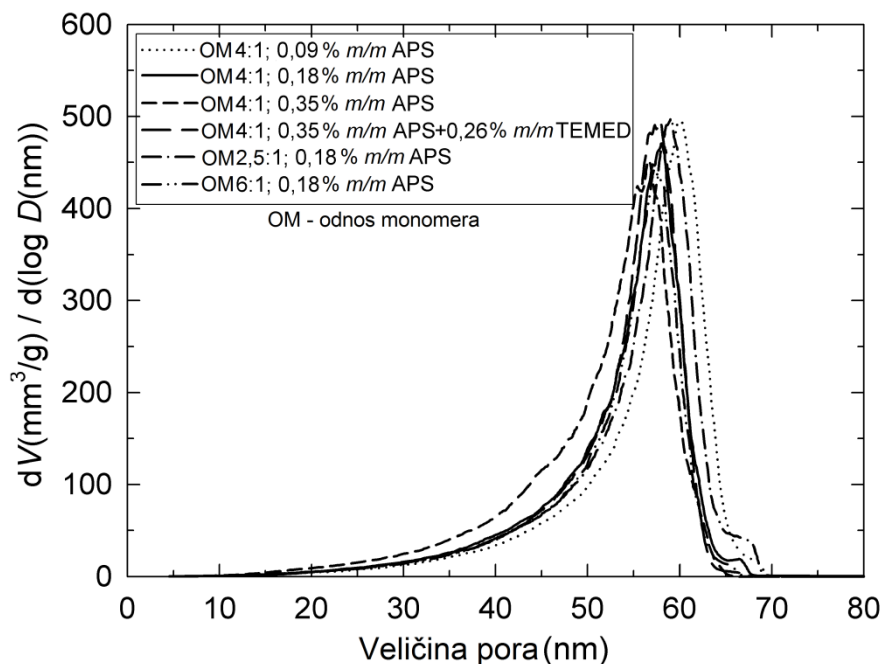


Slika 62. Zavisnost kompleksne viskoznosti, modula elastičnosti i modula gubitaka od udela aluminijum(III)oksida (odnosa komonomera 4:1, 0,18 %  $m/m$  inicijatora)

#### 4.3.1.5. Uticaj uslova polimerizacije na krajnja svojstva keramičkih proizvoda

Prikazani rezultati pokazuju da se polimerizacija suspenzija aluminijum(III)oksida može kontrolisati na više načina u cilju postizanja željenog procesa proizvodnje. U ovom delu rada biće ispitan uticaj promena uslova polimerizacije na strukturu i svojstva krajnjeg keramičkog proizvoda. U tabeli 11 su prikazane gustine sinterovanih keramičkih diskova dobijenih upotrebom gelova različitih sastava. Na slici 63 je prikazana raspodela veličina pora u keramičkom odlivku nakon sagorevanja gela na 800 °C. Veličina pora je bila slična za sve uzorke i primećene su veoma male i zanemarljive razlike. Gustina sinterovanih keramičkih tela iznosila je od 99,34 do 99,72 % u odnosu na teorijsku gustinu. Pokazano je da su razlike između gustina nisu statistički značajne. Ovo je i očekivano sa obzirom da se zna da je mikrostrukturna

homogenost odlivaka slična za sve uzorke. Pretpostavlja se da slaganje čestica i mikrostruktura gela pretežno zavise od disperzije i postojanosti keramičkih čestica u suspenziji. Dispergovane čestice u suspenziji postaju zarobljene rastućom polimernom mrežom tokom želiranja, te kinetika želiranja i struktura polimerne mreže ne utiču na homogenost slaganja čestica. Poliakrilamidni gel koji se nalazi između čestica nakon polimerizacije ima veoma slab uticaj na gustinu keramičkih odlivaka. Zahvaljujući kapilarnim silama [154], gel sa manjom gustinom umreženja (odnos komonomera 6:1) se više skupio tokom sušenja nego gel sa većom gustinom umreženja (odnos komonomera 2,5:1) što je dovelo do razlike u gustinama odlivka. Međutim, ova razlika nije bila izražena (56,6 - 57,5 %) i nije uticala na mikrostrukturu gela (slika 63) kao ni na gustinu sinterovanih keramičkih proizvoda (tabela 11).



