

CONFERENCE PROCEEDINGS

ZBORNIK RADOVA

20th International Conference on Materials

MATRIB 2019

Vela Luka

Island of Korčula, Croatia

June 27th – 29th 2019

ORGANIZED BY:

- **Croatian Society for Materials and Tribology - Croatia**
- Dublin Institute of Technology -Ireland
- Institute of Materials and Machine Mechanics Slovak Academy of Sciences - Slovakia
- Istarsko Veleučilište-Hrvatska / Istituto Di Studi Superiori Dell'istria -Croatia
- Josip JurajStrossmayer University of Osijek, Mechanical Engineering Faculty in Slavonski brod, Croatia
- University of Rijeka, Department of Polytechnic – Croatia
- University of Rijeka, Technical Faculty – Croatia
- University North -Croatia
- University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts – Croatia
- University of Zagreb, Faculty of Metallurgy – Croatia

UDER THE PATRON OF:

- University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture – Croatia
- Croatian Chamber of Economy

20th International Conference on Materials

MATRIB 20th 19

PUBLISHER:

HDMT – Hrvatsko Društvo za Materijale i Tribologiju
Ivana Lučića 1, 10 000 Zagreb, Croatia
www.hdmt.hr

EDITORS:

Sanja Šolić / Zdravko Schauperl / Daniel Pugar

ISSN 2459-5608

Cover desing:

Anja Zorko, University North

Cover photo: dr.sc. **Sanja Šolić** – continuously cooled medium carbon steel ($\vartheta_a = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{hl} = 0,05\text{ }^{\circ}\text{C/s}$)
– mixed microstructure of martensite, bainite and pearlite (FE-SEM JEOL JSM6500F / IMT, Ljubljana)

PRINT:

University North – University Center Varaždin
Center for Digital Printing

ISSUE:

110

PROGRAMME COMMITTEE:

- **Sanja Šolić (Croatia) / president**
- Bojan Podgornik (Slovenia)
- Daniel Pugar (Croatia)
- Dario Iljkić (Croatia)
- David Kennedy (Ireland)
- Igor Majnarić (Croatia)
- Ivan Samardžić (Croatia)
- Ivica Kladarić (Croatia)
- Jan Meneve (Belgium)
- Jaroslav Jerz (Slovakia)
- Klaudijo Pap (Croatia)
- Krešimir Grilec (Croatia)
- Lidija Runko Luttenberger (Croatia)
- Marin Milković (Croatia)
- Marko Dunđer (Croatia)
- Matjaž Godec (Slovenia)
- Maurice Grech (Malta)
- Miroslav Mikota (Croatia)
- Natalija Dolić (Croatia)
- Nikola Mrvac (Croatia)
- Robert Basan (Croatia)
- Sanja Grbac Babić (Croatia)
- Stanislav Kurajica (Croatia)
- Stjepan Kožuh (Croatia)
- Vlado Trpoša (Croatia)
- Zdravko Schauperl (Croatia)

ORGANIZING COMMITTEE:

- Vinko Ivušić / president
- Antoneta Tomljenović
- Dalibor Viderščak
- Danko Kosor
- Dario Matika
- Darko Andreis
- Davor Mandić
- Denis Prusac
- Dinko Prižmić
- Ivana Pavlović
- Mateja Šnajdar Musa
- Matija Sakoman
- Sunčana Smokvina Hanza
- Suzana Jakovljević
- Tamara Aleksandrov Fabijanić
- Tea Marohnić
- Zdenka Zovko Brodarac
- Željko Alar
- Željko Maričić

REVIEW COMMITTEE:

- Željko Alar, UniZg FSB
- Tamara Aleksandrov Fabijanić, UniZg FSB
- Damir Barbir, UniSt KTF
- Gorana Baršić, UniZg FSB
- Danko Ćorić, UniZg FSB
- Natalija Dolić, UniZg MF
- Tamara Holjevac Grgurić, UniZg MF
- Dario Iljkić, UniRi Riteh
- Hrvoje Ivanković, UniZg FKIT
- Miće Jakić, UniSt KTF
- Suzana Jakovljević, UniZg FSB
- Stanislav Kurajica, UniZg FKIT
- Jelena Macan, UniZg FKIT
- Igor Majnarić, UniZg GRF
- Miroslav Mikota, UniZg GRF
- Sanja Perinović Jozić, UniSt KTF
- Ana Pilipović, UniZg FSB
- Anamarija Rogina, UniZg FKIT
- Ivan Stojanović, UniZg FSB
- Sanja Šolić, UniN
- Đuro Tunjić, UniN
- Zdravko Schauperl, UniZg FSB

ČVRSTOĆA ADHEZIJSKIH NANO-MODIFICIRANIH POLIVINIL-ACETATNIH SPOJEVA USLIJED PROMJENE TEMPERATURE I VLAGE

STRENGTH OF NANO-MODIFIED POLYVINYL-ACETATE ADHESIVE JOINTS AT TEMPERATURE AND HUMIDITY CHANGES

Gorana Petković¹, Ivana Bolanča Mirković¹, Suzana Pasanec Preprotić¹

¹ Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Original scientific paper / Izvorni znanstveni rad

