

ENIS S. DŽUNUZOVIĆ¹
MILENA T.
MARINOVIĆ-CINCOVIĆ²
JASNA V. DŽUNUZOVIĆ³
KATARINA B. JEREMIĆ¹
JOVAN M. NEDELJKOVIĆ²

¹Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Beograd
²Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd
³Centar za hemiju, Institut za
hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Beograd

NAUČNI RAD

UDK 66.095.26:546.82:678.744.33

DOI: 10.2298/HEMIND100923059D

UTICAJ NAČINA SINTEZE POLI(METIL METAKRILATA) U PRISUSTVU POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH TiO₂ NANOČESTICA NA SVOJSTVA DOBIJENIH NANOKOMPOZITA

Predmet ovog rada je dobijanje i karakterizacija nanokompozita kod kojih polimernu matricu čini poli(metil metakrilat) (PMMA), a kao neorgansko punilo nanočestice titan-dioksida. Svi uzorci nanokompozita dobijeni su in situ polimerizacijom preko slobodnih radikala metil metakrilata (MMA) u prisustvu čestica punila. Površinska modifikacija korišćenih nanočestica titan-dioksida izvršena je palmitatom askorbinske kiseline. Uzorci nanokompozita su pripremljeni polimerizacijom metil metakrilata u rastvoru, u masi i suspenzionom polimerizacijom. Određene su vrednosti molarne mase PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka i dobijeno je da su one manje od vrednosti molarne mase čistog PMMA dobijenog na isti način, na osnovu čega se može zaključiti da nanočestice TiO₂-PAA prisutne u toku polimerizacije u sva tri slučaja utiču na reakcije terminacije i dovode do smanjenja molarne mase PMMA matrice. Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom utvrđeno je i da način sinteze polimerne matrice i koncentracija čestica punila utiču na termička svojstva dobijenih polimernih nanokompozita.

Poslednjih godina polimerni nanokompoziti su predmet velikog broja istraživanja u polimernoj nauci i nauci o materijalima [1]. Oni predstavljaju grupu materijala kod kojih su čestice punila nanometarskih dimenzija (1 do 100 nm) raspršene u polimernoj matrici [2]. Zbog svojih dimenzija, nanočestice imaju ekstremno veliki odnos površine i zapremine tako da uvođenje i vrlo male količine čestica punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu drastično menja njena mehanička, termička, optička i električna svojstva [3-7]. Postoji veliki broj načina za sintezu nanočestica različitog hemijskog sastava, različitih dimenzija i oblika, što pruža mogućnost da se pravilnim izborom odgovarajuće vrste punila kontrolisano menjaju svojstva polimerne matrice radi dobijanja kompozitnog materijala sa unapred definisanim svojstvima za tačno određene namene. Svojstva polimernog nanokompozita zavise od vrste nanočestica, njihovog oblika i veličine, kao i od njihove koncentracije i interakcije sa polimernom matricom. Glavni izazov u procesu dobijanja polimernih nanokompozita je kako razdvojiti čestice punila koje se drže jakim međučestičnim silama i dobiti homogenu disperziju čestica punila u polimernoj matrici. Ovo se može postići modifikacijom površine čestica, tj. adsorpcijom određenih supstanci na površinu čestica nanopunila, čime se u velikoj meri sprečava njihova agregacija i povećava kompatibilnost sa polimernom matricom [8-12]. Sem površinske modifikacije čestica nanopunila, za homogenu raspodelu čestica nanopunila u polimernoj matrici jako je bitan i sam način dobijanja polimernog nanokompozita. Najjednostavniji način dobijanja polimernih nanokompozita je umešavanjem nanočestica u rastop ili u

rastvor polimera [13-19]. No, na ovaj način je teško postići homogenu raspodelu čestica punila i sprečiti njihovu aglomeraciju u polimernoj matrici bez obzira da li je ili ne izvršena površinska modifikacija čestica punila. Homogeniju raspodelu čestica je moguće postići kod polimernih nanokompozita koji se dobijaju sintezom polimerne matrice u prisustvu čestica punila (*in situ* polimerizacijom) ili *in situ* sintezom čestica punila u već gotovoj polimernoj matrici [20-25].

Kao punilo za polimerne nanokompozite koristi se veliki broj različitih neorganskih jedinjenja među kojima oksidi metala zauzimaju značajno mesto. Titan-dioksid zbog svojih jedinstvenih optičkih, električnih i hemijskih svojstava, netoksičnosti i niske cene je jedan od najinteresantnijih i najviše korišćenih oksida. Nanočestice TiO₂ su na različite načine inkapsulirane u polimernu matricu: umešavanjem u rastopu [26,27] i rastvoru [28-31], konvencionalnom emulzionom polimerizacijom [32-36], polimerizacijom u miniemulziji [37-39], suspenzionom polimerizacijom [40,41], reakcijama polikondenzacije [42] i radikalne polimerizacije [43-46].

Predmet ovog rada je dobijanje i karakterizacija nanokompozita kod kojih polimernu matricu čini poli(metil metakrilat), a neorgansko punilo su nanočestice titan-dioksida. Svi uzorci nanokompozita dobijeni su *in situ* polimerizacijom preko slobodnih radikala MMA u prisustvu čestica punila. Površinska modifikacija korišćenih nanočestica titan-dioksida izvršena je palmitatom askorbinske kiseline (6-PAA). Uzorci nanokompozita su pripremljeni polimerizacijom monomera u rastvoru, u masi i suspenzionom polimerizacijom. Cilj ovog rada je da se ispita uticaj načina sinteze PMMA i koncentracije modifikovanih nanočestica TiO₂ na termička svojstva dobijenih polimernih nanokompozita.

Autor za prepisku: E. Džunuzović, Tehnološko-metalurški fakultet, Kamegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija.
E-pošta: edzunuzovic@tmf.bg.ac.rs
Rad primljen: 23. septembar 2010
Rad prihvaćen: 12. oktobar 2010

EKSPERIMENTALNI DEO

Korišćene hemikalije

Za površinsku modifikaciju nanočestica TiO₂ korišćen je palmitat askorbinske kiseline (6-PAA) proizvođača Aldrich. Za sintezu PMMA korišćen je metil metakrilat (Fluka) a kao inicijator korišćen je 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) proizvođača Fluka, dok je pri sintezi u masi korišćen i PMMA, Diakon CMG 314V (Lucite International). Kao stabilizator pri polimerizaciji MMA u suspenziji korišćen je poli(vinil alkohol) (PVA) Mowial N 70-88 (Hoechst). Svi rastvarači korišćeni su bez dodatnog prečišćavanja.

Koloidni rastvor, koji sadrži sferne čestice TiO₂, u kristalnom obliku anatasa, srednjeg prečnika 45 Å dobijen je u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku "Gama" Instituta za nuklearne nauke "Vinča" kontrolisanom hidrolizom TiCl₄ [43]. Koncentracija koloida je određena na osnovu koncentracije peroksidnog kompleksa dobijenog rastvaranjem koloida u koncentrovanom HClO₄ [43].

Površinska modifikacija TiO₂ čestica

Površina koloidnih čestica TiO₂ modifikovana je palmitatom askorbinske kiseline. U smeši 7,5 ml hloroforma i 2,5 ml metanola rastvoreno je 0,1136 g 6-PAA i pomešano u levku za odvajanje sa 10 ml koloidnog rastvora TiO₂. Posle energičnog mućkanja u levku je izdvojen donji hloroformski sloj tamno crvene boje koji sadrži čestice TiO₂-PAA. On je odvojen od gornjeg vodenog sloja i polako uz mešanje magnetnom mešalicom je ukapan u sto puta veću količinu metanola. Čestice TiO₂-PAA su izdvojene u obliku taloga koji je posle rastvaran u toluenu ili MMA. Tako dobijeni koloidni rastvor je prođuvavan azotom da bi se uklonio zaostali metanol [43,44].

Karakterizacija površinski modifikovanih čestica TiO₂

Apsorpcioni spektri nedomifikovanog i površinski modifikovanog TiO₂ koloida snimljeni su na instrumentu Perkin-Elmer UV-Vis Spectrophotometer, model Lambda-5.

FTIR spektri osušenih uzoraka površinski modifikovanih i nedomifikovanih čestica TiO₂, presovanih u KBr pločicu, snimljeni su na FTIR spektrometru BOMEM MB-102.

Dobijanje polimernih nanokompozita

Polimerni nanokompoziti u ovom radu su dobijeni *in situ* polimerizacijom MMA. Nanokompoziti PMMA i čestica TiO₂ površinski modifikovanih sa 6-PAA sintetisani su polimerizacijom u rastvoru (PMMA/TiO₂-PAA-R), u masi (PMMA/TiO₂-PAA-M) i u suspenziji (PMMA/TiO₂-PAA-S).

Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO₂ polimerizacijom MMA u rastvoru

Nanokompoziti PMMA/TiO₂ dobijeni su polimerizacijom MMA u toluenu u kome su prethodno dispergovane površinski modifikovane čestice TiO₂-PAA. Početna koncentracija MMA je bila 2 mol/dm³, a početna koncentracija inicijatora iznosila je 0,02 mol/dm³. Polimerizacija je izvedena u staklenim ampulama, tako što je sadržaj ampula prvo prođuvavan azotom u trajanju od 30 minuta a zatim su ampule zatopljene na plamenu i potopljene u vodeno kupatilo prethodno zagrejano na 60 °C. Svi uzorci su polimerizovani u trajanju od 6,5 h, pretaloženi u metanolu, izdvojeni ceđenjem na Bihnerovom levku i sušeni u vakuum sušnici na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-R).

Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO₂ polimerizacijom MMA u masi

Uzorci PMMA/TiO₂-PAA-M su dobijeni tako što je u 7,5 g MMA, u kome je prethodno dispergovana određena količina TiO₂-PAA čestica, dodato 1,5 g PMMA (Diakon CMG 314V) i dobijena smeša je mešana magnetnom mešalicom tokom noći na sobnoj temperaturi. Novonastala disperzija je zagrejana do 50 °C i u nju je dodato 1,35·10⁻² g AIBN rastvorenog u 0,8 g MMA. Disperzija je mešana još 20 min na 50 °C, a zatim je ulivena u stakleni kalup, sačinjen od dve staklene ploče razdvojene teflonskom trakom debljine 1 mm. Reakcija polimerizacije izvođena je 4 h na temperaturi od 60 °C a potom još 1 h na temperaturi od 120 °C. Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-M).