Slika 63. Raspodela veličina pora za keramičke odlivke nakon sagorevanja gela na 800 °C

Tabela 11. Gustina odlivaka i sinterovanih tela keramičkih uzoraka pripremljenih iz različitih suspenzija (udeo aluminijum(III)oksida je iznosio 47,5 % v/v)

Odnos komonomera	Inicijator (APS) (% m/m)	Ubrzivač (TEMED) (% m/m)	Gustina odlivka (800°C/0 časa) (% t.g.*)	Gustina nakon sinterovanja** (1300°C/2 časa) (% t.g.)
2,5:1	0,18	-	56,6	99,39 (0,08)
4:1	0,09	-	56,8	99,42 (0,06)
4:1	0,18	-	57,3	99,34 (0,05)
4:1	0,35	-	57,3	99,35 (-)
4:1	0,35	0,26	57,1	99,42 (0,06)
6:1	0,18	-	57,5	99,40 (-)

\* % od teorijske gustine

\*\*vrednosti u zagradama predstavljaju standardne devijacije ponovljenih merenja

## 5. ZAKLJUČCI

Na osnovu iznesenih teorijskih razmatranja i velikog broja primenjenih eksperimentalnih metoda, u radu su prikazane različiti postupci dobijanja, praćenja uticaja nanočestica na kinetiku radikalne polimerizacije u masi, kao i ispitivanje svojstava suspenzija nanočestica i njihovih kompozitnih materijala.

1. Uočeno je da polimerizacija stirena sadrži iste karakteristične tačke kao i polimerizacija alkilmetakrilata: početak samoubrzanja (M), maksimalno samoubrzanje (P), maksimum brzine polimerizacije (S), usporenje sa minimumom u tački (R) i krajnju konverziju (K).

2. Razvijen je novi kinetički model koji opisuje radikalnu polimerizaciju stirena u masi. Model je uspešno objedinio reakciju prvog reda i reakciju samoubrzanja. Eksperimentalni podaci konverzije stirena u zavisnosti od vremena su veoma dobro opisani dobijenom jednačinom.

3. Jednačina takođe omogućava ispitivanje uticaja nanočestica na kinetiku polimerizacije stirena i metilmetakrilata. Dobijeni parametri su iskorišćeni za određivanje strukture dobijenih nanokompozita, a pre svega debljine međufaznog sloja polimera i njenog uticaja na temperaturu prelaska u staklasto stanje.

4. Uspešno su pripremljeni nanokompoziti polistirena sa različitim udelom hidrofobnog silicijum(IV)oksida (1, 3 i 5 % *m/m*) radikalnom polimerizacijom u masi. Prethodno razvijen kinetički model pomoću izotermne DSC metode na različitim temperaturama je uspešno primenjen za opisivanje polimerizacije smeše stiren/silicijum(IV)oksid. Utvrđeno je da energije aktivacije za reakciju prvog reda i samoubrzanje ne zavise od udela silicijum(IV)oksida i dobijene vrednosti iznose  $E_{a1} = 43,0$  kJ/mol i  $E_{a2} = 58,5$  kJ/mol, redom. Zaključeno je da hidrofobni silicijum(IV)oksid nema uticaj na mehanizam radikalne polimerizacije stirena u masi, što je kasnije potvrđeno i u slučaju metilmetakrilata. U cilju ispitivanja uticaja nanočestica na svojstva polistiren/silicijum(IV)oksid hibridnih materijala, vodeći se teorijom organizacije monomera, razvijena je brza, nova i pouzdana metoda za procenjivanje debljine međufaznog sloja polimera na površini čestice, što je od velikog značaja za razumevanje strukture i svojstva polimernih nanokompozita. Pomoću uspešno razvijene metode pronađeno je da je sloj polistirena,

ograničene pokretljivosti, na površini čestice silicijum(IV)oksida relativno tanak ( $d = 1,4$  nm), te samim time nisu ni zabeležene promene u vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje polistirenskih nanokompozita ( $T_g = 98,5 \pm 1$  °C).