Sažetak

Polivinil-acetatni (PVAc) adhezivi na bazi vode upotrebljavaju se pri proizvodnji malih naklada grafičkih proizvoda. Kako bi se prevladali nedostaci PVAc-a, kao što je niska otpornost na vremenske uvjete i vlagu, ali i povećala čvrstoća polivinil-acetatnih adhezijskih spojeva povode se brojna istraživanja o modifikacijama PVAc adheziva nanočesticama. Cilj ovog rada je povećati čvrstoću polivinil-acetatnih adhezijskih spojeva dodavanjem 1 % silika (SiO₂) nanočestica i 1 % titan-dioksida (TiO₂) nanočestica u adhezijskom sustavu papir-papir. Ispituje se i utjecaj promjene temperature i vlage (63 °C i 12 % RV; 0 °C i 50 % RV) na čvrstoću adhezijskih spojeva, kao i uspješnost modifikacije PVAc-a nanočesticama u svrhu povećanja otpornost adhezijskih spojeva na spomenute promjene. Evaluacija čvrstoće ispitivanih adhezijskih spojeva i modifikacije PVAc adheziva temelji se na rezultatima testova ljuštenja (*T-peel test*), za pet vrsta papira različitog sastava, namjene i gramature (bezdrveni nepremazani, bezdrveni premazani, voluminozni, uredski i 100 % reciklirani uredski papir; 80 – 115 g/m²).

Ključne riječi: polivinil-acetatni adheziv, adhezijski spoj, test ljuštenja, nanočestice, nano-adhezivi.

Abstract

Polyvinyl-acetate (PVAc) adhesives are used in short run production of graphic products. In order to overcome PVAc disadvantages, such as low resistance to weather and moisture, and to increase the strength of polyvinyl-acetate adhesive joints, numerous studies on PVAc adhesive modification by adding nanoparticles were carried out. The aim of this research is to increase the strength of polyvinyl-acetate adhesive joints by adding 1 % of silica (SiO₂) nanoparticles and 1 % of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in paper-paper adhesive system. In addition, the strength of adhesive joints at temperature and humidity changes (63 °C i 12 % RH; 0 °C i 50 % RH) is investigated, as well as enhancement of adhesive joints resistance on above-mentioned conditions due to PVAc modification with nanoparticles. The evaluation of adhesive joints strength and modification of PVAc adhesive is based on the peeling test results (*T-peel test*), for five types of paper with different paper composition, purpose and grammage (woodfree uncoated, woodfree coated, bulky, office and 100 % recycled office paper; 80 – 115 g/m²).

Keywords: polyvinyl-acetate adhesive, adhesive joint, peel test, nanoparticles, nano-adhesives.

1. UVOD

Odabir vrste adheziva ovisi o svojstvima adhirenata, dostupnoj tehnologiji, samom procesu lijepljenja te veličini proizvodnje. U doradnoj grafičkoj proizvodnji, a posebno u knjigoveštvu, upotrebljavaju se polivinil-acetatni (PVAc) adhezivi na bazi vode, taljivi etilen vinil-acetatni (EVA) i reaktivni taljivi poliuretanski (PUR) adhezivi. PVAc adhezivi pogodni su za sljepljivanje papira, plastike, metalnih folija, koža, tkanina i drva. Glavne prednosti PVAc-a su njihova jednostavna upotreba, široka primjena i dostupnost, mala cijena, elastičnost osušenog adhezijskog spoja te ekološka i zdravstvena ispravnost. Kako bi se prevladali glavni nedostaci PVAc-a, kao što su niska otpornost na vremenske uvjete i vlagu te sporo sušenje, te kako bi se povećala čvrstoća adhezijskih spojeva [1]–[4], u posljednjih nekoliko godina provode se brojna istraživanja vezana uz modifikacije PVAc-a nanočesticama. Uz učinkovitu disperziju nanočestica u odabranom adhezivu, postizanje značajnih promjena moguće je uz veoma malen udio nanočestica, čime polimerni nanokompoziti nalaze svoju primjenu i dobivaju na značaju u različitim industrijama. Nanokompoziti kombiniraju pozitivne karakteristike anorganskih čestica s prednostima odabranih polimernih materijala [5]–[9]. Uspješnost modifikacije PVAc-a nanočesticama moguće je evaluirati kroz cijeli niz mjernih, ali i vizualnih analiza. U ovom radu, utjecaj modifikacije PVAc adheziva nanočesticama silika (SiO_2) i titan-dioksida (TiO_2) ispituje se provedbom testova mehaničke čvrstoće adhezijskih spojeva – testovima ljuštenja (*T-peel test*). Provedbom testova čvrstoće u standardnim uvjetima, ali i uvjetima povećanja, odnosno smanjenja temperature i vlage, donose se zaključci o uspješnosti modifikacije PVAc-a nanočesticama, odnosno pozitivnom utjecaju nanočestica na povećanje otpornosti adhezijskih spojeva na promjene temperature i vlage. Testovima ljuštenja nastoje se simulirati uvjeti kranjeg korištenja ispitivanih adhezijskih spojeva. Dobiveni rezultati najčešće se koriste za uspoređivanje mehaničke otpornosti različitih vrsta adheziva pri istoj aplikaciji, a ne za brojčano definiranje čvrstoće spoja [10], [11]. Rezultati ovise o mnogo faktora, kao što su kut ljuštenja, svojstva adheziva, mehaničke i fizikalne karakteristike substrata, temperatura okoline i relativna vlažnost zraka, postupcima kondicioniranja te kohezijskim svojstvima substrata i adheziva [12], [13].