Dobijanje nanokompozita PMMA/TiO₂ polimerizacijom MMA u suspenziji

U balon od 250 ml opremljen mehaničkom mešalicom, uvodnikom za azot i povratnim hladnjakom usuto je 65 ml 0,2% vodenog rastvora PVA i 0,325 g Na₂S₂O₃. Vodeni rastvor je grejan uz mešanje u inertnoj atmosferi azota do 80 °C, a zatim mu je dodato 18,30 g MMA u kome su prethodno dispergovane čestice TiO₂-PAA i rastvoreno 0,091 g AIBN. Reakcija polimerizacije MMA je izvođena na 80 °C, pri brzini mešanja od 300 o/min tokom 3 h. Polimerni kompozit je dobijen u obliku finih perli koje su izdvojene ceđenjem na Bihnerovom levku, a zatim su ispirane toplom vodom da bi se uklonio PVA sa njihove površine i sušene u sušnici sa ventilatorom na temperaturi od 60 °C. Pod istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-S).

Karakterizacija polimernih nanokompozita

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

na instrumentu Perkin-Elmer UV-Vis Spectrophotometer, model Lambda-5.

TEM mikrogrami kompozitnih uzoraka snimljeni su na JEOL-1200EX transmissionom elektronskom mikroskopu.

¹H-NMR spektri ispitivanih uzoraka su rađeni u deuterisanom hloroformu na instrumentu Bruker DRX 500, a kao referentni standard korišćen je tetrametilsilan (TMS).

Molarne mase sintetisanih uzoraka PMMA određene su korišćenjem gel propusne hromatografije (GPC) i merenjem viskoznosti razblaženih rastvora. PMMA je prethodno ekstrahovan iz nanokompozita acetonom.

GPC merenja su rađena na instrumentu Spectra Physics, opremljenim sa dve kolone (MZGPC) poroznosti 1000 Å. Kao detektor korišćen je Spectra Physics diferencijalni refraktometar, a kao rastvarač korišćen je THF sa protokom od 1 ml min⁻¹. Kalibracija je izvršena sa standardnim poli(stirenskim) uzorcima (Polymer Standards Service), a za izračunavanje molarnih masa i raspodele molarnih masa korišćen je Chrom Gate 3.1.4. (Knauer) softver.

Granični viskozitetni broj, η , uzoraka PMMA određen je u hloroformu na 25 °C korišćenjem Ubelodeovog viskozimetra. Srednja viskozimetrijska vrednost molarne mase, M_η izračunata je iz jednačine Khun-Mark-Houwink za vrednosti konstanti $K = 5,81 \times 10^{-3}$ i $a = 0,79$ [47].

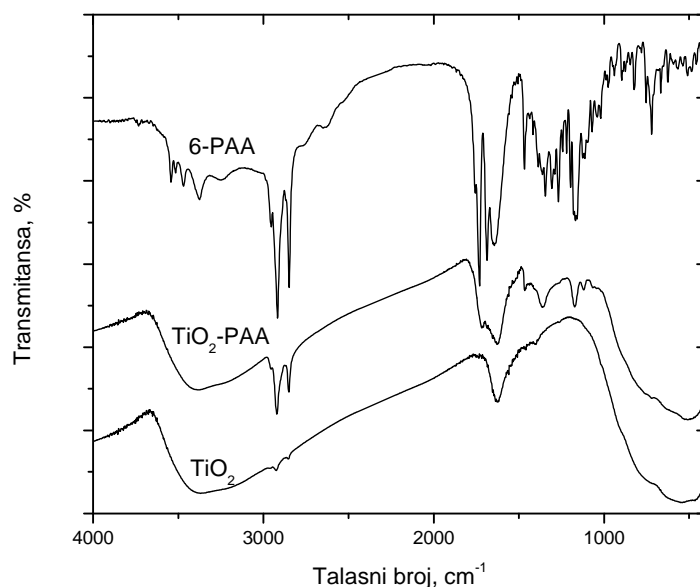
Termička stabilnost ispitivanih uzoraka određena je na osnovu termogravimetrijske analize (TGA) koja je urađena na instrumentu Perkin Elmer TGS-2. Merenja su rađena u struji azota i vazduha, a u oba slučaja protok gasa je bio 25 cm³ min⁻¹. Brzina grejanja je bila 10 °C min⁻¹.

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

REZULTATI

Površinska modifikacija TiO₂ čestica

Kada se pomešaju 6-PAA rastvoren u smeši hloroforma i metanola i koloidni rastvor TiO₂, donji organski sloj postaje gotovo trenutno tamno crvene boje. To ukazuje da je došlo do površinske modifikacije čestica TiO₂, tj. do hidrofobizacije njihove površine, što je omogućilo prelazak čestica TiO₂ iz vodene u organsku fazu. 6-PAA se hemijski veže za površinu nanočestica TiO₂ pri čemu dolazi do formiranja kompleksa uz izmenu naelektrisanja, eng. *charge transfer complex* (CTC), od koga potiče uočena intenzivna crvena boja. Formiranje CTC je potvrđeno FTIR i UV apsorpcionom spektroskopijom. Na slici 1 prikazani su FTIR spektri 6-PAA i FTIR spektri osušenog TiO₂ koloida i osušene čestice TiO₂ površinski modifikovanih sa 6-PAA (TiO₂-PAA). Na spektru TiO₂-PAA jasno se vidi odsustvo četiri trake u oblasti 3200 do 3500 cm⁻¹, koje odgovaraju vibracijama istezanja enolnih OH grupa iz 6-PAA, dok su trake koje odgovaraju vibracijama istezanja C=O grupe na 1733 cm⁻¹ i vibracijama istezanja C=C grupe na 1646 cm⁻¹, kao i trake na 2919 i 2850 cm⁻¹ koje potiču od vibracija istezanja alifatskih C-H veza iz palmitoil grupe nepromenjene. Ovo ukazuje da koloidne čestice TiO₂ vezuju 6-PAA kao ligand i da dolazi do formiranja hemijske veze preko obe OH grupe sa petočlanog prstena 6-PAA [48,49].



Slika 1. FTIR spektri 6-PAA, TiO₂ i TiO₂-PAA nanočestica.

Figure 1. FTIR spectra of 6-PAA, TiO₂ i TiO₂-PAA nanoparticles.

Apsorpcioni spektar TiO₂ koloida je takođe promenjen posle površinske modifikacije sa 6-PAA. Na slici 2 su prikazani apsorpcioni spektri vodenog TiO₂ koloida i TiO₂-PAA u toluenu. Apsorpcioni spektar TiO₂-PAA je pomeren ka većim talasnim dužinama ("red shift") u odnosu na spektar TiO₂ koloida. Početak apsorpcije kod modifikovanih TiO₂ čestica je oko 650 nm dok je kod nemodifikovanih oko 380 nm. Ovo značajno pomeranje početka apsorpcije nanočestica TiO₂ posle modifikacije ukazuje takođe na formiranje CTC između površine nanočestica TiO₂ i 6-PAA, što je u skladu sa rezultatima već objavljenim u literaturi [48,49].

Nanokompoziti PMMA i TiO₂-PAA dobijeni polimerizacijom u rastvoru

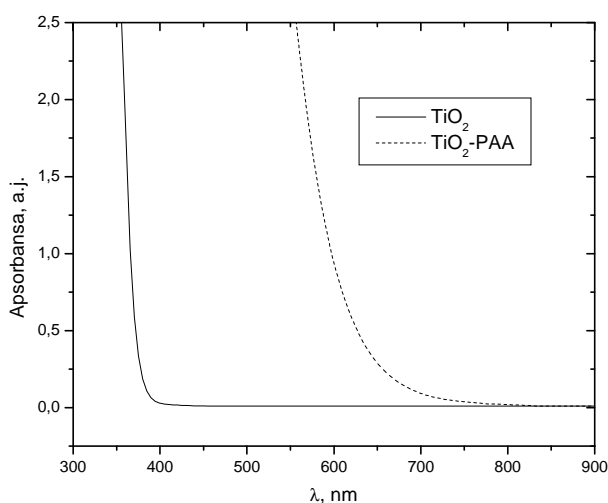
Polimerizacijom MMA u toluenu u kome su prêhodno dispergovane nanočestice TiO₂ površinski modifikovane sa 6-PAA sintetisana su tri uzorka nanokom-

pozita (PMMA/TiO₂-PAA-R) sa različitim udelom TiO₂ (tabela 1). Pod potpuno istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA-R.

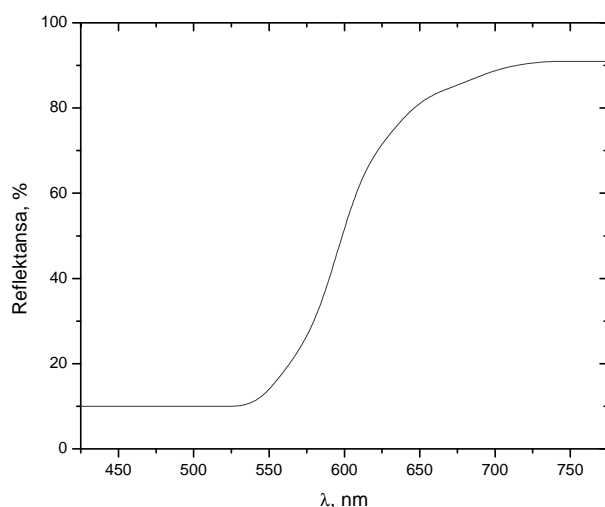
Tabela 1. Sadržaj TiO₂, srednja molarna masa po masenoj, M_w, i brojnoj, M_n, zastupljenosti, indeks polidisperznosti, PDI i temperatura ostakljivanja, T_g, PMMA-R i PMMA/TiO₂-PAA-R uzoraka

Table 1. Content of TiO₂, mass average molar mass, M_w, number average molar mass, M_n, polydispersity index, PDI and glass transition temperature, T_g of PMMA/TiO₂-PAA-R samples

Uzorak	TiO ₂ mas. %	M _w × 10 ⁻⁴ g/mol	M _n × 10 ⁻⁴ g/mol	PDI	T _g °C
PMMA-R	0	8,51	4,48	1,90	120
PMMA/TiO ₂ -PAA-R (1)	0,95	9,44	6,04	1,56	119
PMMA/TiO ₂ -PAA-R (2)	1,8	8,57	5,18	1,65	118
PMMA/TiO ₂ -PAA-R (3)	3,9	8,42	4,87	1,73	119



Slika 2. Apsorpcioni spektri vodenog TiO₂ koloida i TiO₂-PAA u toluenu.
Figure 2. Absorption spectra of TiO₂ colloid in water and TiO₂-PAA in toluene.