5. Metodom radikalne polimerizacije metilmetakrilata u masi uspešno su pripremljeni nanokompoziti sa 1 %  $v/v$  različitih hidrofobnih i hidrofilnih čestica (silicijum(IV)oksida, aluminijum(III)oksida i titanijum(IV)oksida). Određen je uticaj vrste i dimenzije nanočestica na debljinu međufaznog sloja. Hidrofilna površina čestica je ubrzala raspad inicijatora i uticala na polimerizaciju monomera na površini, što je dovelo do veće debljine međufaznog sloja u odnosu na hidrofobne čestice. Usled smanjene pokretljivosti polimernih lanaca pod uticajem površine čestica, povećanje debljine sloja je uzrokovalo linearni rast temperature prelaska u staklasto stanje. U slučaju malih čestica (male debljine sloja) došlo je do smanjenja vrednosti  $T_g$  u odnosu na čist PMMA. Izračunato je da debljina sloja od 1,4 nm ne dovodi do promene temperature prelaska u staklasto stanje.

6. Uspešno je pripremljena serija polistiren/silicijum(IV)oksid nanokompozita metodom isparavanja toluena kao rastvarača. FTIR i SEM analize su potvrdile ravnomernu raspodelu nanopunila u polistirenskoj matrici. Prisustvo većih aglomerata u uzorcima sa 30 %  $m/m$  silicijum(IV)oksida uticalo je na smanjenje toplotne postojanosti polistirenskih hibridnih materijala. Primenom termogravimetrije, utvrđeno je da najveću toplotnu postojanost poseduje uzorak sa 18 %  $m/m$  nanočestica. Na osnovu DSC rezultata, predložena jednačina hiperbole dobro opisuje zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje polistirena od udela silicijum(IV)oksida. Rast vrednosti  $T_g$  sa porastom udela punila je postignut jakim međudejstvom između polistirena i nanočestica. Brzina promene temperature prelaska u staklasto stanje polistirena je značajna do 20 %  $m/m$  silicijum(IV)oksida, što je u saglasnosti sa TG-DTG i SEM rezultatima.

7. Fuleren  $C_{60}$  i čestice čađi su korišćene u cilju ispitivanja uticaja veličine čestica na reološka svojstva rastopa polidisperznih polistirenskih kompozita. Dodatak čestica čađi je doveo do povećanja viskoznosti rastopa u odnosu na čist polistiren kod svih kompozita. Uticaj dodatka nanočestica fulerena nije bio isti kod svih kompozita i zavisio je od raspodele molekulskih masa polimerne matrice. Kod polimera sa 8,5 %  $m/m$  lanaca molekulske mase ispod kritične vrednosti

potrebne za prepletanje, dodatak fulerena i čađi je doveo do porasta viskoznosti. U slučajevima sa nižim sadržajem polimera ispod kritične vrednosti molekulske mase (7 i 5,7 %  $m/m$ ), fuleren nije uticao na viskoznost rastopa, i ona je bila slična vrednosti viskoznosti za čist polistiren. Fuleren nije doveo do smanjenja viskoznosti polistiren/čađ mikrokompozita. Viskoznost kompozita polistirena i smeše fuleren/čađ je bila ista kao i za kompozit koji je sadržao samo čađ.

8. *In-situ* dinamička reologija je uspešno primenjena za sistematsku korelaciju kinetike želiranja (vremena indukcije i vremena želiranja) i svojstva gela (modula gubitaka i elastičnosti, kompleksne viskoznosti) sa sastavom i temperaturom suspenzije aluminijum(III)oksida u vodenom rastvoru monomera metakrilamida i N,N'-metilenbisakrilamida. Nađeno je da keramičke suspenzije pokazuju značajno kraće vreme indukcije u odnosu na čist rastvor monomera zbog jakog katalitičkog delovanja čestica aluminijum(III)oksida na razgradnju inicijatora i nastajanje slobodnih radikala. Katalitička aktivnost je zavisila od vrste adsorbovanih jona na površini čestica. Katalitički uticaj čestica u prisustvu disperzanta Dolapix CE 64 je doveo do toga da polimerizacija bude nezavisna od količine ubrzivača i omogućio je želiranje keramičkih suspenzija ispod sobne temperature, bez upotrebe ubrzivača. Granična vrednost površine čestica pri kojoj se postiže najveća katalitička razgradnja inicijatora je iznosila  $12000 \text{ m}^2/\text{mmol APS}$ . Energija aktivacije želiranja suspenzije aluminijum(III)oksida stabilizovane sa Dolapix CE 64 i iniciranog APS-om je iznosila  $58 \text{ kJ/mol}$ . Elastičnost dobijenih gelova je zavisila od udela keramičkog praha. Modul elastičnosti keramičkih gelova je dostigao maksimalnu vrednost pri udelu aluminijum(III)oksida od 35 %  $v/v$  i naglo je opao iznad 40 %  $v/v$ . Promena uslova polimerizacije nije dovela do promene u homogenosti pakovanja čestica u odlivku kao ni u gustinama sinterovanih keramičkih proizvoda.

