

Poboljšanje mješljivosti u kompozitima poli(alkilmetakrilata) i celuloze kemijskom funkcionalizacijom

Štivojević, Matej

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:630864>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Matej Štivojević

**POBOLJŠANJE MJEŠIVOSTI U KOMPOZITIMA POLI(ALKIL-
METAKRILATA) I CELULOZE KEMIJSKOM
FUNKCIONALIZACIJOM**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Fabio Faraguna

Zagreb, rujan 2018.

Prije svega zahvaljujem svojoj obitelji što su mi omogućili studiranje i bili neprekidna podrška u svakom izazovu.

Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću što mi je dao priliku na suradnji, savjetima, pomoći i uloženom trudu pri izradi ovog diplomskog.

Zahvaljujem voditelju diplomskog rada, doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na velikom strpljenju, pomoći, razumijevanju, proširenju znanja i savjetima tokom eksperimentalnog dijela i pisanja rada.

Hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli tokom studiranja i njegovog završetka kojeg označava ovaj rad.

SAŽETAK

Polimerni kompoziti danas, zbog svojih svojstava, imaju brojne primjene u različitim granama ljudske djelatnosti i omogućavaju napredak svakodnevnog života. Celuloza kao punilo u kompozitima sve se više koristi zbog svoje velike dostupnosti, bioobnoljivosti i biorazgradljivosti zbog čega pridonosi zaštiti okoliša, na što se danas stavlja veliki naglasak. Osnovni problem primjene celuloze kao punila u polimernim kompozitima je njena mješivost s polimernom matricom. Kako bi se mješivost poboljšala, celuloza se kemijski modificira dodavanjem različitih funkcionalnih skupina. U ovom radu je pripravljeno 11 kompozita radikalnom polimerizacijom na bazi homopolimera poli(metil-metakrilata) i kopolimera poli(metil-metakrilata-*ko*-oktadecil-metakrilata) u molarnom omjeru 90:10 koji su upotrebljeni kao matrice te celuloze, odnosno kemijski modificirane celuloze, kao punila, u različitim masenim udjelima (1, 2,5 i 5 %). Celuloza se kemijski modificirala cijepljenjem poli(metil-metakrilatom) i na taj način se pokušala poboljšati njena mješivost u matrici. Pripravljenim polimerima, odnosno kompozitima, određivana su i uspoređivana neka ključna svojstva, poput raspodjele molekulskih masa, raspodjela punila u matrici, temperatura toplinskih prijelaza i toplinske stabilnosti. Navedena svojstva mjerena su različitim metodama karakterizacije: kromatografijom na propusnom gelu (GPC), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA).

Ključne riječi: kompoziti, celuloza, alkil-metakrilati, radikalna polimerizacija, GPC, SEM, DSC, TGA

SUMMARY

Polymer composites today, due to their properties, have numerous applications in different branches of human activity and allow the advancement of everyday life. Cellulose as a filler in composites is increasingly used because of its high availability, biodegradability and biodiversity, and contributes to environmental protection, which is currently being more and more popular. The basic problem of cellulose in composites is its matrix miscibility. To improve the miscibility, cellulose is chemically modified by adding different functional groups. In this work, 11 composites were synthesized by radical polymerization based on poly(methyl-methacrylate) homopolymer and poly(methyl-methacrylate-*ko*-octadecyl-methacrylate) copolymers which were used as matrices, while cellulose and chemically modified cellulose were used as fillers in various weight percentages (1, 2,5 and 5%). To get improvement in miscibility, cellulose was chemically modified with poly(methyl-methacrylate). Some key composite properties, such as molecular mass distribution, matrix and filler distribution, thermal transition temperature, and thermal stability, were determined. These properties were measured by various methods such as: gel permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), dynamic-mechanical analysis (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

Key words: composites, cellulose, radical polymerization, alkyl-methacrylates, GPC, SEM, DSC, TGA

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Kompoziti	2
2.1.1. Polimerni kompoziti	3
2.1.2. Svojstva polimernih kompozita	4
2.2. Polimeri	5
2.2.1. Podjela polimera	5
2.2.1.1. Podjela prema podrijetlu	5
2.2.1.2. Podjela prema reakcijskom mehanizmu	6
2.2.1.3. Podjela polimera s obzirom na vrstu ponavljanih jedinica u makromolekuli ...	6
2.2.1.4. Podjela s obzirom na vrstu lanca	9
2.2.1.5. Podjela s obzirom na primjenska svojstva	10
2.2.3. Polimeri estera metakrilatne kiseline	10
2.2.3.1. Poli(metil-metakrilat)	10
2.2.3.2. Poli(oktadecil-metakrilat)	11
2.3. Celuloza	11
2.3.1. Kemijska modifikacija celuloze	13
2.4. Kompoziti na bazi celuloze i polimera	14
2.5. Metode karakterizacije kompozita	15
2.5.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)	15
2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija, SEM	17
2.5.3. Termogravimetrijska analiza, TGA	18
2.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Materijali	20
3.2. Postupak polimerizacije	21
3.3. Funkcionalizacija celuloze	24
3.4. Prešanje kompozita	25
3.5. Postupci karakterizacije kompozita	26
3.5.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)	26
3.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	27
3.5.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	27