248

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Papir

Pri formiranju adhezijskih spojeva, u svrhu procjene njihove čvrstoće, upotrebjeno je pet vrsta papira različitog sastava, namjene i gramature: bezdrvni nepremazani (AMBER GRAPHICS), bezdrvni premazani (GARDA GLOSS), voluminozni (MUNKEN WHITE), uredski (NAVIGATOR UNIVERSAL) i 100 % reciklirani uredski papir (RECY OFFICE). Standardiziranim metodama odredila se debljina (ISO 534:2011), površinska upojnosti (T441 om-13), sadržaja pepela (T413 om-17) i mehanička (vlačna) čvrstoće (ISO 1924-2:2008) ispitivanih papira. Gramature i hrapavosti papira navedene su prema tehničkim listovima ispitivanih papira. Svojstva papira i njihove oznake korištene u ovom radu prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1: Svojstva ispitivanih papira

Naziv papira:	AMBER GRAPHICS	GARDA GLOSS	MUNKEN WHITE	NAVIGATOR UNIVERSAL	RECY OFFICE
Vrsta papira:	bezdrveni nepremazani	bezdrveni premazani	voluminozni	uredski	uredski, 100% reciklirani
Oznaka:	WFU	WFC	CW	WFOffice	CROffice
Gramatura [g/m ²]:	100	115	90	80	80
Hrapavost (Bendtsen) [ml/min]:	160	80	300	120	225
Debljina [μm]:	122 ± 1	84 ± 2	134 ± 1	109 ± 1	100 ± 1
Upojnost (Cobb) [g/m ²]:	A: 30,19 ± 2,26 B: 29,33 ± 2,15	A: 64,86 ± 1,16 B: 65,66 ± 2,30	A: 29,10 ± 0,93 B: 30,14 ± 1,48	A: 41,43 ± 1,63 B: 41,27 ± 2,52	A: 25,28 ± 1,80 B: 26,03 ± 2,96
Pepeo [%]:	16,47 ± 0,23	30,75 ± 0,56	13,62 ± 0,44	13,67 ± 0,79	16,62 ± 0,32
Mehanička čvrstoća [kN/m]:	MD: 4,71 ± 0,28 CD: 2,33 ± 0,24	MD: 3,64 ± 0,24 CD: 2,12 ± 0,08	MD: 4,11 ± 0,13 CD: 1,53 ± 0,11	MD: 6,08 ± 0,18 CD: 2,28 ± 0,09	MD: 3,29 ± 0,12 CD: 1,12 ± 0,27

2.2. Adheziv

Za potrebe ovog istraživanja odabran je adheziv komercijalnog naziva SIGNOKOL L na bazi vodene disperzije polivinil-acetata, 45 ± 2 % sadržaja suhe tvari s mogućnošću korekcije viskoziteta dodatkom do 5 % vode na ukupnu masu adheziva. S obzirom na već provedena preliminarna ispitivanja optimalnog udjela vode (0 %, 2,5 % i 5 %) mjerenjem kontaktnog kuta metodom viseće kapi na goniometru, u svrhu procjene površinske energije ispitivanih uzoraka papira i adheziva, te na temelju rezultata o najučinkovitijem prijanjanju PVAc adheziva s 0 % vode [14], u ovom istraživanju PVAc adhezivu nije dodavana voda.

2.3. Nanočestice

U svrhu modifikacije PVAc adheziva nanočesticama odabrane su hidrofbne silika (SiO₂) AEROSIL R 8200 nanočestice i hidrofilne titan-dioksid (TiO₂) AEROXIDE P25 nanočestice. Obje vrste čestica su u praškastom obliku, visoke čistoće (≥ 99.8 % SiO₂; ≥ 99.5 % TiO₂), bijele boje i bez mirisa, ali različite specifične površine (BET) ($135\text{--}185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ SiO₂; $35\text{--}65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ TiO₂).