Navedeni rezultati doktorske disertacije predstavljaju dragoceni doprinos dubljem razumevanju sveukupnih zbivanja u stvarnim uslovima pripreme nanostrukturnih materijala, radi mogućnosti kontrolisanja procesnih uslova, kao i projektovanja krajnjih željenih svojstava nanokompozita. U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno su istražene površinske pojave čestica, kao i izbor načina njihove stabilizacije, u cilju pronalaženja odgovarajućeg matematičkog modela za određivanje



optimalnih uslova sinteze polimernih i keramičkih nanostrukturnih materijala. Pažnja je bila posvećena savremenim metodama sinteze, kao i ispitivanju uticaja nanopunila na strukturu, reološko i toplotno ponašanje hibridnih materijala, dobijenih na osnovu stirena, metilmetakrilata i akrilamida u prisustvu različitih vrsta i udela čestica (čad, fuleren, silicijum(IV)oksid, aluminijum(III)oksid, titanijum(IV)oksid). Razvijanjem odgovarajućeg kinetičkog modela koji opisuje dva različita stupnja tokom polimerizacije vinilnih monomera (reakciju prvog reda i samoubrzanje), određena je debljina međufaznog sloja polimera na površini čestice, što je od izuzetnog značaja za razumevanje strukture i svojstva polimernih nanokompozita (naročito temperature prelaska u staklasto stanje dobijenih polistirenskih i polimetilmetakrilatnih nanokompozita).

Doprinos ove doktorske disertacije predstavlja detaljno ispitivanje uticaja načina pripreme polimernih nanokompozita na morfologiju, promenu faznog prelaza, kao i na toplotnu postojanost hibridnih materijala. Određen je udeo silicijum(IV)oksida pri kojem se postiže najveće poboljšanje toplotne postojanosti polistirenskih nanokompozita. Ispitan je uticaj veličine čestica fulerena  $C_{60}$  i submikronske čestice čađi na reološka svojstva polidisperznih polistirenskih kompozita. Primenom *in-situ* reologije, postignuti su značajni rezultati u oblasti ispitivanja polimerizacije prilikom želiranja suspenzije nanočestica aluminijum(III)oksida u vodenom rastvoru monomera metakrilamida i N,N'-metilenbisakrilamida, gde je uočena jaka katalitička aktivnost punila na nastajanje slobodnih radikala.

Osim velikog naučnog doprinosa u tumačenju polimerizacije monomera, u kome su dispergovane nanočestice, ova doktorska disertacija je veoma značajna za oblast tehnologije strukturiranih nanomaterijala ukazujući njihove brojne primene ne samo kao klasičnih keramičkih i polimernih kompozita za automobilsku, elektronsku i avio industriju, već i u kozmetici, farmakologiji i u medicini za izradu implanata, zbog neotrovnosti i odgovarajuće biopostojanosti i biokompatibilnosti proučavanih nanostrukturnih materijala.

## 6. LITERATURA

- [1] J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, str. 2359, 2000.
- [2] A. Tuteja, P. M. Duxbury, M. E. Mackay, *Macromolecules*, vol. 40, str. 9427, 2007.
- [3] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, vol. 45, str. 3252, 2007.
- [4] W. M. Sigmund, N. S. Bell, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, str. 1557, 2000.
- [5] J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, str. 2341, 2000.
- [6] B. V. Derjaguin, L. D. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, vol. 14, str. 633, 1941.
- [7] E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1948.
- [8] V. V. Srdić, *Procesiranje novih keramičkih materijala*. Novi Sad, Srbija: Tehnološki fakultet, 2004.
- [9] H. C. Hamaker, *Physica (Amsterdam)*, vol. 4, str. 1058, 1937.
- [10] D. B. Hough, L. R. White, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, str. 3, 1980.
- [11] H. D. Ackler, R. H. French, Y. M. Chiang, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 179, str. 460, 1996.
- [12] L. Bergström, A. Meurk, H. Arwin, D. J. Rowcliffe, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, str. 339, 1996.
- [13] D. A. R. Jones, B. Leary, D. V. Boger, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 147, str. 479, 1991.
- [14] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*. London, U.K.: Academic Press, 1983.
- [15] J. Cesarano III, I. A. Aksay, A. Bleier, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, str. 250, 1988.
- [16] S. Biggs, T. W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, str. 3415, 1994.
- [17] P. Liu, Z. Su, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, str. 412, 2005.