3.5.4. Pretražna elektronska spektroskopija (SEM)	28
4. REZULTATI I RASPRAVA	29
4.1. Utjecaj celuloze na molekulsku masu u kompozitima prilikom procesa polimerizacije	29
4.2. Morfologija kompozita.....	34
4.3. Utjecaj celuloze na toplinsku stabilnost	36
4.4. Utjecaj celuloze na toplinske fazne prijelaze	43
5. ZAKLJUČAK	47
6. POPIS SIMBOLA	50
7. LITERATURA.....	52
8. ŽIVOTOPIS	54

1.UVOD

Plastični (polimerni) materijali su neophodni u svakodnevnom životu, ali su jednako tako i važan zagađivač okoliša. Spaljivanjem plastičnih materijala na otvorenom oslobađaju se toksični plinovi, njihovim odlaganjem u prirodi i zbog njihove bionerazgradivosti, onečišćenost okoliša je sve veća.

Kako bi se smanjilo opterećenje okoline generirano odlaganjem korištenih plastičnih materijala, danas se sve više povećava interes za bioobnovljivim polimernim materijalima. Navedeni materijali se mogu preradom ponovno koristiti za istu uporabu, a odlaganjem u prirodu bi se u potpunosti mogli pretvoriti u vodu i ugljikov dioksid djelovanjem mikroorganizama.

Polimerni kompoziti s celulozom kao punilom danas sve više mogu zamijeniti tradicionalne plastične materijale. Celuloza, najrasprostranjeniji organski spoj na Zemlji, ima brojna pozitivna svojstva zbog kojih je njeno korištenje sve veće, a neka su bioobnovljivost i biorazgradljivost te već spomenuta dostupnost. Zbog dobrih mehaničkih svojstava, polimerni kompoziti s celulozom već danas uspješno mijenjaju klasične kompozite na bazi staklenog vlakna u automobilskoj, građevinskoj, kozmetičkoj industriji, te biomedicini.

Celuloza ima i svoje nedostatke, poput polarnosti i hidrofилnosti iz kojih proizlazi, loša mješivost u kompozitima s određenim polimernim matricama. Upravo ta mješivost, odnosno interakcija na relaciji matrica – punilo u kompozitima je najvažnija i jako utječe na mehanička i mnoga druga primjenska svojstva.¹

U ovom radu su radikalskom polimerizacijom pripremljeni homopolimer poli(metil-metakrilata) i kopolimer poli(metil-metakrilat-*ko*-oktadecil-metakrilat) u molarnom omjeru monomera 90:10, koji su djelovali kao matrice u kompozitima s celulozom kao punilom, odnosno funkcionaliziranom celulozom kao punilom u različitim udjelima (1, 2,5 i 5 mas. %). Celuloza je funkcionalizirana, odnosno kemijski modificirana s poli(metil-metakrilatom) te se na taj način pokušala poboljšati njena mješivost s metakrilatnom matricom.

Poboljšanje mješivosti celuloze kemijskom modifikacijom ispitivano je određivanjem nekih ključnih svojstava kao što su raspodjela punila u matrici, temperature toplinskih faznih prijelaza i toplinska stabilnost.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Kompoziti

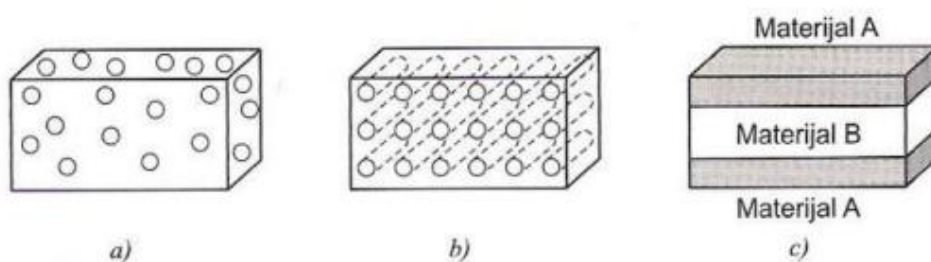
Kompozitni materijali ili kompoziti su materijali proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više materijala koji se razlikuju po obliku i sastavu na mikro razini. Značenje riječi kompozit dolazi od latinske riječi *Compositum* što znači sastavljeno.² U praksi, većina kompozita sastoji se od osnovnog materijala ili matrice te punila u obliku vlakana ili čestica čiji je zadatak povećanje čvrstoće i krutosti matrice koja ih objedinjuje. Obično, jedna faza (matrica), je kontinuirana i okružuje ostale disperzirane faze. Shema izrade kompozita prikazana je na slici 2.1.1.