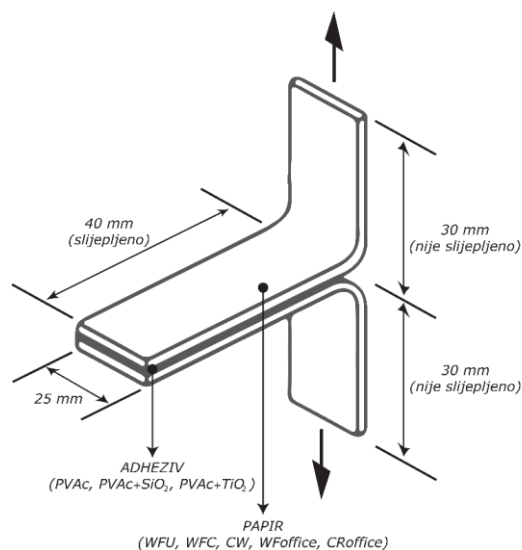
2.4. Priprema adheziva

Postizanje značajnih promjena i poboljšanje učinkovitosti PVAc-a moguće je uz veoma malen udio nanočestica. Na temelju provedenih preliminarnih ispitivanja optimalnog udjela nanočestica (1 %, 2 % i 3 %) mjerenjem kontaktnog kuta, ali i analizom morfološke strukture pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), optimalni udio nanočestica SiO₂ i TiO₂ za potrebe ovog istraživanja je 1 %. Kako bi se ostvario puni potencijal nanokompozita, učinkovita disperzija nanočestica u PVAc adhezivu postignuta je miješanjem IKA T 25 ULTRA-TURRAX

homogenizatorom u trajanju od 15 minuta. Prvih 5 minuta brzina miješanja se kontinuirano povećavala do 7000 okr/min, a potom je 10 minuta bila stalna - 7000 okr/min.

2.5. Priprema uzoraka

Za pripravu uzoraka prema ASTM D1876-08(2015)e1 standardu svi arci su izrezani na iste dimenzije - 210 x 70 mm. Dva istovrsna papira sljepljivana su 40 mm po visini, pazeći na smjer toka vlaknaca, kako bi se formirali adhezijski spojevi prikladni za ispitivanje ljuštenja (*peel test*). Za svaku ispitivanu skupinu spojeva, pripremljeni su uzorci u uzdužnom (*machine direction* - MD) i poprečnom smjeru (*cross direction* – CD) toka vlaknaca. Postupak sljepljivanja uključivao je nanos adheziva kistom na samo jednu papirnu podlogu, sljepljivanje s drugom papirnom podlogom te prešanje i sušenje tako nastalih adhezijskih spojeva (*T-peel panels*). Nakon jednosatnog prešanja pritiskom silom od 3 Pa i ukupnog vremena sušenja od 48 h, rezanjem dobivenih adhezijskih spojeva na trakice širine 25 mm, dobiveni su standardni uzorci potrebni za provedbu testa ljuštenja (*T-peel test stripes*). Izgled dobivenih uzoraka prikazan je na Slici 1. Za svaku ispitivanu skupinu pripremljeno je više od 50 uzoraka, za oba smjera toka vlaknaca, nakon čega je mjerenjem debljine nanosa adheziva ($53,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ (CD), $63,5 \pm 1,4 \mu\text{m}$ (MD)) provedena selekcija po 30 uzoraka, za svaki smjer toka vlaknaca potrebnih za provedbu testiranja čvrstoće adhezijskih spojeva.



Slika 1: Shematski prikaz uzorka za provedbu testa ljuštenja

2.6. Test ljuštenja

Određivanje čvrstoće adhezijskih spojeva, usporedba čvrstoće spojeva prilikom upotrebe PVAc i nano-PVAc adheziva te ispitivanje otpornosti čvrstoće spojeva pri promjeni temperature i vlage, temelji se na rezultatima testova ljuštenja (*T-peel test*). Testovi ljuštenja provode se prema ASTM D1876-08(2015)e1 metodi za oba smjera toka vlaknaca papira, pomoću MARK 10 ES30 uređaja opremljenog digitalnim uređajem za mjerenje sile i paralelnim hvataljkama tipa G1015-1. Prema spomenutoj metodi, otpornost adhezijskih spojeva na ljuštenje opisuje se kao sila po jedinici širine, mjerena duž linije veza, a potrebna za razdvajanje ispitivanog adhezijskog spoja. Kako bi se ispitala otpornost adhezijskih

spojeva na promjenu temperature i vlage, prema metodi ASTM D 1151-00, sve skupine adhezijskih spojeva testirane su u standardnim uvjetima, ali i uvjetima povišene, odnosno smanjene temperature i vlage. Nakon izrade uzoraka potrebnih za provedbu testova, uzorci su sedam dana kondicionirani u standardnim uvjetima (50 ± 2 % RV; 23 ± 1 °C). Nakon kondicioniranja, trećina svih skupina uzoraka podvrgnuta je ispitivanju čvrstoće adhezijskih spojeva, čime je omogućena usporedba čvrstoća PVAc i nano-PVAc adheziva, ali i dobivanje referentnih vrijednosti potrebnih za ispitivanje otpornosti adhezijskih spojeva na promjenu temperature i vlage. Preostali uzorci izloženi su temperaturama od 63 °C i 12 % relativne vlažnosti zraka, odnosno 0 °C i 50 % relativne vlažnosti zraka, u trajanju od sedam dana. Ispitivanje čvrstoće tih adhezijskih spojeva provedeno je nakon četiri sata kondicioniranja uzoraka u standardnim uvjetima.