Slika 3. Refleksioni spektar nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-R (3).
Figure 3. Reflexion spectra of PMMA/TiO₂-PAA-R (3) nanocomposite.

Prisustvo TiO₂-PAA nanočestica u PMMA matrici je potvrđeno refleksionom spektroskopijom. Na slici 3 je prikazan refleksioni spektar nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-R (3) na kome se vidi da reflektansa naglo opada ispod 650 nm jer uzorak jako apsorbira u toj oblasti talasnih dužina. Ako se dobijeni spektar uporedi sa apsorpcionim spektrom TiO₂-PAA, vidi se da je to oblast u kojoj apsorbiraju nanočestice TiO₂-PAA što ukazuje da su one prisutne u PMMA matrici.

Svojstva polimernog nanokompozita u velikoj meri zavise od toga kako su nanočestice punila dispergovane u polimernoj matrici. Na slici 4 je prikazan TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO₂-PAA-R (3) sa koga se vidi da je došlo do delimične aglomeracije čestica TiO₂-PAA i da su nastali agregati relativno dobro dispergovani u PMMA matrici.

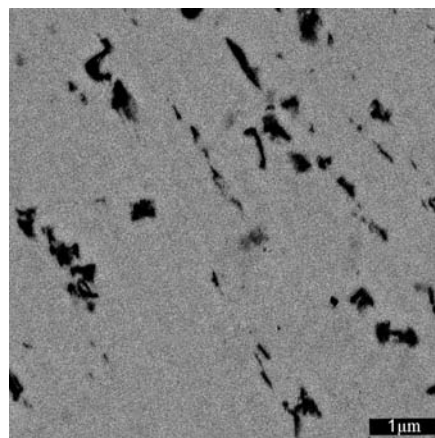
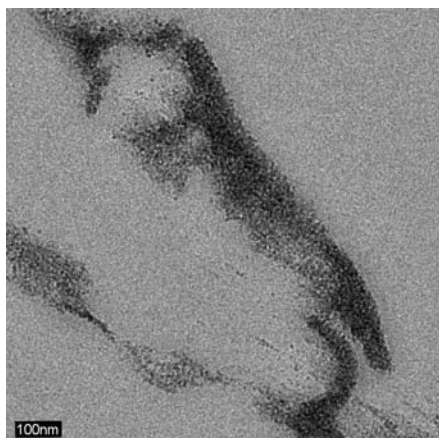
Srednja molarna masa po brojnoj zastupljenosti, M_n , srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, M_w , i indeks polidisperznosti, PDI, PMMA-R i uzoraka PMMA ekstrahovanih iz nanokompozita uz pomoć acetona određeni su na osnovu GPC merenja i prikazani u tabeli 1. Na osnovu dobijenih rezultata vidi se da prisustvo TiO₂-PAA čestica u toku polimerizacije utiče u određenoj meri na M_n , M_w i PDI dobijenog polimera. Imajući ovo na umu, kao i činjenicu da askorbinska kiselina i njeni derivati mogu reagovati kao hvatači slobodnih radikala, ali u isto vreme mogu dovesti i do stvaranja određenih hemijskih vrsta koje mogu inicirati reakcije po tipu slobodnih radikala, može se zaključiti da čestice TiO₂-PAA, prisutne u toku reakcije polimerizacije MMA, utiču na reakcije transfera i/ili reakcije terminacije.

Temperatura prelaska u staklasto stanje, T_g , ispitivanih uzoraka određena je na osnovu DSC merenja i dobijene vrednosti T_g su prikazane u tabeli 1. Dobijene vrednosti T_g kompozitnih uzoraka su za stepen-dva niže od T_g čistog PMMA, što ukazuje na slabu interakciju između TiO₂-PAA nanočestica i PMMA matrice, odnosno prisutne čestice TiO₂-PAA u ispitivanom opsegu

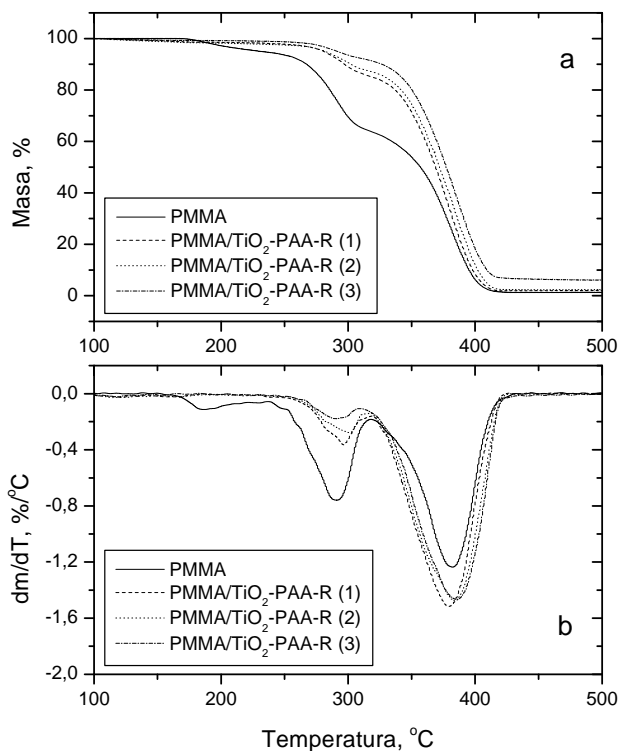
koncentracija nemaju značajniji uticaj na pokretljivost segmenata PMMA lanaca.

Termička stabilnost PMMA-R i nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-R određeni su na osnovu termogravimetrijske analize (TGA). Termogravimetrijske krive (TG) i diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG) PMMA-R i uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-R rađene u struji azota prikazane su na slici 5. Poznato je da PMMA termički degradira tako što depolimerizuje u potpunosti i da njegova termička stabilnost zavisi od prisustva slabih veza u polimernom lancu koje nastaju u toku same reakcije polimerizacije [50–53]. Veze glava–glava i dvostruke veze na kraju lanca, nastale reakcijama terminacije kuplovanjem i disproporcionisanjem u toku polimerizacije MMA po mehanizmu slobodnih radikala, predstavljaju slabe veze. DTG kriva PMMA dobijenog polimerizacijom preko slobodnih radikala ima tri pika, na oko 180, 300 i 380 °C, koji odgovaraju trima različitim načinima iniciranja reakcije depolimerizacije. Prva dva pika odgovaraju depolimerizaciji iniciranoj slabim vezama, glava–glava na 180 °C i dvostrukim vezama na kraju lanca 300 °C, dok pik na 380 °C potiče od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca.

PMMA-R depolimerizuje u tri stupnja i na DTG krivoj se uočavaju tri pika na 183, 291 i 382 °C. Ova tri pika su posledica tri načina iniciranja reakcije depolimerizacije PMMA dobijenog reakcijom polimerizacije po tipu slobodnih radikala. Termička degradacija uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-R odigrava se u dva stupnja i njihove DTG krive sadrže dva pika, na oko 300 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukom vezom na kraju lanca i na oko 385 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Najizraženiji pik na DTG krivama PMMA-R i PMMA/TiO₂-PAA-R je na oko 385 °C što ukazuje da je depolimerizacija najvećeg dela mase svih ispitivanih uzoraka inicirana nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Na DTG krivama PMMA/TiO₂-PAA-R uočava se izos-



Slika 4. TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO₂-PAA-R (3).
Figure 4. TEM micrograph of PMMA/TiO₂-PAA-R (3) sample.

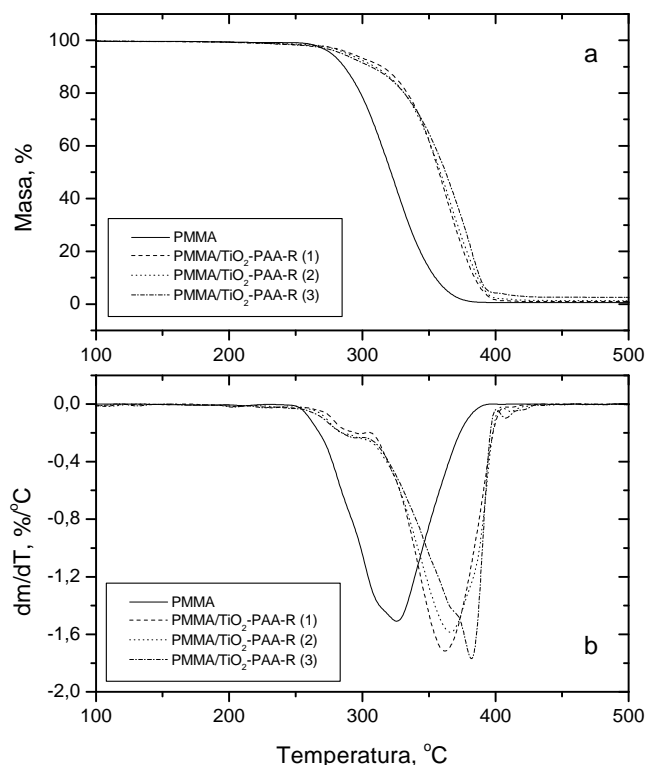


Slika 5. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-R i PMMA/TiO₂-PAA-R uzoraka dobijene u inertnoj atmosferi azota.
Figure 5. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-R and PMMA/TiO₂-PAA-R samples obtained under nitrogen atmosphere.

tanak pika na oko 185 °C, koji potiče od depolimerizacije inicirane kidanjem veza glava–glava, što ukazuje na odsustvo ovih veza u PMMA/TiO₂-PAA-R uzorcima. Pik koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukom vezom na kraju lanca je kod PMMA/TiO₂-PAA-R manje izražen i pomeren ka višim temperaturama. Takođe, u ovom stupnju termičke degradacije PMMA/TiO₂-PAA-R nanokompozita, gubitak mase uzorka opada sa povećanjem udela TiO₂-PAA u kompozitu. Na osnovu ovoga može se zaključiti da broj polimernih lanaca sa dvostrukom vezom na kraju opada sa povećanjem udela TiO₂-PAA u PMMA matrici, a to ukazuje da čestice TiO₂-PAA prisutne u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi. Dobijeni rezultati su u potpunoj saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli Kashiwagi i saradnici, koji su pokazali da se prva dva DTG pika mogu smanjiti ili u potpunosti nestati kada se polimerizacija MMA vrši u prisustvu transfer agensa [54].