Slika 2.1.1. Blok shema izrade proizvoda od kompozita³

Kompoziti se mogu sistematizirati prema matrici i prema dodatku. Prema dodatku se dijele na: kompozite s dodatkom čestica, kompozite s dodatkom vlakna i strukturne kompozite.³

Shematski primjer i usporedba osnovnih tipova kompozita prema dodatku prikazana je na slici 2.1.2.



Slika 2.1.2. Usporedba tipova kompozita prema dodatku (punilu): (a) Kompoziti s česticama, (b) Kompoziti s vlaknima, (c) Slojeviti kompoziti⁴

Možda najvažnija i najčešća podjela kompozita danas je ipak ona prema matrici, odnosno na metalne, keramičke i polimerne kompozite.

Polimerni kompoziti – najčešće se koriste te su detaljnije razrađeni u nastavku. Također su poznati pod nazivom „FRP“ (Fibre Reinforced Polymers). Ovi kompozitni materijali koriste matricu baziranu na duromernim polimerima i različitim vrstama vlakana (staklena, aramidna i ugljična) kao punilima.

Metalni kompozitni – sve više se mogu pronaći u automobilskoj industriji, a ovi materijali koriste metal kao matricu (npr. aluminij) s vlaknima kao punilima, proizvedenim od npr. Silicijeva karbida (SiC).

Keramički kompoziti – koriste se u visokotemperaturnim okolinama, a koriste keramičke materijale kao matricu te vrlo kratka vlakna kao punila proizvedena od već spomenutog silicijeva karbida.

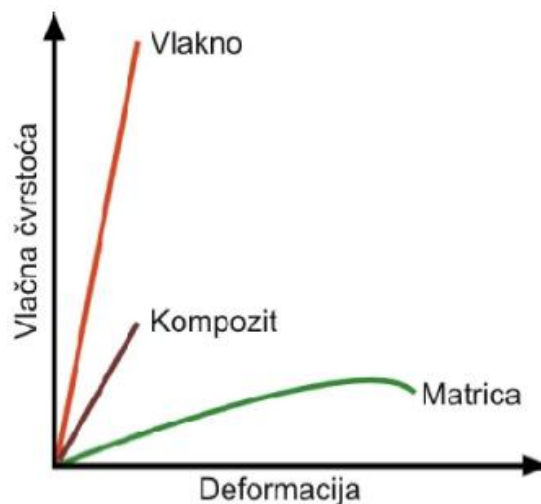
2.1.1. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su višefazni sustavi u kojima polimerni materijal čini matricu, a dispergirana faza je punilo, najčešće neorganske prirode, ali ne i nužno. Kako je već spomenuto, izborom odgovarajuće polimerne matrice i punila, moguće je dobiti kompozitni materijal željenih svojstava koji ne posjeduje niti jedan polazni materijal. Problem je taj što, da bi se postigla željena svojstva, obično bi isto značilo i značajno pogoršanje nekog drugog svojstva te je to predstavljao jedan od glavnih problema i dostizanje maksimuma u proizvodnji sličnih polimernih kompozita. Pomak je učinjen početkom devedesetih godina sa uvođenjem punila nanometarskih dimenzija u polimernu matricu.⁵ Nanočestice, zbog svojih dimenzija, površinskih te strukturnih efekata, posjeduju znatno drugačija svojstva od čestica mikrometarskih dimenzija. Zbog jako velikog omjera površine i volumena, uvođenjem male količine nanočestica u polimernu matricu, dobiju se polimerni nanokompoziti sa jedinstvenim mehaničkim, optičkim, električnim, termičkim i/ili magnetnim svojstvima pogodni za različite namjene.^{6,7} Naravno, svojstva polimernih nanokompozita, ali i ostalih, ovise o vrsti polimerne matrice, vrsti, veličini, obliku i koncentraciji čestica punila i interakcijama između matrice i punila. Kao i kod klasičnih polimernih kompozita, da bi se dobila željena svojstva kompozitnog materijala, potrebno je razdvojiti čestice punila koje se drže jakim međumolekulskim silama i dobiti homogenu disperziju čestica punila u polimernoj matrici čime se osigurava dovoljno jaka interakcija na graničnoj površini polimer/punilo. Ovaj problem je izražen kod kompozita svih veličina, a pogotovo kod nanokompozita zbog malih dimenzija čestica punila i njihove velike površine. Da bi se spriječilo aglomeriranje punila i