3. REZULTATI I ANALIZA

Čvrstoća adhezijskih spojeva pri standardnim uvjetima (23 °C, 50 % RV) prikazana je u Tablici 2. Prikazane su čvrstoće adhezijskih spojeva svih ispitivanih papira, za oba smjera toka vlaknaca te tri vrste adheziva – PVAc adheziv, PVAc adheziv modificiran s 1 % SiO₂ nanočestica te PVAc adheziv modificiran s 1 % TiO₂ nanočestica. Uz rezultate, prikazan je i postotak poboljšanja čvrstoće veze za svaku ispitivanu kombinaciju papira i nano-modificiranog adheziva u odnosu na čvrstoću adhezijskih spojeva s polivinil-acetatom.

Tablica 2: Čvrstoća adhezijskih spojeva pri standardnim uvjetima (23 °C, 50 % RV) uz izračun postotka poboljšanja čvrstoće spojeva modifikacijom PVAc adheziva nanočesticama

		ADHEZIV						
		PVAc	PVAc + SiO ₂		PVAc + TiO ₂			
		Čvrstoća [N/m]	Čvrstoća [N/m]	Poboljšanje [%]	Čvrstoća [N/m]	Poboljšanje [%]		
PAPIR	WFU	224 ± 19,60	232 ± 13,27	+ 3,57	238 ± 24,41	+ 6,25	MD	Tok vlaknaca [MD/CD]
		154 ± 20,10	176 ± 14,97	+ 14,29	168 ± 27,13	+ 9,10	CD	
	WFC	129 ± 13,11	150 ± 24,08	+ 16,28	148 ± 18,33	+ 14,73	MD	
		100 ± 8,94	106 ± 9,17	+ 6,00	104 ± 8,00	+ 4,00	CD	
	CW	228 ± 20,40	280 ± 17,89	+ 22,81	282 ± 24,41	+ 23,68	MD	
		168 ± 16,00	198 ± 14,00	+ 17,86	172 ± 25,61	+ 2,38	CD	
	WFOffice	234 ± 42,00	270 ± 44,05	+ 15,38	238 ± 36,28	+ 1,71	MD	
		134 ± 20,1	166 ± 28,36	+ 23,88	140 ± 12,65	+ 4,48	CD	
	CROffice	226 ± 18,00	256 ± 33,23	+ 13,27	230 ± 20,50	+ 1,77	MD	
		144 ± 13,42	154 ± 22,00	+ 6,94	152 ± 9,80	+ 5,55	CD	

Prema rezultatima u Tablici 2, zabilježno je poboljšanje čvrstoće kod svih ispitivanih adhezijskih spojeva dodatkom nanočestica u PVAc adheziv. Poboljšanje čvrstoće za spojeve s nano SiO₂-PVAc adhezivom u većini slučajeva bilo je nešto veće u odnosu na spojeve s nano TiO₂-PVAc adhezivom. Adhezijskih spojeve sa silika nanočesticama imali su povećanje u iznosu od 3,57 % - 22,81 % za uzdužni smjer toka vlaknaca (MD), odnosno 6 % - 23,88 % u poprečnom smjeru (CD). Dodatak titan-dioksid nanočestica rezultirao je povećanjem od 1,71 % - 23,68 % u uzdužnom smjeru (MD), odnosno 2,38 % - 9,10 % u poprečnom smjeru (CD). Uzimajući u obzir svojstva papira prikazana u Tablici 1 i čvrstoću PVAc adhezijskih spojeva iz Tablice 2, može se zaključiti kako hrapavost papira i sadržaj pepela najviše utječu na njihovu

čvrstoću. Spojevi s papirima veće hrapavosti i manjim sadržajem pepela ostvarili su veću čvrstoću (WFOffice – CW – CROffice – WFU – WFC (MD); CW – WFU – CROffice – WFOffice - WFC (CD)). Dodatkom SiO₂ nanočestica u adheziv najviše se povećala čvrstoća spojeva s CW papirom u uzdužnom smjeru toka vlaknaca (22,81 %), odnosno WFOffice papirom u poprečnom smjeru (23,88 %). Dodavanjem TiO₂ nanočestica, u uzdužnom smjeru se također najviše povećala čvrstoća spojeva s CW papirom (23,68 %), dok se u poprečnom smjeru najviše povećala čvrstoća spojeva s WFU papirom (9,1 %).

Tablica 3: Čvrstoća adhezijskih spojeva pri promjeni uvjeta (63 °C i 12 % RV; 0 °C i 50 % RV)