Uticaj prisutnih TiO₂-PAA nanočestica na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice izučavana je na osnovu TGA izvedene u vazduhu. TG i DTG krive PMMA-R i PMMA/TiO₂-PAA-R uzoraka dobijene u vazduhu prikazane su na slici 6. Sa slike se vidi da je termooksidativna stabilnost PMMA matrice u znatnoj meri poboljšana inkorporacijom TiO₂-PAA nanočestica. Mehanizam termooksidativne degradacije PMMA je mnogo kompleksniji nego mehanizam termičke degradacije PMMA. Na nižim temperaturama kiseonik uspo-

rava degradaciju PMMA dobijenog polimerizacijom preko slobodnih radikala, koja je uzrokovana prisustvom slabih veza u PMMA lancima, ali ubrzava njegovu degradaciju na višim temperaturama [55,56]. Tako uzorak PMMA-R ima DTG pik (oko 325 °C) koji je na temperaturi između temperatura koje odgovaraju pikovima depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem lanca u slučaju termičke degradacije PMMA. Kod nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-R DTG pik je pomeren na oko 380 °C, što ukazuje da prisutne TiO₂-PAA nanočestice inhibiraju neki od stupnjeva termooksidativne degradacije PMMA. Inhibirajući efekat TiO₂-PAA mogao bi se objasniti ako se uzme u obzir da se TiO₂ koristi za detekciju kiseonika u poluprovodničkim sensorima baziranim na oksidima metala. Jedna od reakcija između TiO₂ i kiseonika odigrava se na površini TiO₂ i povezana je sa izmenom elektrona između TiO₂ i adsorbovanog gasa. Ta površinska reakcija odigrava se na temperaturama od 300 do 500 °C i karakteristična je za TiO₂ koji se nalazi u kristalnoj formi anatasa. Imajući sve ovo u vidu, kao i da je degradacioni pik nanokompozita na 380 °C, može se pretpostaviti da kiseonik koji difunduje u PMMA/TiO₂-PAA-R uzorak biva adsorbovan na površini TiO₂ čestica i da je njegova količina u PMMA matrici manja nego u slučaju čistog PMMA, a sve to ima za posledicu sporiju degradaciju PMMA matrice u kompozitnim uzorcima [43].



Slika 6. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-R i PMMA/TiO₂-PAA-R uzoraka dobijene u vazduhu.

Figure 6. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-R and PMMA/TiO₂-PAA-R samples obtained in air.

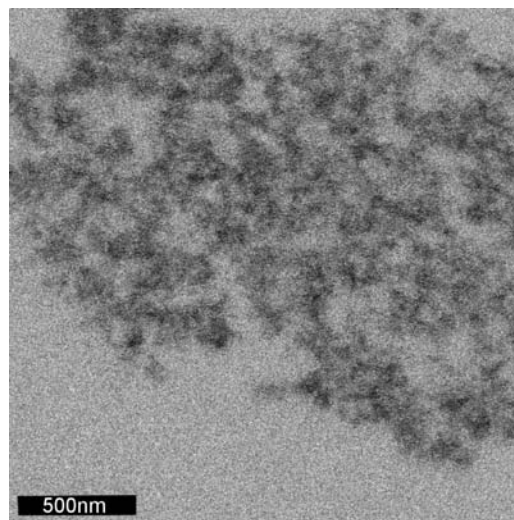
Nanokompoziti PMMA i TiO₂-PAA dobijeni polimerizacijom u masi

Polimerizacijom MMA u kome su prethodno dispergovane nanočestice TiO₂ površinski modifikovane sa 6-PAA sintetisana su tri uzorka nanokompozita u obliku ploča (PMMA/TiO₂-PAA-M) sa različitim udelom TiO₂ (tabela 2). Pod potpuno istim eksperimentalnim uslovima sintetisan je i uzorak PMMA (PMMA-M). U disperziju je pre polimerizacije dodata i određena količina PMMA (Diakon CMG 314) da bi se sprečila pojava gel efekta za vreme polimerizacije, smanjilo vreme polimerizacije i sprečilo skupljanje uzorka [44]. Sem toga, davanjem PMMA povećava se viskoznost reakcione smeše, a time se smanjuje mogućnost da dođe do agregacije TiO₂-PAA u toku polimerizacije.

Tabela 2. Sadržaj TiO₂, srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, M_w , indeks polidisperznosti, PDI, i temperatura ostakljivanja, T_g , PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M uzoraka
Table 2. Content of TiO₂, mass average molar mass, M_w , polydispersity index, PDI, and glass transition temperature, T_g , of PMMA-M and PMMA/TiO₂-PAA-M samples

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

Na slici 7 je prikazan TEM mikrogram uzorka PMMA/TiO₂-PAA-M (3) sa koga se vidi da je došlo do aglomeracije čestica TiO₂-PAA u određenoj meri i da su one prisutne u PMMA matrici u obliku agregata.



Slika 7. TEM mikrogram PMMA/TiO₂-PAA-M (3) nanokompozita.

Figure 7. TEM micrograph of PMMA/TiO₂-PAA-M (3) nanocomposite.

Vrednosti molarnih masa i PDI ispitivanih uzoraka određene su na osnovu GPC merenja i prikazane u tabeli 2. Najveću vrednost M_w ima uzorak PMMA-M, a

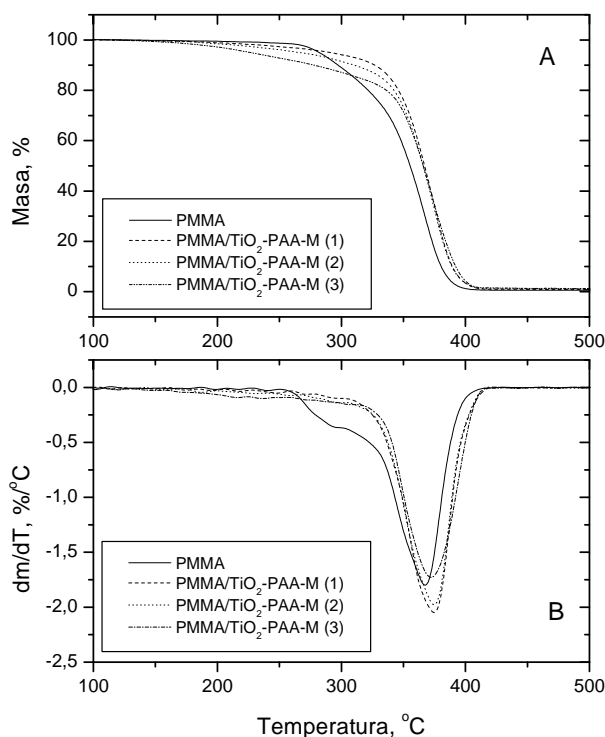
dobijena vrednost je karakteristična za ovakav način dobijanja PMMA ploča kada se reakcija vodi do maksimalnog stepena konverzije i kada se reakcije terminacije odigravaju isključivo kuplovanjem i disproporcionisanjem [44]. Dobijene vrednosti M_w za uzorke PMMA ekstrahovane iz nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-M su manje od M_w uzorka PMMA-M i smanjuju se sa povećanjem udela čestica TiO₂-PAA u kompozitu. Takođe, sa povećanjem udela čestica TiO₂-PAA dolazi i do povećanja PDI odgovarajuće PMMA matrice. Dobijeni rezultati ukazuju da čestice TiO₂-PAA prisutne u toku reakcije polimerizacije imaju uticaja na reakcije terminacije i/ili transfera, odnosno da se one ponašaju kao hvatači radikala i/ili prenosioci lančane aktivnosti, što za posledicu ima smanjenje M_w i povećanje PDI dobijenog PMMA sa povećanjem udela čestica TiO₂-PAA u reakcionoj smeši.

Termička stabilnost ispitivanih uzoraka je ispitivana na osnovu TGA u azotu i dobijene TG i DTG krive su prikazane na slici 8.

DTG kriva uzorka PMMA-M nema pik koji odgovara depolimerizaciji iniciranoj kidanjem veze glava-glava, sadrži mali pik na 293 °C koji potiče od depolimerizacije inicirane dvostrukim vezama na kraju lanca i svakako dominantan pik na 367 °C od depolimerizacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. Ovakva TG i DTG kriva je tipična za PMMA velike molarne mase gde je uticaj slabih veza, glava-glava i dvostruke veze na kraju lanca, na termičku stabilnost PMMA ma-

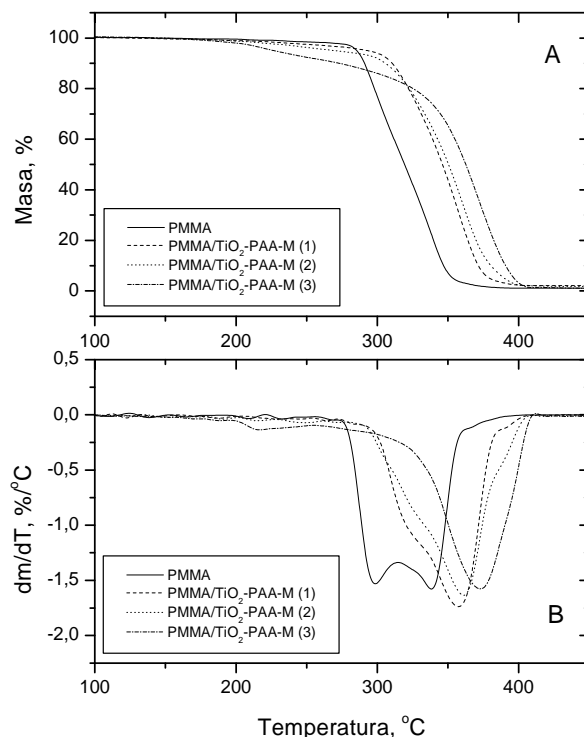
nje izražen i gde se degradacija PMMA u najvećem delu odvija depolimerizacijom iniciranom nasumičnim kidanjem osnovnog lanca [54]. Degradacija uzoraka nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-M odvija se isključivo depolimerizacijom iniciranom nasumičnim kidanjem osnovnog lanca i kod njih se javlja samo jedan pik na DTG krivoj koji je zbog prisustva čestica TiO₂-PAA malo pomeren ka višim temperaturama, na 375 °C. Razlog za ovakvo ponašanje jeste mali uticaj veza glava-glava na termičku stabilnost PMMA zbog velike molarne mase i odsustvo dvostrukih veza na kraju PMMA lanaca jer se čestice TiO₂-PAA ponašaju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi u toku reakcije polimerizacije.