- [18] E. Kontou, G. Anthoulis, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, str. 1723, 2007.
- [19] N. Vilà Ramirez, M. Sanchez-Soto, S. Illescas, *Polym. Composite.*, vol. 32, str. 1584, 2011.
- [20] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, vol. 8, str. 1179, 1993.
- [21] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi T, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, str. 119, 1995.
- [22] D. W. Schaefer, R. S. Justice, *Macromolecules*, vol. 40, str. 8501, 2007.
- [23] R. Krishnamoorti, *MRS Bulletin*, vol. 32, str. 341, 2007.
- [24] O. Breuer, U. Sundararaj, *Polym. Compos.*, vol. 25, str. 630, 2004.
- [25] A. B. Morgan, J. D. Harris, *Polymer*, vol. 45, str. 8695, 2004.
- [26] D. Kim, J. S. Lee, C. M. F. Barry, J. L. Mead, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47, str. 2049, 2007.
- [27] Z. Wang, J. Xu, S. E. Bechte, K. W. Koelling, *Rheol. Acta*, vol. 45, str. 919, 2006.
- [28] K. Chen, C. A. Wilkie, S. Vyazovkin, *J. Phys. Chem.*, vol. 111, str. 12685, 2007.
- [29] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, vol. 10, str. 3769, 1998.
- [30] S. D. Burnside, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, vol. 38, str. 1595, 2000.
- [31] E. Kontou, M. Niaounakis, *Polymer*, vol. 47, str. 1267, 2006.
- [32] A. Lazzeri, S. M. Zebarjad, M. Pracella, K. Cavalier, R. Rosa, *Polymer*, vol. 46, str. 827, 2005.
- [33] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajah, *Polym. Composite.*, vol. 31, str. 1829, 2010.
- [34] R. A. Vaia, H. D. Wagner, *Mater. Today*, vol. 7, str. 32, 2004.
- [35] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Chem Rev.*, vol. 108, str. 3893, 2008.
- [36] J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, vol. 42, str. 1083, 2000.
- [37] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer*, vol. 42, str. 9929, 2001.

- [38] S. S. Wu, D. J. Jiang, X. D. Ouyang, F. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, str. 2070, 2004.
- [39] M. Alexandre, P. Dubois, *Mat. Sci. Eng. R.*, vol. 28, str. 1, 2000.
- [40] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie, *Chem. Mater.*, vol. 13, str. 3774, 2001.
- [41] A. Cai, S. Zhang, A. Zhu, S. Dai, *Polym. Composite.*, vol. 31, str. 807, 2009.
- [42] J. Zhao, A. B. Morgan, J. D. Harris, *Polymer*, vol. 46, str. 8641, 2005.
- [43] C. S. Triantafillidis, P. C. LeBaron, T. J. Pinnavaia, *J. Solid State Chem.*, vol. 167, str. 354, 2002.
- [44] D. Ratna, N. R. Manoj, R. Varley, R. K. Singh Raman, G. P. Simon, *Polym. Int.*, vol. 52, str. 1403, 2003.
- [45] A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, *Thermochim. Acta*, vol. 453, str. 75, 2007.
- [46] J. K. Pandey, K. R. Reddy, A. P. Kumar, R. P. Singh, *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 88, str. 234, 2005.
- [47] N. Salahuddin, M. Shehata, *Polymer*, vol. 42, str. 8379, 2001.
- [48] Y. H. Yua, C. Y. Lin, J. M. Yeh, W. H. Lin, *Polymer*, vol. 44, str. 3553, 2003.
- [49] W. Hergeth, U. Steinau, H. Bittrich, G. Simon, K. Schmutzler, *Polymer*, vol. 30, str. 254, 1989.
- [50] K. Iisaka, Y. K. Shiba, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 22, str. 3135, 1978.
- [51] P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer*, vol. 42, str. 9633, 2001.
- [52] P. J. Yoon, T. D. Fornes, D. R. Paul, *Polymer*, vol. 43, str. 6727, 2002.
- [53] A. S. Sarvestani, *Eur. Polym. J.*, vol. 44, str. 263, 2008.
- [54] F. W. Starr, T. B. Schrøder, S. C. Glotzer, *Macromolecules.*, vol. 35, str. 4481, 2002.