		ADHEZIV							
		PVAc		PVAc + SiO ₂		PVAc + TiO ₂			
		Čvrstoća [N/m]		Čvrstoća [N/m]		Čvrstoća [N/m]			
PAPIR	WFU	198 ± 28,91	174 ± 25,38	204 ± 17,44	182 ± 14,00	214 ± 25,38	194 ± 28,36	MD	Tok vlaknaca [MD/CD]
		134 ± 9,17	84 ± 8,00	152 ± 13,27	114 ± 18,00	156 ± 17,44	136 ± 23,32	CD	
	WFC	112 ± 22,27	108 ± 9,80	140 ± 15,49	132 ± 22,27	144 ± 21,54	140 ± 15,49	MD	
		84 ± 8,00	70 ± 10,00	100 ± 12,65	84 ± 8,00	102 ± 22,72	78 ± 28,91	CD	
	CW	176 ± 34,41	176 ± 35,55	214 ± 22,00	200 ± 17,89	235 ± 46,64	234 ± 32,31	MD	
		120 ± 15,50	130 ± 20,50	154 ± 23,75	174 ± 20,10	156 ± 12,00	134 ± 15,62	CD	
	WFOffice	172 ± 16,00	134 ± 15,62	200 ± 21,91	140 ± 36,24	207 ± 19,84	154 ± 22,00	MD	
		104 ± 8,00	90 ± 13,42	130 ± 13,42	114 ± 12,81	132 ± 22,27	112 ± 22,27	CD	
	CROffice	188 ± 27,13	188 ± 18,33	210 ± 27,20	202 ± 28,91	212 ± 13,27	216 ± 30,73	MD	
		122 ± 14,00	102 ± 6,00	128 ± 20,40	124 ± 8,00	136 ± 14,97	138 ± 18,87	CD	
		63 °C 12 % RV	0 °C 50 % RV	63 °C 12 % RV	0 °C 50 % RV	63 °C 12 % RV	0 °C 50 % RV		

U Tablici 3 prikazane su vrijednosti čvrstoće adhezijskih spojeva pri promjeni temperature i vlage. Prema standardu ASTM D 1151-00, čvrstoća spojeva ispitana je za sve adhezijske spojeve nakon povećanja temperature na 63 °C te smanjenja relativne vlažnosti zraka na 12 %, odnosno nakon smanjenja temperature na 0 °C uz zadržavanje relativne vlažnosti zraka od 50 %. Smanjenje čvrstoće, u odnosu na čvrstoću u standardnim uvjetima, zabilježeno je kod svih ispitivanih uzoraka. Iz priloženih rezultata može se zaključiti kako na smanjenje čvrstoće više utječe snižavanje nego povećanje temperature. Usporedbom čvrstoće spojeva, ovisno o vrsti adheziva, vidljivo je da je čvrstoća adhezijskih spojeva pri promjeni temperature i vlage veća prilikom korištenja adheziva s nanočesticama, a vrijednosti čvrstoće adhezijskih spojeva s nano TiO₂-PVAc adhezivom veće su u odnosu na nano SiO₂-PVAc adheziv, neovisno o vrsti papira, smjeru toka vlaknaca ili ispitivanim temperaturnim i vlažnim uvjetima.

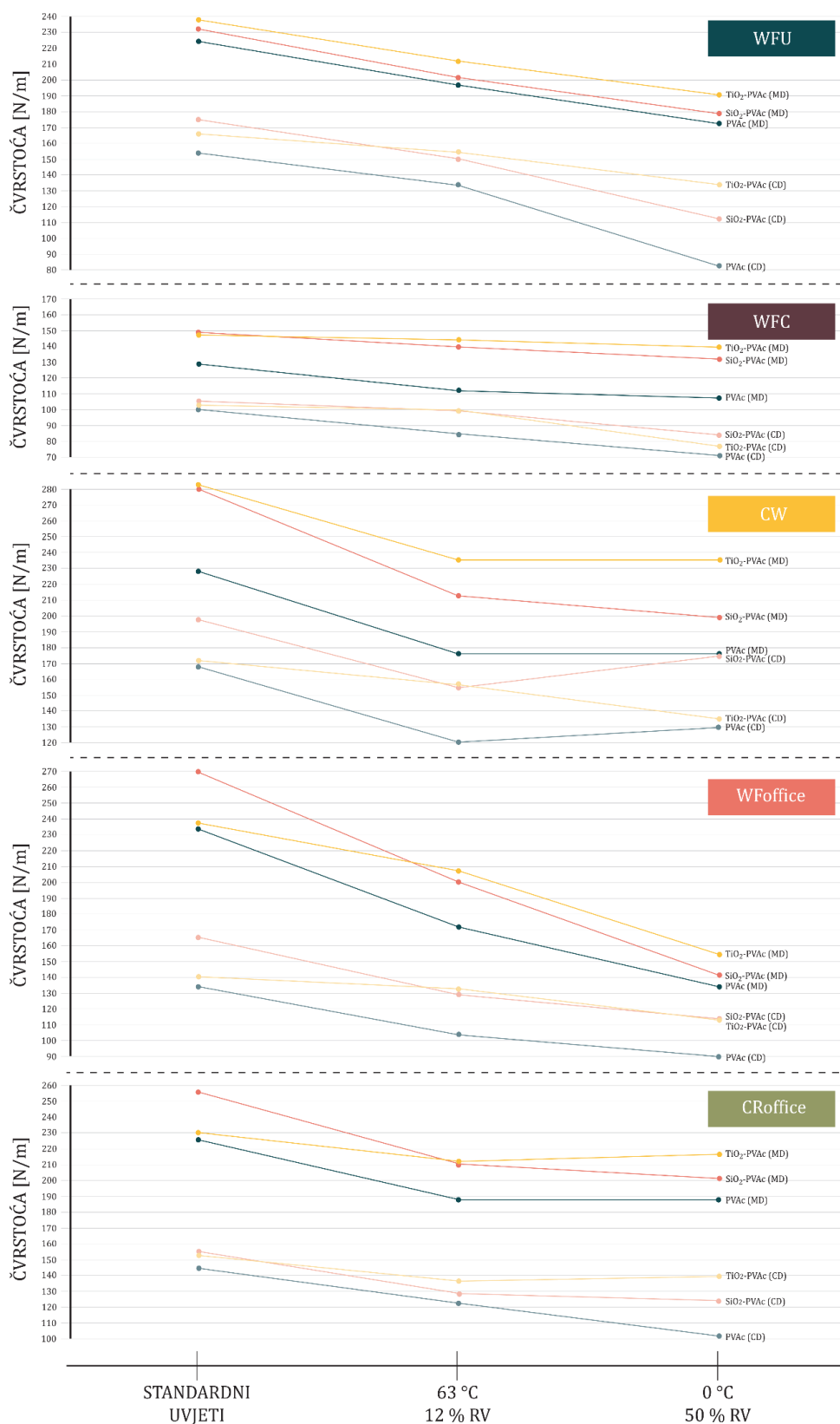
Tablica 4 prikazuje smanjenje čvrstoće adhezijskih spojeva uslijed promjene temperature i vlage, za svaku ispitivanu kombinaciju papira i adheziva, izraženu u postocima u odnosu na vrijednosti čvrstoće istih spojeva pri standardnim uvjetima.