Na slici 9 prikazane su TG i DTG krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-M dobijene u vazduhu, sa kojih se vidi da je uticaj prisutnih TiO₂-PAA čestica veći na termooksidativnu nego na termičku stabilnost PMMA matrice. DTG kriva PMMA-M sadrži dva preklapljena pika na oko 300 i 340 °C. Razlog za to jeste debljina uzorka, tako da deo ispitivanog uzorka degradira termički jer kiseonik nije difundovao u njega [57]. Kod uzorka PMMA/TiO₂-PAA-M temperatura degradacije je pomerenka ka višim temperaturama i intenzitet prvog pika se smanjuje sa porastom udela čestica TiO₂-PAA u PMMA matrici, tako da se na DTG krivoj uzorka PMMA/TiO₂-PAA-M (3) uočava samo jedan pik na 372 °C. Kao i kod uzorka PMMA/TiO₂-PAA-R objašnjenje za ovakvo ponašanje leži u tome da se čes-



Slika 8. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-M dobijene u inertnoj atmosferi azota.

Figure 8. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-M and PMMA/TiO₂-PAA-M samples obtained under nitrogen atmosphere.



Slika 9. TG (a) i DTG (b) krive PMMA-M i uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-M dobijene u vazduhu.
Figure 9. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-M and PMMA/TiO₂-PAA-M samples obtained in air.

tice TiO₂-PAA prisutne u PMMA matrici ponašaju kao inhibitori termooksidativne degradacije PMMA tako što adsorbuju kiseonik na površini čestica i tako smanjuju njegovu koncentraciju u polimeru [44].

Sa slika 8 i 9 može se videti da uzorci nanokompozita PMMA/TiO₂-PAA-M počinju da gube masu na nižim temperaturama (oko 150 °C) u odnosu na uzorak PMMA-M. Temperature početka gubitka mase su otprilike iste u azotu i u vazduhu što znači da ne zavise od atmosfere u kojoj je rađena TGA i temperature početka gubitka mase se snižavaju sa povećanjem udela čestica TiO₂-PAA u PMMA matrici. Sem toga, nađeno je da je sadržaj nepromenljivih dvostrukih veza, određen na osnovu ¹H-NMR spektroskopije, poređenjem intenziteta signala metilidenskih protona iz dvostruke veze (pikovi na 6,1 i 5,5 ppm) i protona iz estarske metil grupe (pikovi na 3,35–3,75 ppm) oko tri puta veći u uzorku PMMA-M (4,9%) nego u uzorcima PMMA/TiO₂-PAA-M nanokompozita (1,7%). Nepromenljive dvostruke veze potiču od zaostalog monomera i od dvostrukih veza na kraju lanca koje nastaju u reakcijama terminacije kada se ona odigrava disproporcionisanjem, tako da se na osnovu rezultata dobijenih iz ¹H-NMR spektroskopije ne može sa sigurnošću reći koji deo nepromenljivih dvostrukih veza potiče od zaostalog monomera, ali može se reći da nema veće razlike u količini zaostalog monomera u uzorku PMMA-M i kompozitnim uzorcima. Takođe, iz table 2 se vidi da su temperature ostaklivanja uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-M niže

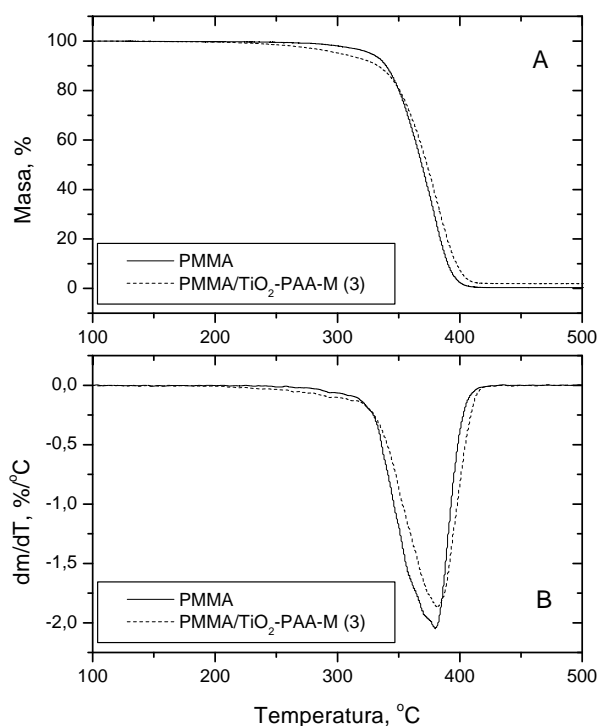
od vrednosti T_g za PMMA-M i da one opadaju sa povećanjem udela čestica TiO₂-PAA u kompozitnim uzorcima. Kod uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-R to nije bio slučaj i njihove T_g su bile približno jednake vrednosti T_g uzorka PMMA-R i praktično nezavisne od sadržaja čestica TiO₂-PAA. Sve ovo ukazuje da u uzorcima PMMA/TiO₂-PAA-M postoji određena količina niskomolekulskih lako isparljivih komponenata koje su nastale u toku polimerizacije MMA, jer prisutne čestice TiO₂-PAA reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi u toku reakcije polimerizacije. Ove niskomolekulskih lako isparljive komponente se ponašaju kao plastifikatori, njihova količina raste sa povećanjem udela TiO₂-PAA u kompozitnim uzorcima i to je razlog zašto vrednost T_g uzoraka PMMA/TiO₂-PAA-M opada sa povećanjem koncentracije čestica TiO₂-PAA.

Da bi dokazali ovu pretpostavku, uzorci PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M (3) zagrevani su u atmosferi azota do 257 °C, brzinom grejanja od 10 °C/min i ohlađeni do sobne temperature brzinom hlađenja 20 °C/min. Ovaj toplotni tretman nema uticaja na degradaciju PMMA jer je iz literature poznato da izotermna degradacija PMMA na temperaturama od 200 do 325 °C, u inertoj atmosferi azota, ne dovodi do smanjenja molarne mase PMMA [58]. Gubitak mase u toku zagrevanja je bio 1,5% kod PMMA-M i 9,0% kod uzorka PMMA/TiO₂-PAA-M (3). Na slici 10 prikazane su TG i DTG krive PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M (3) uzoraka dobijene u azotu posle zagrevanja. Vidi se da njihove

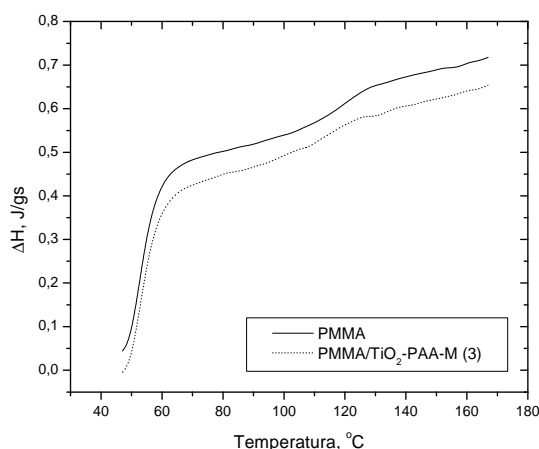
DTG krive imaju samo jedan pik na 378 °C koji odgovara depolimerizaciji PMMA iniciranoj nasumičnim kidanjem osnovnog lanca, kao i da je temperatura početka gubitka mase za uzorak PMMA/TiO₂-PAA-M (3) pomerena ka višim temperaturama. Kod uzorka PMMA-M posle zagrevanja nema gubitka mase uzrokovanog depolimerizacijom iniciranom dvostrukim vezama na kraju lanca jer je veći deo tih dvostrukih veza proreagovao u toku zagrevanja.

Na slici 11 prikazane su DSC krive PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M (3) uzoraka posle zagrevanja.

Vrednosti T_g ovih uzoraka su 118 i 114 °C, na osnovu čega se vidi da TiO₂-PAA čestice nemaju toliko značajan uticaj na T_g posle odstranjivanja niskomolekulskih komponenti iz uzoraka i da su one slične vrednostima T_g za uzorke PMMA/TiO₂-PAA-R kod kojih su niskomolekulске komponente odstranjene iz uzoraka u toku taloženja. Gubitak mase od 9% u toku zagrevanja, pomeranje temperature početka gubitka mase ka većim temperaturama posle zagrevanja i povišenje vrednosti T_g kompozitnog uzorka za 28 °C posle zagrevanja ukazuju da originalni kompozitni uzorci sadrže određenu ko-



Slika 10. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M (3) dobijene u azotu posle njihovog zagrevanja do 257 °C. Figure 10. TG (a) and DTG (b) of PMMA-M and PMMA/TiO₂-PAA-M (3) samples obtained under nitrogen atmosphere after being heated to 257 °C.



Slika 11. DSC krive uzoraka PMMA-M i PMMA/TiO₂-PAA-M (3) posle zagrevanja do 257 °C u inertnoj atmosferi azota. Figure 11. DSC curves of PMMA-M and PMMA/TiO₂-PAA-M (3) samples obtained after being heated to 257 °C under nitrogen atmosphere.

ličinu lako isparljivih niskomolekulskih komponenata nastalih u toku same reakcije polimerizacije.