poboljšala interakcija na granici faza matrica/punilo, često se vrši površinska modifikacija punila čime se mijenja sam „karakter“ te iste površine.⁸ Osim površinske modifikacije punila, za homogenu raspodjelu čestica punila u polimernoj matrici bitan je i način dobivanja polimernog kompozita.

2.1.2. Svojstva polimernih kompozita

Polimerni se kompoziti zbog svojih svojstava sve više primjenjuju u brodogradnji, zrakoplovstvu, građevinarstvu i automobilske industriji. Važna temeljna svojstva polimernih materijala su čvrstoća, žilavost, krutost, a nezaobilazna su i neka specifična svojstva kao npr. međuslojna čvrstoća i sadržaj šupljina.⁹ Na slici 2.1.3. je grafički prikazano kako polimerni kompozit sadrži svojstva koja nema niti jedna njegova komponenta pojedinačno. Najvažnija karakteristika kompozitnih materijala je da se njihova svojstva mogu oblikovati prema željama i potrebama gotovog proizvoda (izdržljivost kompozita na tlak, vlak, smicanje i savijanje).¹⁰



Slika 2.1.3. Svojstva matrice, vlakna i kompozita općenito⁵

Prednosti kompozitnih polimernih materijala u odnosu na druge konstrukcijske materijale su: povoljne vrijednosti specifične čvrstoće i specifične krutosti, mala gustoća, dobra kemijska postojanost, relativno laka i ne suviše skupa proizvodnja konstrukcijskih dijelova. Naravno postoje i nedostaci, a to su: krutost (nedeformabilnost), mogućnost raslojavanja i mrvljenja, anizotropnost svojstava te skupe komponente. Kemijski sastav polimerne matrice bitno određuje svojstva polimernih kompozita. U primjeni prevladavaju duromerne matrice, prvenstveno one poliesterskog i epoksidnog tipa. Različiti tipovi poliesterske matrice uz isto

punilo mogu pokazati različita svojstva. Za svojstva kompozita važna je ne samo vrsta punila, nego i njegova usmjerenost i raspodjela u matrici.⁹

2.2. Polimeri

Polimer je kemijski spoj, nazivan još i makromolekulom, koji je sastavljen od velikog broja ponavljajućih jedinica, *mera*, a nastaju iz osnovnih molekula, monomera, reakcijom polimerizacije. Jedna molekula polimera može sadržavati stotine, pa i desetke tisuća monomernih jedinica. Prema IUPAC-ovoj definiciji, broj ponavljanih jedinica mora biti toliko velik, da se oduzimanjem ili dodavanjem jedne jedinice, većina svojstava određenog polimera značajno ne mijenja.¹⁰ Vrlo velike relativne molekulske mase (od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna), te vrlo velike dimenzije (promjera od 10 do 1000 nm) neke su od glavnih karakteristika makromolekula.¹⁰ Upotreba određenog polimera ovisi o njegovim svojstvima, koja pak ovise o njegovoj građi, odnosno raspodjeli molekulskih masa, stupnju disperznosti, grananju, umreženosti, konfiguraciji, konformaciji, i dr. Na njih utječu uvjeti u procesu pripreme i prerade te zaostali reagensi poput monomera, inicijatora, otapala, i sl. Međutim, primjenska svojstva polimera moguće je i ciljano modificirati dodatkom raznih tvari poput plastifikatora, ojačavala, toplinskih i UV stabilizatora ili drugih polimera. Također, osobito važan način modifikacije svojstava polimera su procesi kopolimerizacije. Na ove načine moguće je kreirati polimerne materijale sa željenim primjenskim svojstvima.