- [55] A. Bansal, H. Yang, CH. Li, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, L. S. Schadler, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, vol. 44, str. 2944, 2006.
- [56] O. Spalla, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 7, str. 179, 2002.
- [57] C. Guangming, M. Yongmei, Q. Zongneng, *Scripta. Mater.*, vol. 44, str. 125, 2001.
- [58] O. H. Lin, H. M. Akil, Z. A. Mohd Ishak, *Polym. Composite.*, vol. 32, str. 1568, 2011.
- [59] M. E. Mackay, A. Tuteja, P. M. Duxbury, C. J. Hawker, *Science*, vol. 311, str. 1740, 2006.
- [60] M. Trunec, J. Hrazdera, *Ceram. Int.*, vol. 31, str. 845, 2005.
- [61] Y. S. Song, *Rheol. Acta*, vol. 46, str. 231, 2006.
- [62] M. E. Mackay, T. T. Dao, A. Tuteja, D. L. Ho, B. Van Horn, H. C. Kim, C. J. Hawker, *Nat. Mater.*, vol. 11, str. 762, 2003.
- [63] K. Nusser, G. J. Schneider, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, *Macromolecules*, vol. 44, str. 7820, 2011.
- [64] A. Tuteja, M. E. Mackay, C. J. Hawker, B. Van Horn, *Macromolecules*, vol. 38, str. 8000, 2005.
- [65] R. G. Schmidt, G. V. Gordon, C. A. Dreis, T. Cosgrove, V. J. Krukonis, K. Williams, P. M. Wetmore, *Macromolecules*, vol. 43, str. 10143, 2010.
- [66] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. New York, USA: Cornell University Press, 1953.
- [67] S. M. Jovanović, J. Donlagić, *Hemija makromolekula*. Beograd, Srbija: Tehnološko-metalurški fakultet, 2004.
- [68] R. Radičević, S. Kisin, I. Krakovsky, *Chromatographia*, vol. 59, str. 621, 2004.
- [69] N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, str. 1649, 1997.
- [70] J. Ebdon, B. Hunt, *Anal. Chem.*, vol. 45, str. 804, 1973.
- [71] D. Stoilković, B. Pilić, R. Radičević, I. Bakočević, S. Jovanović, D. Panić, Lj. Korugić-Karasz, *Hem. Ind.*, vol. 58, str. 479, 2004.

- [72] R. Radičević, Lj. Korugić, D. Stoiljković, S. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 60, str. 347, 1995.
- [73] R. Radičević, D. Stoiljković, J. Budinski-Simendić, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 62, str. 237, 2000.
- [74] S. T. Balke, A. E. Hamielec, *J. App. Polym. Sci.*, vol. 17, str. 905, 1973.
- [75] M. Stickler, *Makromol. Chem.*, vol. 184, str. 2563, 1983.
- [76] K. Ito, *Eur. Polym. J.*, vol. 23, str. 409, 1987.
- [77] E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.*, vol. 1, str. 168, 1947.
- [78] J. F. Kuo, C. Y. Chen, *Macromolecules*, vol. 14, str. 335, 1981.
- [79] G. I. Litvinenko, M. B. Lachinov, E. V. Sarkisova, V. A. Kaminskii, *Polym. J.*, vol. 36, str. 270, 1994.
- [80] K. A. High, H. B. Lee, D. T. Turner, *Macromolecules*, vol. 12, str. 332, 1979.
- [81] K. F. O'Driscoll, J. M. Dionision, H. Kh. Mahabadi, *Am. Chem. Soc. Symp.*, vol. 104, str. 361, 1979.
- [82] M. B. Lachinov, R. A. Simonian, T. G. Georgieva, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, vol. 17, str. 613, 1979.
- [83] K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 9, str. 302, 1976.
- [84] D. T. Turner, *Macromolecules*, vol. 10, str. 221, 1977.
- [85] V. A. Kargin, V. Kabanov, *Khim. Ob. im. D. I. Mendeleeva*, vol. 9, str. 602, 1964.
- [86] R. Radičević, D. Stoiljković, S. Sinadinović-Fišer, *Acta Periodica Technologica*, vol. 28, str. 83, 1997.
- [87] V. Jašo, R. Radičević, D. Stoiljković, *J. Term. Anal. Calorim.*, vol. 101, str. 1059, 2010.
- [88] B. N. Jang, C. A. Wilkie, *Polymer*, vol. 46, str. 2933, 2005.
- [89] R. K. Balakrishnan, C. Guria, *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 92, str. 1583, 2007.