Nanokompoziti PMMA i TiO₂-PAA dobijeni polimerizacijom u suspenziji

Suspenzionom polimerizacijom MMA i MMA u kome su prethodno dispergovane čestice TiO₂-PAA dobijeni su PMMA-S i kompozitni uzorak PMMA/TiO₂-PAA-S, a njihova svojstva su prikazana u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj TiO₂, granični viskozitetni broj, $[\eta]$, srednja viskozimetrijska molarna masa, M_n , i temperatura ostakljivanja, T_g , PMMA-S i PMMA/TiO₂-PAA-S uzoraka

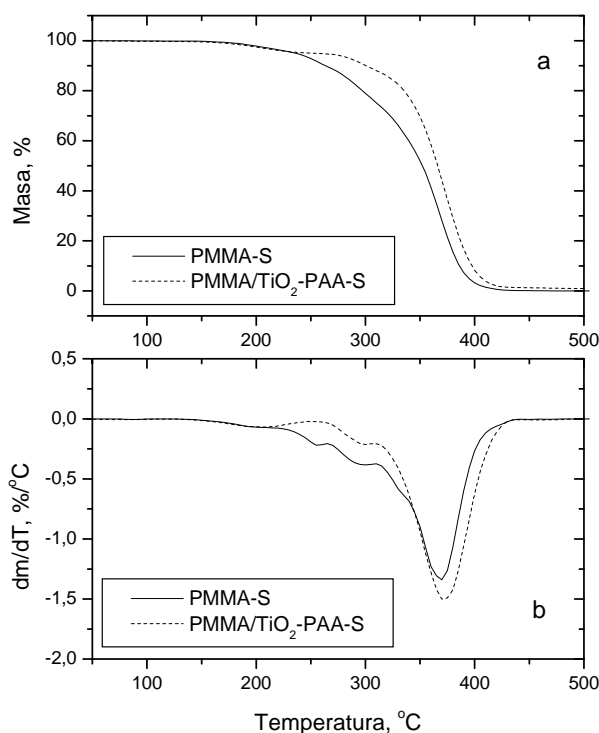
Table 3. Content of TiO₂, limiting viscosity number, $[\eta]$, viscosity average molar mass, M_n , and glass transition temperature, T_g , of PMMA-S and PMMA/TiO₂-PAA-S samples

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

Molarne mase PMMA-S i PMMA ekstrahovanog iz uzorka PMMA/TiO₂-PAA-S određene su merenjem viskoznosti razblaženih rastvora. Izračunate vrednosti $[\eta]$ i M_n prikazane su u tabeli 3. Iz tabele se vidi da uzorak PMMA ekstrahovan iz kompozitnog uzorka ima manju molarnu masu što ukazuje da čestice TiO₂-PAA prisutne u toku polimerizacije reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi. Na slici 12 prikazane su TG i DTG krive PMMA-S i PMMA/TiO₂-PAA-S uzoraka

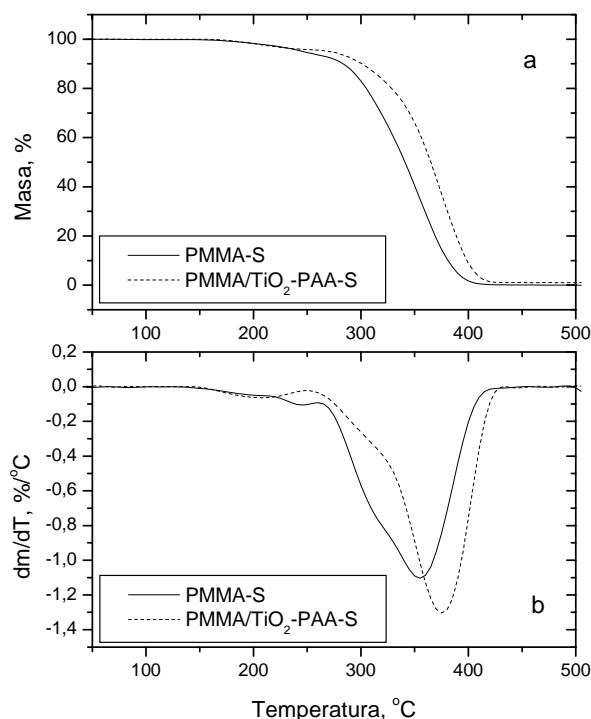
dobijene u azotu sa kojih se vidi da oba uzorka počinju da gube masu na oko 180 °C. Uzorci su sintetisani na 80 °C i posle završetka reakcije polimerizacije nisu odgrevani na temperaturama većim od temperature ostakljivanja tako da nije dostignut maksimalni stepen konverzije i u uzorcima postoji zaostali monomer zbog čega oni počinju da gube masu na relativno niskoj temperaturi. Sa slike se takođe vidi da je gubitak mase prouzrokovan depolimerizacijom iniciranom dvostrukim vezama na kraju lanca manji kod kompozitnog uzorka što ukazuje da prisutne TiO₂-PAA čestice reaguju kao hvatači radikala i/ili transfer agensi i smanjuju broj polimernih lanaca sa dvostrukim vezama na kraju. Zbog relativno velike molarne mase kod oba uzorka dominantan stupanj degradacije je depolimerizacija inicirana nasumičnim kidanjem osnovnog lanca.

Na slici 13 prikazane su TG i DTG krive PMMA-S i PMMA/TiO₂-PAA-S uzoraka dobijene u vazduhu. Početak gubitka mase za oba uzorka je na istim temperaturama kao i u azotu što ukazuje da on potiče od ostalog monomera i eventualno prisutnih oligomera nastalih u toku polimerizacije. Takođe se vidi da je uticaj čestica TiO₂-PAA na termooksidativnu stabilnost PMMA matrice veći nego na njenu termičku stabilnost i da je DTG pik PMMA/TiO₂-PAA-S uzorka za 20 °C pomeřen ka višim temperaturama nego DTG pik PMMA-S, a razlozi za takvo ponašanje su verovatno isti kao kod kompozitnih uzoraka dobijenih u rastvoru i u masi, tj. prisutne čestice TiO₂-PAA inhibiraju neki od stupnjeva



Slika 12. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO₂-PAA-S dobijene u azotu.

Figure 12. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-S and PMMA/TiO₂-PAA-S samples obtained under nitrogen atmosphere.



Slika 13. TG (a) i DTG (b) krive uzoraka PMMA-S i PMMA/TiO₂-PAA-S dobijene u vazduhu.

Figure 13. TG (a) and DTG (b) curves of PMMA-S and PMMA/TiO₂-PAA-S samples obtained in air.

termooksidativne degradacije PMMA. Ono što se još može videti sa slike 13 jeste da DTG kriva uzorka PMMA-S ima dva dobro preklapljena pika za razliku od DTG krive uzorka PMMA-M koji ima dva pika (slika 9). Iako je suspenziono polimerizacija u osnovi polimerizacija u masi, ova razlika je uzrokovana različitom dimenzijom ispitivanog uzorka. Uzorak PMMA-S je bio u obliku perlica dimenzija između 150 i 300 μm , dok je uzorak PMMA-M bio nešto većih dimenzija i deo tog uzorka je degradirao termički jer kiseonik nije difundovao po celoj zapremini uzorka.

U tabeli 3 prikazane su temperature ostakljivanja uzoraka dobijenih suspenzionom polimerizacijom, koje su određene iz rezultata DSC merenja. Vidi se da je vrednost T_g uzorka PMMA/TiO₂-PAA-S niža od vrednosti T_g uzorka PMMA-S.

Uticaj načina dobijanja na svojstva kompozita PMMA i nanočestica TiO₂-PAA

Kada se poredе vrednosti molarnih masa čistog PMMA i PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka dobijenih polimerizacijom u rastvoru, masi i suspenziji (tabele 1–3), vidi se da se one razlikuju i da zavise od načina polimerizacije. Takođe se može videti i da su molarne mase PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka niže od molarnih masa čistog PMMA dobijenog na isti način, na osnovu čega se može zaključiti da nanočestice TiO₂-PAA prisutne u toku polimerizacije u sva tri slučaja utiču na reakcije terminacije i dovode do smanjenja molarne mase PMMA matrice.

Takođe, ako se pogledaju vrednosti T_g za uzorke čistog PMMA i kompozitne uzorke dobijene na različite načine (tabele 1–3) vidi se da se i vrednosti T_g za uzorke čistog PMMA međusobno razlikuju, da najveću vrednost T_g ima PMMA dobijen polimerizacijom u rastvoru (PMMA-R) a najnižu onaj dobijen suspenzionom polimerizacijom (PMMA-S). Što se tiče kompozitnih uzoraka, oni imaju niže vrednosti T_g od uzoraka čistog PMMA dobijenog na isti način nezavisno od načina polimerizacije. Najniže vrednosti T_g imaju uzorci PMMA/TiO₂-PAA-M jer oni sadrže najveću količinu isparljivih komponenata nastalih u toku polimerizacije, ali i posle uklanjanja tih isparljivih komponenata njihova T_g je niža od T_g PMMA-M. Drugim rečima, vrednost T_g kompozitnih uzoraka zavisi od načina njihovog dobijanja i prisustvo nanočestica TiO₂-PAA u PMMA matrici dovodi do snižavanja vrednosti njene T_g . Iz literature je poznato da PMMA loše kvasi površinu nemođifikovanih TiO₂ čestica što dovodi do sniženja T_g u puno većoj meri nego u ovom slučaju [9,59,60] a što je objašnjeno odbojnim interakcijama između čestica punila, TiO₂, i PMMA matrice. Znatno manje sniženje vrednosti T_g kompozitnih uzoraka u odnosu na čistu matricu, koje je dobijeno u ovom radu je u skladu sa ovim rezultatima jer se i očekivalo da će modifikacija TiO₂ sa 6-PAA omogućiti bolju interakciju matrica/punilo.