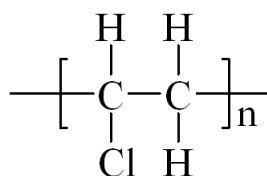
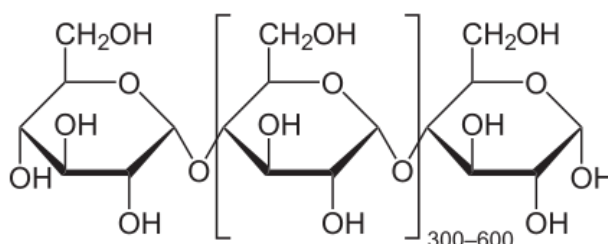
2.2.1. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti na nekoliko načina, a to su: prema podrijetlu, reakcijskom mehanizmu, s obzirom na vrstu ponavljanih jedinica u makromolekuli, s obzirom na vrstu lanca te s obzirom na primjenska svojstva.

2.2.1.1. Podjela polimera prema podrijetlu

S obzirom na podrijetlo polimeri mogu biti prirodni i sintetski. Prirodni polimeri u koje ubrajamo celulozu, škrob (Slika 2.2.1., gore), kaučuk, svilu, vunu i biopolimere nalazimo u prirodi. Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi (bjelančevine, nukleinske kiseline). Sintetski polimeri su inače materijali najvećim dijelom građeni od ugljika, vodika, kisika, a ponekad sadrže i klor, fluor, dušik. Do njih se dolazi preradom prirodnih sirovina (celuloze) ili se dobivaju kemijskom sintezom iz pojedinih frakcija nafte.

Nastaju procesom polimerizacije malih molekulskih jedinica načinom koji će kasnije biti objašnjen. Dijele se na tri temeljne skupine: plastomere, elastomere i duromere.



Slika 2.2.1. Primjer stukturine formule prirodnog polimera – škroba (gore) i sintetskog polimera – poli (vinil-klorid), PVC (dolje)

2.2.1.2. Podjela prema reakcijskom mehanizmu

Sintetske polimere možemo podijeliti prema reakcijskom mehanizmu nastajanja na stupnjevite i lančane. Najvažnija razlika između stupnjevitih i lančanih polimerizacija je u vrstama monomera koji reagiraju i njihovim funkcionalnim grupama, te način na koji veličina polimerne molekule ovisi o konverziji. Kod stupnjevitih polimerizacija reakcija se odvija između funkcionalnih skupina monomera, pri čemu se mogu, ali ne moraju oslobađati male molekule poput vode, a veličina polimernih molekula (stupanj polimerizacije) polagano raste s konverzijom jer se male molekule nasumično udružuju u sve veće molekule. Kod lančanih polimerizacija situacija je drugačija jer je potreban inicijator da stvori reaktivni centar, koji može biti slobodni radikal, anion ili kation, ovisno o vrsti monomera. Reaktivni centar kroz proces propagacije reagira s monomerom i raste, a veličina polimernih molekula ne ovisi o konverziji.¹² Najzastupljenija vrsta polimerizacije u praksi upravo je lančana, s radikalskim mehanizmom.

2.2.1.3. Podjela polimera s obzirom na vrstu ponavljanih jedinica u makromolekuli¹²

S obzirom na broj vrsta polimernih jedinica razlikujemo homopolimere i kopolimere. Homopolimeri se definiraju kao polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, dok se polimeri koji sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih

jedinica nazivaju kopolimeri. Temeljna četiri rasporeda ponavljajućih jedinica daju nazive kopolimera:

U statističkom kopolimeru ponavljane jedinice se ponavljaju slučajnim redom:



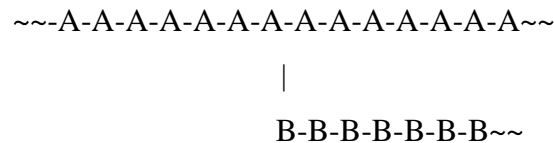
U alternirajućem kopolimeru ponavljane se jedinice pojavljuju naizmjeničnim pravilnim redoslijedom:



U bločnim kopolimerima se u lančastom nizu smjenjuju duži odsjeci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica:



U cijepljenim kopolimerima se na glavni lanac koji se sastoji od jednog tipa ponavljanih jedinica vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica:



2.2.1.3.1. Radikalske lančane polimerizacije¹¹

Radikalskom polimerizacijom proizvodi se većina sintetskih polimera, a karakteristična je za vinilne i akrilatne polimere i kopolimere. Da bi došlo do reakcije, odnosno inicijacije polimerizacije, potreban je nastanak slobodnih radikala. Zbog toga se najčešće dodaje inicijator, nestabilna molekula koja se pod utjecajem topline raspada na dva radikala koji pokreću reakciju. Međutim, inicijator može biti i svjetlost, toplina ili drugo zračenje koje prekida dvostruku vezu monomera i stvara radikal.