Tablica 4: Izračun postotka smanjenja čvrstoće pri povećanju/smanjenju temperature i vlage

		ADHEZIV							
		PVAc		PVAc + SiO ₂		PVAc + TiO ₂			
		Smanjenje [%]		Smanjenje [%]		Smanjenje [%]			
PAPIR	WFC	- 11,61	- 22,32	- 12,07	- 21,55	- 10,08	- 18,49	MD	Tok vlaknaca [MD/CD]
		- 12,99	- 45,45	- 13,64	- 35,23	- 7,14	- 19,05	CD	
	WFO	- 13,18	- 16,28	- 6,67	- 12,00	- 2,70	- 5,41	MD	
		- 16,00	- 30,00	- 5,66	- 20,75	- 1,92	- 25,00	CD	
	CW	- 22,81	- 22,81	- 23,57	- 28,57	- 16,67	- 17,02	MD	
		- 28,57	- 22,62	- 22,22	- 12,12	- 9,30	- 22,09	CD	
	WFO	- 26,50	- 42,74	- 25,93	- 48,15	- 13,03	- 35,29	MD	
		- 22,39	- 32,84	- 21,69	- 31,33	- 5,71	- 20,00	CD	
	CRO	- 16,81	- 16,81	- 17,97	- 21,09	- 7,83	- 6,09	MD	
		- 15,28	- 29,17	- 16,88	- 19,48	- 10,53	- 9,21	CD	
			63 °C 12% RV	0 °C 50% RV	63 °C 12% RV	0 °C 50% RV	63 °C 12% RV	0 °C 50% RV	

Pri povećanju temperature na 63 °C i smanjenju relativne vlažnosti zraka na 12 %, čvrstoća PVAc adhezijskih spojeva smanjila se za od 11,61 % do 28,57 %. Smanjenje čvrstoće nano SiO₂-PVAc adhezijskih spojeva bila je nešto niža, od 5,66 % do 25,93 %. Adhezijski nano TiO₂-PVAc spojevi pokazali su se kao najotporniji na temperaturne promjene i promjene vlage sa smanjenjem od 1,92 % do 16,67 %. Prilikom smanjenju temperature na 0 °C i zadržavanja uvjeta relativne vlažnosti zraka, smanjenje čvrstoće PVAc adhezijskih spojeva bilo je od 16,28 % do 45,45 %. Čvrstoća nano SiO₂-PVAc adhezijskih spojeva smanjila se za od 12 % do čak 48,15 %, a nano TiO₂-PVAc spojevi opet su se pokazali najotporniji sa smanjenjem od 5,41 % do 35,29 %. Temperaturne promjene i promjene vlage najmanje su utjecale na adhezijske spojeve s WFC papirom u oba smjera toka vlaknaca, a najviše na spojeve s WFO u uzdužnom, odnosno na spojeve s WFU papirom u poprečnom smjeru toka vlaknaca papira.

Zbog velike količine podataka, a u svrhu bolje interpretacije rezultata, čvrstoće svih ispitivanih adhezijskih spojeva u standardnim uvjetima te u uvjetima promjenjene temperature i relativne vlažnosti zraka, prikazani su na Slici 2.