Termička stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je na osnovu TG analize u azotu, a u tabelama 4 i 5 su prikazane temperature 5, 10 i 50% gubitka mase ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$) i temperature pikova na DTG krivama

Tabela 4. Temperature 5, 10 i 50% gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama uzoraka PMMA-R, PMMA-M i PMMA-S ispitivanih u azotu

Table 4. Temperature of 5, 10 i 50% mass loss and temperatures of the peaks at DTG curves of PMMA-R, PMMA-M and PMMA-S samples investigated under nitrogen atmosphere

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

Tabela 5. Temperature 5, 10 i 50% gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama nekih kompozitnih uzoraka ispitivanih u azotu
Table 5. Temperature of 5, 10 i 50% mass loss and temperatures of the peaks at DTG curves of some composite samples investigated under nitrogen atmosphere

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

(T_{max}) uzoraka čistog PMMA i kompozitnih uzoraka sa približno istim sadržajem TiO₂-PAA čestica, koji su dobijeni polimerizacijom u rastvoru, masi i u suspenziji. Poznato je da termička stabilnost PMMA zavisi od načina na koji je dobijen pa se stoga i vrednosti date u tabeli 4 razlikuju. Najizraženije razlike su za vrednosti $T_{5\%}$, a najveća vrednost $T_{5\%}$ dobijena je za PMMA-M. Razlike u vrednosti $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$ manje su izražene. Položaj pikova na DTG krivama je karakterističan za PMMA dobijen polimerizacijom po mehanizmu slobodnih radikala. Samo DTG kriva PMMA-R uzorka koji ima najmanju molarnu masu sadrži pik koji potiče od degradacije inicirane kidanjem glava-glava. Vrednosti $T_{5\%}$ razlikuju se i za kompozitne uzorke, najveća vrednost je dobijena za uzorak dobijen u rastvoru. Za uzorke dobijene u rastvoru i u suspenziji dobijene vrednosti su veće od $T_{5\%}$ odgovarajućih čistih uzoraka. Kompozitni uzorak dobijen u masi ima najnižu vrednost $T_{5\%}$ od svih ispitivanih uzoraka jer sadrži najveću količinu niskomo-

lekulskih komponenata. DTG krive kompozitnih uzoraka ne sadrže pik koji potiče od degradacije inicirane kidanjem veza glava-glava, a uzorak dobijen u masi sadrži samo pik koji potiče od degradacije inicirane nasumičnim kidanjem osnovnog lanca. T_{max} su na istim temperaturama kao i kod čistih uzoraka PMMA.

Termooksidativna stabilnost sintetisanih uzoraka ispitivana je na osnovu TG analize u vazduhu, a u tabelama 6 i 7 prikazane su $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ i T_{max} uzoraka čistog PMMA i kompozitnih uzoraka sa približno istim sadržajem TiO₂-PAA čestica koji su dobijeni polimerizacijom u rastvoru, masi i u suspenziji. Vrednosti $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ i $T_{50\%}$ za kompozitne uzorke dobijene u rastvoru i u suspenziji su veće od odgovarajućih temperatura za čiste PMMA uzorke, a najbolju termooksidativnu stabilnost ima uzorak dobijen u rastvoru. Kompozitni uzorak dobijen u masi ima najnižu vrednost $T_{5\%}$ i najlošiju termooksidativnu stabilnost od svih ispitivanih uzoraka, jer sadrži najveću količinu niskomolekulskih komponenata.

Tabela 6. Temperature 5, 10 i 50% gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama uzoraka PMMA-R, PMMA-M i PMMA-S ispitivanih u vazduhu

Table 6. Temperature of 5, 10 i 50% mass loss and temperatures of the peaks at DTG curves of PMMA-R, PMMA-M and PMMA-S samples investigated in air

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

Tabela 7. Temperature 5, 10 i 50% gubitka mase i temperature pikova na DTG krivama nekih kompozitnih uzoraka ispitivanih u vazduhu

Table 7. Temperature of 5, 10 i 50% mass loss and temperatures of the peaks at DTG curves of some composite samples investigated in air

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

DTG krive kompozitnih uzoraka sadrže samo po jedan pik koji je za oko trideset stepeni pomeren ka višim temperaturama u odnosu na pikove čistih uzoraka PMMA. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da termička i termooksidativna stabilnost kompozitnih uzoraka zavise od načina njihovog dobijanja i da kompoziti dobijeni u rastvoru i u suspenziji imaju bolju termičku i termooksidativnu stabilnost od čistog PMMA dobijenog na isti način.

ZAKLJUČAK

Uzorci nanokompozita PMMA dobijeni su *in situ* polimerizacijom preko slobodnih radikala metil metakrilata u prisustvu čestica punila i to polimerizacijom u rastvoru, u masi i suspenzionom polimerizacijom. Kao neorgansko punilo korišćene su nanočestice TiO₂ dobijene hidrolizom titan(IV)-hlorida. Površinska modifikacija korišćenih nanočestica TiO₂ izvršena je palmitatom askorbinske kiseline (TiO₂-PAA). Određene su molarne mase PMMA ekstrahovanog iz kompozitnih uzoraka, i dobijeno je da su one niže od molarnih masa čistog PMMA dobijenog na isti način, na osnovu čega se može zaključiti da nanočestice TiO₂-PAA prisutne u toku polimerizacije u sva tri slučaja utiču na reakcije terminacije i dovode do smanjenja molarne mase PMMA matrice. Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom su određene vrednosti temperature ostakljivanja, T_g , za sve ispitivane uzorke. Dobijeno je da se vrednosti T_g za uzorke čistog PMMA, koji su sintetizovani na tri načina, međusobno razlikuju i najveću vrednost T_g ima PMMA dobijen polimerizacijom u rastvoru (PMMA-R), a najnižu onaj dobijen suspenzionom polimerizacijom (PMMA-S). Što se tiče kompozitnih uzoraka, oni imaju niže vrednosti T_g od uzoraka čistog PMMA dobijenog na isti način nezavisno od načina polimerizacije. Najniže vrednosti T_g imaju uzorci dobijeni polimerizacijom u masi (PMMA/TiO₂-PAA-M) jer oni sadrže najveću količinu isparljivih komponenata nastalih u toku polimerizacije, ali i posle uklanjanja tih isparljivih komponenata njihova T_g je niža od T_g PMMA-M. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je i da način sinteze polimerne matrice i koncentracije čestica punila utiče na termička svojstva dobijenih polimernih nanokompozita i da kompoziti dobijeni u rastvoru i u suspenziji imaju bolju termičku i termooksidativnu stabilnost od čistog PMMA dobijenog na isti način.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekata br. 142066 i 142023.

LITERATURA

[1] E.T. Thostenson, C. Li, T-W. Chou, Nanocomposites in context, *Comp. Sci. Tech.* **65** (2005) 491–516.

- [2] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* **49** (2008) 3187–3204.
- [3] D.Y. Godovsky, Device Applications of Polymer Nanocomposites, *Advan. Polym. Sci.* **153** (2000) 163–205.
- [4] L.L. Beecroft, C.K. Ober, Nanocomposite materials for optical application, *Chem. Mater.* **9** (1997) 1302–1317.
- [5] R. Gangopadhyay, A.De, Conducting polymer nanocomposites: a brief overview, *Chem. Mater.* **12** (2000) 608–622.
- [6] S. Granick, S.K. Kumar, E.J. Amis, M. Antonietti, A.C. Balazs, A.K. Chakraborty, G.S. Grest, C. Hawker, P. Janmey, E.J. Kramer, R. Nuzzo, T.P. Russell, C.R. Safinya, *Macromolecules at Surfaces: Research Challenges and Opportunities from Tribology to Biology*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **41** (2003) 2755–2793.
- [7] T. Matsuda, Photoiniferter-Driven Precision Surface Graft Microarchitectures for Biomedical Applications, *Adv. Polym. Sci.* **197** (2006) 67–106.
- [8] C.E. McNamee, Y. Tsujii, T. Matsumoto, Physicochemical Characterization of an Anatase TiO₂ Surface and the Adsorption of a Nonionic Surfactant: An Atomic Force Microscopy Study, *Langmuir* **21** (2005) 11283–11288.
- [9] L.M. Hamming, R. Qiao, P.B. Messersmith, L.C. Brinson, Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer–matrix nanocomposites, *Comp. Sci. Tech.* **69** (2009) 1880–1886.
- [10] M. Gnauck, E. Jaehne, T. Blattler, S. Tosatti, M. Textor, H-Jp. Adler, Carboxy-Terminated Oligo(ethylene glycol)-Alkane Phosphate: Synthesis and Self-Assembly on Titanium Oxide Surfaces, *Langmuir* **23** (2007) 377–381.
- [11] J.L. Dalsin, L. Lin, S. Tosatti, J. Vörös, M. Textor, P.B. Messersmith, Protein Resistance of Titanium Oxide Surfaces Modified by Biologically Inspired mPEG–DOPA, *Langmuir* **21** (2005) 640–646.
- [12] X. Wu, D. Wang, S. Yang, J. Preparation and Characterization of Stearate-Capped Titanium Dioxide Nanoparticles, *Colloid Interface Sci.* **222** (2000) 37–40.
- [13] W. Wu, M.H. Wagner, Z. Xu, Surface treatment mechanism of nano-SiO₂ and the properties of PP/nano-SiO₂ composite materials, *Colloid Polym. Sci.* **281** (2003) 550–555.
- [14] J. Du, J. Wang, S. Su, C.A. Wilkie, Additional XPS studies on the degradation of poly(methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* **83** (2004) 29–34.
- [15] P. Bhimaraj, H. Yang, R.W. Siegel, L.S. Schadler, Crystal Nucleation and Growth in Poly(ethylene terephthalate)/Alumina-Nanoparticle Composites, *J. Appl. Polym. Sci.* **106** (2007) 4233–4240.
- [16] J. Kuljanin, M. Marinović-Cincović, S. Zec, M.I. Čomor, J. M. Nedeljković, Influence of Fe₂O₃-filler on the thermal properties of polystyrene, *J. Mater. Sci. Lett.* **22** (2003) 235–237.
- [17] M. Marinović-Cincović, Z.V. Šaponjić, V. Djoković, S.K. Milonjić, J.M. Nedeljković, The influence of hematite nano-crystals on the thermal stability of polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* **91** (2006) 313–316.