Inicijacija:

Molekula inicijatora raspada se na dva slobodna radikala:



Radikali su vrlo reaktivni zbog svojih nesparenih elektrona i vežu se na molekulu monomera, napadajući pritom dvostruku vezu koja puca, a nespareni elektroni prelaze na jedan od ugljikovih atoma, najčešće krajnji.



Kao inicijatori najčešće se koriste peroksidi i hidroperoksidi, peresteri te alifatski azo-spojevi. Raspad inicijatora na radikale je najsporija reakcija te je kao takva usko grlo procesa. Općenito je to reakcija prvog reda, za koju vrijedi izraz za brzinu reakcije:

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (2.3.)$$

Iz navedenog izraza integriranjem se dobiva koncentracija inicijatora u vremenu t kao eksponencijalna ovisnost:

$$[I] = [I]_0 \cdot e^{-k_d t} \quad (2.4.)$$

te konstanta brzine reakcije raspada ili dekompozicije:

$$k_d = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[I]_0}{[I]_t} \quad (2.5.)$$

Definira se i vrijeme poluraspada inicijatora koje je obrnuto proporcionalno konstanti raspada:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (2.6.)$$

Za vrijeme reakcije polimerizacije samo dio inicijatora sudjeluje u reakciji s monomerom, dok se dio gubi na reakciju prijenosa lanca na inicijator te razne sporedne reakcije poput prerane terminacije. Zato se definira djelotvornost inicijatora, f , najčešće u rasponu vrijednosti $f = 0,5-0,8$.¹¹ Djelotvornost inicijatora potrebno je uzeti u obzir kod proračuna kinetike.

Propagacija:

Inicijacijom nastali radikal dalje reagira vežući na sebe mnogo molekula monomera velikom brzinom.



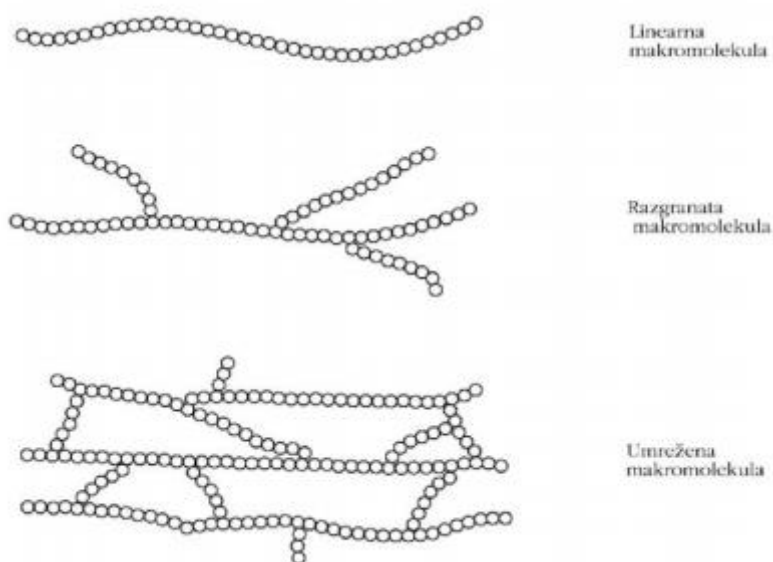
Koncentracija monomera smanjuje se s vremenom trajanja reakcije kako broj makromolekula raste. U bilo kojem trenutku reakcijska smjesa sadrži monomer, terminirani polimer i rastuće lance.

Terminacija:

Dva radikala u bilo kojem trenutku mogu se sresti i međusobno reagirati, pri čemu prestaje rast lanca, odnosno dostignuta je najveća molekulska masa za tu makromolekulu. Terminacijom svih radikala prestaje reakcija polimerizacije i postignuta je maksimalna konverzija.

2.2.1.4. Podjela s obzirom na vrstu lanca

Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca prikazana je na slici 2.2.2. Linearni polimeri nastaju povezivanjem monomera u jedan kontinuiran niz ili lanac, tako da je svaki mer povezan samo s dva susjedna mera. Razgranati polimeri imaju na neke od mera u glavnom lancu vezane kraće bočne lance. Umreženi polimeri imaju trodimenzionalnu prostornu strukturu. Sastoje se od dugačkih lanaca koji su međusobno povezani kraćim poprečnim lancima.¹³