Slika 2: Čvrstoća svih ispitivanih adhezijskih spojeva u oba smjera toka vlaknaca

4. ZAKLJUČCI

Zbog velikog broja interakcija koje se javljaju prilikom formiranja adhezijskih spojeva u ispitivanom adhezijskom sustavu papir-papir, međuovisnosti ispitivanih parametara te nekoliko nedostataka vezanih uz upotrebljene metode, nije lako jednostavno i nedvosmisleno interpretirati dobivene rezultate. Procjena kvalitete i čvrstoće adhezijskih spojeva je veoma složen proces koji se mora sastojati od velikog broja mjernih, ali i vizualnih analiza. Cilj ovog rada je ispitati utjecaj modifikacije PVAc adheziva nanočesticama silike i titan-dioksida na čvrstoću adhezijskih spojeva isključivo, za pet vrsta papira različitog sastava, namjene i gramature te utjecaj nanočestica na povećanje otpornosti adhezijskih spojeva prilikom promjene temperature i relativne vlažnosti zraka. Dodavanje nanočestica u PVAc adheziv rezultiralo je povećanjem čvrstoće adhezijskih spojeva, pri standardnim uvjetima (23 °C; 50 % RV), kod svih ispitivanih uzoraka i to u rasponu od 1,71 % do 23,88 %. Pобољшanje čvrstoće dodatkom 1 % SiO₂ nanočestica bilo je nešto veće u odnosu na rezultate čvrstoće prilikom dodavanja 1 % TiO₂ nanočestica. Spojevi papira veće hrapavosti i manjeg sadržaja pepela ostvarili su bolje rezultate čvrstoće. Sukladno većoj mehaničkoj čvrstoći papira u uzdužnom smjeru toka vlaknaca i rezultati čvrstoće adhezijskih spojeva u uzdužnom smjeru, prilikom testa ljuštenja, bili su veći u odnosu na poprečni smjer. Povećanjem temperature na 63 °C i smanjenjem relativne vlažnosti zraka na 12 %, odnosno smanjenjem temperature na 0 °C i zadržavanjem postojeće relativne vlažnosti zraka, došlo je do značajnog smanjenja čvrstoće adhezijskih spojeva. Na smanjenje čvrstoće spojeva nepovoljnije je utjecalo snižavanje temperature (smanjenje od 5,41 % do 48,15 %), nego povećanje temperature i smanjenje relativne vlažnosti zraka (smanjenje od 1,92 % do 28,57 %). Upotrebom nano-PVAc adheziva povećala se otpornost adhezijskih spojeva na promjenu čvrstoće spojeva prilikom temperaturnih promjena i promjena relativne vlažnosti zraka. Nano TiO₂-PVAc adheziv pokazao se otpornijim pri promjeni temperature i vlage u odnosu na nano SiO₂-PVAc adheziv, neovisno o vrsti papira, smjeru toka vlaknaca ili ispitivanim temperaturnim uvjetima.

255

LITERATURA

- [1] Ebnesajjad S. (Ed.), "Adhesives Technology Handbook", 2nd Edition, 2008, William Andrew.
- [2] Paris J., Adhesives for paper, board and foils, Int. J. Adhes. Adhes., 20-2, pp. 89–90, (2000).
- [3] Šedivka P., Bomba J., Böhm M., Boška P., Influence of Temperature on the Strength of Bonded Joints, Bioresource, 10-3, pp. 3999–4010, (2015).
- [4] Salvini A., Saija L.M., Finocchiaro S., Gianni G., Giannelli C., Tondi G., A new methodology in the study of PVAc-based adhesive formulations, J. Appl. Polym. Sci., 114-6, pp. 3841–3854, (2009).
- [5] Bardak T., Tankut A.N., Tankut N., Sozen E., Aydemir D., The effect of nano-TiO₂ and SiO₂ on bonding strength and structural properties of poly (vinyl acetate) composites, Measurement, 93, pp. 80–85, (2016).
- [6] Prolongo S., Gude M., Ureña A., "Nanoreinforced Adhesives", 2010, IntechOpen.
- [7] Shadlou S., Ahmadi-Moghadam B., Taheri F., Nano-Enhanced Adhesives: A Critical

Review, *Rev. Adhes. Adhes.*, 2-3, pp. 371–412, (2014).

- [8] Silvestre J., Silvestre N., De Brito J., Polymer nanocomposites for structural applications : Recent trends and new perspectives, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 23-11, pp. 1263–1277, (2016).
- [9] Pirzada T., Arvidson S.A., Saquing C.D., Shah S.S, Khan S.A., Hybrid silica-PVA nanofibers via sol-gel electrospinning, *Langmuir*, 28-13, pp. 5834–5844, (2012).
- [10] Duncan B., Crocker L., Review of Tests for Adhesion Strength, Technical report, (2001).
- [11] Zhang L., Wang J., A generalized cohesive zone model of the peel test for pressure-sensitive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 29-3, pp. 217–224, (2009).
- [12] Thouless M.D., Yang Q.D., A parametric study of the peel test, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 28-4–5, pp. 176–184, (2008).
- [13] Engerer J.D., Sancaktar E., The effects of partial bonding in load carrying capacity of single lap joints, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 31, pp. 373–379, (2011).
- [14] Petković G., Rožić, M., Vukoje M., Pasanec Preprotić, S., Interactions in Polyvinyl Acetate - Paper Adhesive Joint and Influence on its Adhesion Parameters, *Ann. Fac. Eng. Hunedoara – Int. J. Eng.*, 15-1, pp. 35–42, (2017).