- [90] D. J. Kohl, G. Beaucage, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, str. 183, 2002.
- [91] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, F. Bou, *Macromolecules*, vol. 42, str. 2031, 2009.
- [92] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, *Polymer.*, vol. 46, str. 6001, 2005.
- [93] V. M. Litvinov, H. Wolfgang, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 192, str. 3005, 1991.
- [94] V. Arrighi, I. J. McEwen, H. Qian, M. B Serrano Prieto, *Polymer.*, vol. 44, str. 6259, 2003.
- [95] L. Matějka, O. Dukh, J. Kolařík, *Polymer.*, vol. 41, str. 1449, 2000.
- [96] A. Anžlovar, Z. Crnjak Orel, M. Žigon, *Eur. Polym. J.*, vol. 46, str. 1216, 2010.
- [97] M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner, *Macromol. Rapid. Comm.*, vol. 27, str. 763, 2006.
- [98] W. Viratyaporn, R. L. Lehman, *J. Mater. Sci.*, vol. 45, str. 5967, 2010.
- [99] C. Schick, *Eur. Phys. J.-Spec. Top.*, vol. 189, str. 3, 2010.
- [100] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, *Eur. Polym. J.*, vol. 43, str. 3113, 2007.
- [101] E. Donth., *J. Non-Cryst. Solids.*, vol. 53, str. 325, 1982.
- [102] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, vol. 43, str. 139, 1965.
- [103] N. Tomczak, R. A. L. Vallee, E. van Dijk, L. Kuipers, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, str. 4748, 2004.
- [104] T. A. Tran, S. Said, Y. Grohens, *Macromolecules*, vol. 38, str. 3867, 2005.
- [105] R. R. Madathingal, S. L. Wunder, *Langmuir*, vol. 26, str. 5077, 2010.
- [106] A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, P. A. Menchhofe, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, str. 612, 1991.
- [107] O. O. Omatete, M. A. Janney, R. A. Strehlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 70, str. 1641, 1991.

- [108] O. O. Omatete, M. A. Janney, S. D. Nunn, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, str. 407, 1997.
- [109] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. B. Ogle, G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, str. 581, 1998.
- [110] M. A. Janney, S. D. Nunn, C. A. Walls, O. O. Omatete, R. B. Ogle, G. H. Kirby, A. D. Mc Millan, *The handbook of ceramic engineering*. New York, NY: Marcel Dekker, 1998.
- [111] X. D. Feng, X. Q. Guo, K. Y. Qiu, *Makromol. Chem.*, vol. 189, str. 77, 1988.
- [112] P. Sepulveda, J. G. P. Binner, *Chem. Mater.*, vol. 13, str. 4065, 2001.
- [113] Q. Shi, G. Jackowski, *Gel electrophoresis of proteins: A practical approach*. Oxford, UK: Oxford University Press, 1998.
- [114] D. Calvet, J. Y. Wong, S. Giasson, *Macromolecules*, vol. 37, str. 7762, 2004.
- [115] T. Savart, C. Dove, B. J. Love, *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, str. 146, 2010.
- [116] J. Baselga, M. A. Llorente, I. Hernandez-Fuentes, I. F. Pierola, *Eur. Polym. J.*, vol. 25, str. 477, 1989.
- [117] J. L. Trompette, E. Fabregue, G. Cassanas, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, vol. 35, str. 2535, 1997.
- [118] K. C. Labropoulos, S. Rangarajan, D. E. Niesz, S. C. Danforth, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, str. 1217, 2001.
- [119] J. Wang, V. M. Ugaz, *Electrophoresis*, vol. 27, str. 3349, 2006.
- [120] M. Potoczek, E. Zawadzak, *Ceram. Int.*, vol. 30, str. 793, 2004.
- [121] M. Kokabi, A. A. Babaluo, A. Barati, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, str. 3083, 2006.
- [122] W. Miao, J. W. Halloran, D. E. Brei, *J. Mater. Sci.*, vol. 38, str. 2571, 2003.
- [123] M. Potoczek, *Ceram. Int.*, vol. 32, str. 739, 2006.
- [124] A. A. Babaluo, M. Kokabi, A. Barati, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, str. 635, 2004.
- [125] B. S. Ng, K. Jansson, L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, str. 999, 2007.