Slika 2.2.2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca¹³

2.2.1.5. Podjela s obzirom na primjenska svojstva¹¹

S obzirom na primjenska svojstva, polimeri se dijele na poliplaste i elastomere. Poliplaste odlikuju plastična svojstva, a dijele se na plastomere ili termoplaste i duromere ili termosete. Elastomere odlikuju dobra elastična svojstva, odnosno rastezljivost. Polimeri se mogu koristiti i kao vlakna, premazi, ljepila, veziva i funkcionalni polimeri, primjerice kao katalizatori ili ionski izmjenjivači. Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl., a mogu sadržavati i anorganske elemente kao B, Si, P, S, F, Cl. Ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Poluorganski polimeri imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koji sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Većina sintetskih polimera su neutralne molekule, no ako imaju ionizirajuće skupine u ponavljanim jedinicama nazivamo ih polielektrolitima, i pri disocijaciji stvaraju polianione. Poliamfoliti su makromolekulne tvari koje sadrže i pozitivne i negativne naboje.

2.2.3. Polimeri estera metakrilatne kiseline

2.2.3.1. Poli(metil-metakrilat)¹⁴

Metil-metakrilat bezbojna je tekućina oštrog mirisa, vrlo je reaktivan i sklon samopolimerizaciji pod utjecajem svjetlosti i topline. Reakcija polimerizacije odvija se radikalskim mehanizmom uz peroksidne inicijatore, a može se provoditi postupcima u otopini, suspenziji, emulziji i masi.



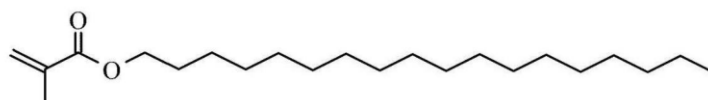
Slika 2.2.3. Dobivanje poli(metil-metakrilata) iz monomera¹⁴

Poli(metil-metakrilat) je amorfan polimer, termoplast velike krutosti, stabilnosti i površinske tvrdoće. Odlikuje ga visoka prozirnost i odlična optička svojstva zbog čega se koristi kao zamjena za staklo. Uz to je lagan i nije krhak poput pravog stakla te je stoga sigurnija alternativa. Temperatura staklastog prijelaza mu iznosi $T_g = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ²⁸ što mu ograničava

upotrebljivost na niže temperature, kada je u čvrstom amorfnom stanju. Otporniji je na djelovanje atmosferskih uvjeta i mikrobiološku razgradnju od plastika poput polistirena ili polietilena, te je zbog toga često materijal prvog izbora za vanjsku primjenu. Krut polimer primjenjuje se kao zamjena za staklo, izradu sanitarija, optičkih vlakana, leće, zubne proteze, a polimer dobiven emulzijskom polimerizacijom ili polimerizacijom u otopini koristi se za premaze, bojila, aditive za motorna ulja i sl.

2.2.3.2. Poli(oktadecil-metakrilat)¹¹

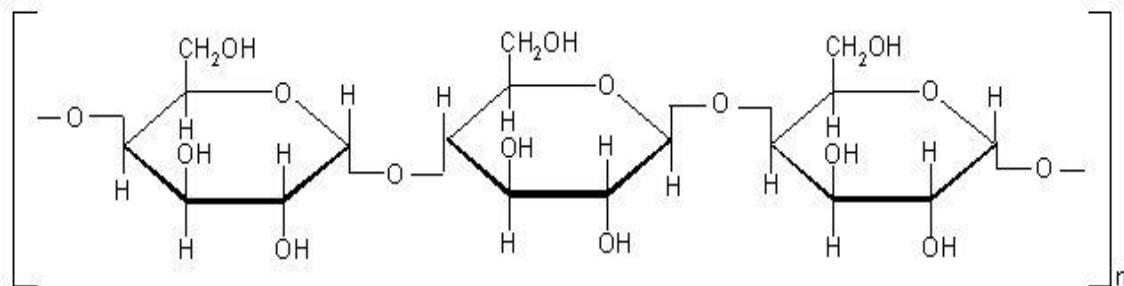
Poli(oktadecil-metakrilat) (PODMA) nastaje polimerizacijom oktadecil-metakrilata, ODMA, monomera s dugim hidrofobnim lancem, formule $C_{22}H_{42}O_2$. Staklište PODMA iznosi $T_g = -100\text{ }^{\circ}C$ ²⁶. Njegovo najčešće korištenje je za proizvodnju kopolimera s metil-metakrilatom i drugim monomerima, a utječu na konačna svojstva kopolimera poput temperature staklastog prijelaza, fleksibilnosti, vodootpornosti, udarne snage i sl.