- [18] V. Djoković, J.M. Nedeljković, Stress relaxation in hematite nanoparticles-polystyrene composites, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 994–997.
- [19] M. Marinović-Cincović, M.Č. Popović, M.M. Novaković, J.M. Nedeljković, The influence of β -FeOOH nanorods on the thermal stability of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 70–74.
- [20] H. Yaoxing, M. Xinsheng, C. Hongming, Z. Haiyung, W. Qiufang, Morphological study and thermal analysis of surface modified α -FeOOH via in situ polymerization of methyl methacrylate, *Mater. Res. Bull.* **39** (2004) 1159–1166.
- [21] T. Wan, F. Feng, Y.-C. Wang, Structure and thermal properties of titanium dioxide/polyacrylate nanocomposites, *Polym. Bull.* **56** (2006) 413–426.
- [22] S.G. Starodoubtsev, E.V. Saenko, A.R. Khokhlov, V.V. Volkov, K.A. Dembo, V.V. Klechkovskaya, E.V. Shtykova, I.S. Zhanaveskina, Poly(acrylamide) gels with embedded magnetite nanoparticles, *Microelectron. Eng.* **69** (2003) 324–329.
- [23] F. Mammari, L. Rozes, E. Le Bourhis, C. Sanchez, Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 267–272.
- [24] L.-H. Lee, W.-C. Chen, High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials, *Chem. Mater.* **13** (2001) 1137–1142.
- [25] A.H. Yuwono, B. Liu, J. Xue, J. Wang, H.I. Elim, W. Ji, Y. Li, T.J. White, Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO₂-PMMA nanohybrids, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 2978–2987.
- [26] A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez Cuesta, Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.* **89** (2005) 344–352.
- [27] A. Laachachi, M. Cochez, E. Leroy, M. Ferriol, J.M. Lopez Cuesta, Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates, *Polym. Degrad. Stab.* **92** (2007) 61–69.
- [28] A. Laachachi, M. Cochez, M. Ferriol, J.M. Lopez Cuesta, E. Leroy, Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA), *Mater. Lett.* **59** (2005) 36–39.
- [29] X. Chen, Preparation and property of TiO₂ nanoparticle dispersed polyvinyl alcohol composite materials, *J. Mater. Sci. Lett.* **21** (2002) 1637–1639.
- [30] C.-C. Weng, K.-H. Wei, Selective Distribution of Surface-Modified TiO₂ Nanoparticles in Polystyrene-*b*-poly (Methyl Methacrylate) Diblock Copolymer, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2936–2941.
- [31] D. Koziej, F. Fischer, N. Kränzlin, W.R. Caseri, M. Niederberger, Nonaqueous TiO₂ Nanoparticle Synthesis: a Versatile Basis for the Fabrication of Self-Supporting, Transparent, and UV-Absorbing Composite Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1** (2009) 1097–1104.
- [32] C.H.M. Caris, R.P.M. Kuijpers, A.M. Van Herk, A.L. German, Kinetics of (co)polymerization at the surface of inorganic submicron particles in emulsion-like systems, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **35/36** (1990) 535–548.
- [33] C.H.M. Caris, L.P.M. Van Elven, A.M. Van Herk, A.L. German, Polymerization of MMA at the surface of inorganic submicron particles, *Br. Polym. J.* **21** (1989) 133–140.
- [34] A.M. De Oliveira, M.L.C.P. Da Silva, G.M. Alves, P.C. De Oliveira, A.M. Dos Santos, Encapsulation of TiO₂ by emulsion polymerization with methyl methacrylate (MMA), *Polym. Bull.* **55** (2005) 477–484.
- [35] M. Yang, Y. Dan, Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles, *Colloid Polym. Sci.* **284** (2005) 243–250.
- [36] L. Zan, L. Tian, Z. Liu, Z. Peng, A new polystyrene-TiO₂ nanocomposite film and its photocatalytic degradation, *Appl. Catal. A-Gen.* **264** (2004) 237–242.
- [37] B. Erdem, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4419–4430.
- [38] B. Erdem, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO₂ particles, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4431–4440.
- [39] B. Erdem, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4441–4450.
- [40] S.M. Khaled, R. Sui, P.A. Charpentier, A.S. Rizkalla, Synthesis of TiO₂-PMMA Nanocomposite: Using Methacrylic Acid as a Coupling Agent, *Langmuir* **23** (2007) 3988–3995.
- [41] B.J. Park, J.H. Sung, K.S. Kim, I. Chin, H.J. Choi, Preparation and Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Coated TiO₂ Nanoparticles, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* **45** (2006) 53–60.
- [42] M. El Fray, A.R. Boccaccini, Novel hybrid PET/DFA-TiO₂ nanocomposites by in situ polycondensation, *Mater. Lett.* **59** (2005) 2300–2304.
- [43] E. Džunuzović, K. Jeremić, J.M. Nedeljković, In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ nanoparticle, *Eur. Polym. J.* **43** (2007) 3719–3726.
- [44] E. Džunuzović, M. Marinović-Cincović, J. Vuković, K. Jeremić, J.M. Nedeljković, Thermal Properties of PMMA/TiO₂ Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization, *Polym. Comp.* **30** (2009) 737–742.
- [45] M. Kobayashi, R. Matsuno, H. Otsuka, A. Takahara, Precise surface structure control of inorganic solid and metal oxide nanoparticles through surface-initiated radical polymerization, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7** (2006) 617–628.

- [46] R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka, A. Takahara, Polystyrene-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxyl-Mediated Radical Polymerization, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3–5.
- [47] Lj. Vračar, A. Despić, V. Dražić, S. Zečević, K. Jeremić, D. Jovanović, S. Jovanović, M. Maksimović, B. Nikolić, D. Ovcin, D. Šepa, Eksperimentalna fizička hemija, TMF, Beograd, 2004
- [48] L.X. Chen, T. Rajh, W. Jäger, J. Nedeljković, M.C. Thurnauer, X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles, *J. Synchrotron Rad.* **6** (1999) 445–447.
- [49] T. Rajh, J.M. Nedeljković, L.X. Chen, O. Poluektov, M.C. Thurnauer, Improving optical and charge separation properties of nanocrystalline TiO₂ by surface modification with vitamin C, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3515–3519.
- [50] T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates), *Macromolecules* **19** (1986) 2160–2168.
- [51] I.G. Popović, L. Katsikas, H. Weller, S. Schrötter, J.S. Veličković, Polymerization studies: The application of differential thermogravimetric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 1475–1482.
- [52] I.G. Popović, L. Katsikas, U. Müller, J.S. Veličković, H. Weller, The homogeneous photopolymerization of methyl methacrylate by colloidal cadmium sulfide, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 889–904.
- [53] L. Katsikas, J.S. Veličković, H. Weller, I.G. Popović, Thermogravimetric characterisation of poly(methyl methacrylate) photopolymerised by colloidal cadmium sulphide, *J. Therm. Anal.* **49** (1997) 317–323.
- [54] I. Kubo, N. Masuoka, P. Xiao, H. Haraguchi, Antioxidant Activity of Dodecyl Gallate, *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002) 3533–3539.
- [55] T. Hirata, T. Kashiwagi, J.E. Brown, Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): Weight loss, *Macromolecules* **18** (1985) 1410–1418.
- [56] J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate), *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 8087–8092.
- [57] T. Kashiwagi, T. Hirata, J.E. Brown, Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): Molecular weight, *Macromolecules* **18** (1985) 131–138.
- [58] R.K. Sharma, M.C. Bhatnagar, G.L. Sharma, Mechanism in Nb doped titania oxygen gas sensor, *Sens. Actuators: B Chem.* **46** (1998) 194–201.
- [59] B.J. Ash, L.S. Schadler, R.W. Siegel, Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites, *Mater. Lett.* **55** (2002) 83–87.
- [60] P. Rittigstein, J.M. Torkelson, Polymer–Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **44** (2006) 2935–2943.

SUMMARY**INFLUENCE OF THE WAY OF SYNTHESIS OF POLY(METHYL METHACRYLATE) IN THE PRESENCE OF SURFACE MODIFIED TiO₂ NANOPARTICLES ON THE PROPERTIES OF OBTAINED NANOCOMPOSITES**

Enis S. Džunuzović¹, Milena T. Marinović-Cincović², Jasna V. Džunuzović³, Katarina B. Jeremić¹, Jovan M. Nedeljković²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

²Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

³Center for Chemistry, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Incorporation of inorganic nanoparticles can significantly affect the properties of the polymer matrix. The properties of polymer nanocomposites depend on the type of incorporated nanoparticles, their size and shape, their concentration, and interactions with the polymer matrix. Homogeneity of polymer nanocomposites is influenced very much by the preparation method. In this study, TiO₂ nanoparticles surface modified with 6-palmitate ascorbic acid (6-PAA) were encapsulated in poly(methyl methacrylate) (PMMA) by *in situ* radical polymerization of methyl methacrylate initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). The surface modification of the TiO₂ nanoparticles was achieved by the formation of a charge transfer complex between TiO₂ nanoparticles and 6-palmitate ascorbic acid. The radical polymerization of MMA in the presence of TiO₂-PAA nanoparticles was conducted in solution (PMMA/TiO₂-PAA-R), in bulk (PMMA/TiO₂-PAA-M) or in suspension (PMMA/TiO₂-PAA-S). The main purpose of this study was to investigate the influence of the preparation method on the molar masses and thermal properties of PMMA/TiO₂-PAA nanocomposite. It was obtained that molar masses of PMMA extracted from the composites had smaller values compared to molar masses of pure PMMA synthesized in the same manner, which indicated that TiO₂-PAA nanoparticles affected the reaction of termination. Thermal properties were investigated by DSC and TGA. The values of glass transition temperature, T_g , were influenced by the way the radical polymerization was conducted, even in the case of the pure PMMA. The T_g of composite samples was always smaller than the value of the corresponding PMMA sample and the smallest value was obtained for PMMA/TiO₂-PAA-M since they contained the largest amount of low molar mass residue. The TGA results showed that thermal and thermooxidative stability of polymer composites obtained in solution and in suspension was better than for the pure PMMA obtained in the same way.

Ključne reči: Nanokompoziti • Poli(metil metakrilat) • TiO₂ • Radikalna polimerizacija

Key words: Nanocomposites • Poly(methylmethacrylate) • TiO₂ • Radical polymerization