- [126] W. Miao, J. W. Halloran, D. E. Brei, *J. Mater. Sci.*, vol. 42, str. 8311, 2007.
- [127] M. I. G. de Miranda, C Tomedi, C. I. D. Bica, D. Samios, *Polymer*, vol. 28, str. 1017, 1997.
- [128] G. A. Brady, J. W. Halloran, *J. Mater. Sci.*, vol. 33, str. 4551, 1998.
- [129] S. L. Morissete, J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, str. 521, 1999.
- [130] C. Tallon, D. Jach, R. Moreno. M. I. Nieto, G. Rokicki, M. Szafran, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, str. 875, 2009.
- [131] R. Radičević, D. Stoilković, J. Budinski-Simendić, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 90, str. 243, 2007.
- [132] M. Jovičić, R. Radičević, J. Budinski-Simendić, *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 94, str. 143, 2008.
- [133] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, measurements, and applications*. New York: VCH Publishers, 1994.
- [134] J. Giraldo, N. M. Vivas, E. Vila, A. Badia, *Pharmacol. Ther.*, vol. 92, str. 21, 2002.
- [135] M. V. Joshi, D. Mukesh, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, str. 75, 1993.
- [136] G. V. Korolev, M. M. Mogilevich, A. A. Ilin, *Ассоциация жидких органических соединений*. Moscow: Mir, 2002.
- [137] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra, *Adv. Colloid. Interfac.*, vol. 121, str. 77, 2006.
- [138] I. C. McNeill, M. Zulfiqar, T. Kousar, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 28, str. 131, 1990.
- [139] M. T. Sousa Pessoa de Amorim, C. Bouster, P. Vermande, J. Veron, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, vol. 3, str. 19, 1981.
- [140] M. Krauze, J. Trzeczynski, M. Dzieciol, *Polimery-W*, vol. 48, str. 701, 2003.
- [141] R. Kotsilkova, D. Fragiadakis, P. Pissis, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, vol. 43, str. 522, 2005.
- [142] Y. Sun, Z. Zhang, K. Moon, C. P. Wong, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, vol. 42, str. 3849, 2004.
- [143] J. Dealy, D. Plazek, *Rheology Bulletin*, vol. 78, str. 16, 2009.

- [144] G. K. Bachelor, *J. Fluid. Mech.*, vol. 83, str. 97, 1977.
- [145] Z. Dobkowski, *Rheol. Acta*, vol. 34, str. 578, 1995.
- [146] G. V. Gordon, R. G. Schmidt, M. Quintero, N. J. Benton, T. Cosgrove, V. J. Krukoniš, K. Williams, P. Wetmore, *Macromolecules*, vol. 43, str. 10132, 2010.
- [147] J. Baselga, I. Hernandez-Fuentes, I. F. Pierola, M. A. Llorente, *Macromolecules*, vol. 20, str. 3060, 1987.
- [148] M. Trunec, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, str. 2519, 2011.
- [149] R. Kummert, W. Stumm, *J. Colloid. Interf. Sci.*, vol. 75, str. 373, 1980.
- [150] P. C. Hidber, T. Graule, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, str. 1857, 1996.
- [151] E. Gregorova, W. Pabst, J. Stetina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, str. 1185, 2006.
- [152] C. Tallon, R. Moreno, M. I. Nieto, D. Jach, G. Rokicki, M. Szafran, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, str. 1386, 2007.
- [153] I. Ganesh, S. M. Olhero, P. M. C. Torres, J. M. F. Ferreira, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, str. 350, 2009.
- [154] M. Trunec, J. Cihlar, *Ceramics-Silikaty*, vol. 41, str. 67, 1997.