Slika 2.2.4. Monomer (oktadecil-metakrilat)

2.3. Celuloza

Celuloza je prirodni polimer čija svojstva omogućuju njezinu primjenu kao materijala. Interes za celulozom javio se zbog njezine bioobnovljivosti i biorazgradljivosti koje omogućuju zaštitu okoliša što je kod sintetskih polimera nedostatak, a danas je sve više prisutna tzv. „zelena kemija“. Zbog spore razgradljivosti sintetskih polimera, sve više studija bavi se istraživanjem modifikacija celuloze kako bi ona zamijenila sintetske polimere. Neke od glavnih odlika celuloze su obnovljivost, niska cijena, dostupnost, mala gustoća te dobra mehanička svojstva, a glavna negativna su toplinska nestabilnost pri višim temperaturama (iznad $300\text{ }^{\circ}C$) te polarnost i hidrofilnost.¹⁵ Prvi ju je separirao Anselme Payen iz drveta pomoću dušične kiseline i natrijevog hidroksida.¹⁶ Celuloza je građena od ponavljajućih jedinica D-glukoze molekulske formule $C_6H_{12}O_6$. Zapravo, formuli $C_6H_{12}O_6$ treba oduzeti molekulu vode da bi došlo do strukture makromolekule celuloze. Koliko je molekula glukoze vezano u polisaharid celulozu, označava se stupnjem polimerizacije n pa je formulu celuloze ispravno pisati izrazom $(C_6H_{10}O_5)_n$. Stupanj polimerizacije celuloze u nekim slučajevima može biti i do 10000.



Slika 2.3.1. Strukturna formula celuloze¹⁶

Visoka molekulska masa i velik broj hidroksilnih grupa tvore jake intramolekularne i intermolekularne veze koje su toliko jake da je celuloza gotovo netopljiva u vodi.

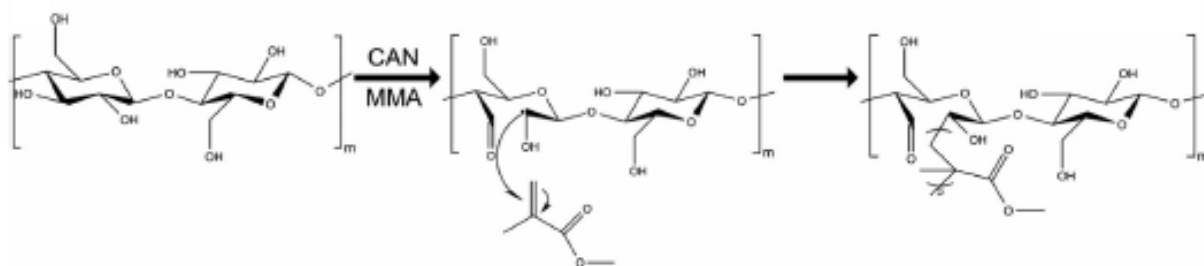
Kod celuloze najveći se naglasak stavlja na dobivanje celuloznih derivata poput etera i estera. Celulozni eteri odlikuju se visokom kemijskom stabilnošću i malom toksičnošću. Najčešći celulozni esteri su celulozni acetat i celulozni acetat propanoat. Kao celulozni derivati, javljaju se još etil celuloza, karbometil celuloza i hidropropil celuloza. Prisutnost hidroksilnih grupa omogućava modifikaciju celuloze, odnosno dobivanje celuloznih derivata pomoću malih organskih molekula ili cijepljenjem (graftiranjem) koje se najčešće provodi radikalnom polimerizacijom te polimerizacijom otvaranja prstena (ring opening polymerization, ROP).

Kada se graftiranje provodi iz celuloze iz pamučnih ili drvenih vlakana, reakcija se provodi u heterogenoj smjesi jer su ova vlakna netopljiva u vodi i u uobičajenim organskim otapalima. Heterogeno graftiranje moguće je provesti i iz oblika celuloze manjih dimenzija kao što je mikrofibrilna celuloza i celulozni nanokristali. Celuloza se može dobiti biosintezom iz prirodnih izvora kao što su: biljke poput drveća i pamuka, nekih životinja, bakterija i gljivica. Nekoliko organizama služilo je za proučavanje biosinteze celuloze, među njima i *Acetobacter xylinium* koja ima karbohidratni metabolizam.¹⁵

Celuloza je postala veoma važan materijal te se dobivena izravno iz prirode koristi za gorivo i drvenu građu. Pročišćena celuloza koristi se za proizvodnju papira i tekstila, dok se derivati celuloze koriste za proizvodnju ljepila, filmova, folija i plastike.¹⁷

2.3.1. Kemijska modifikacija celuloze

Upotreba celuloze, odnosno mikrofibrilne celuloze i celuloznih nanokristala danas je sve veća zbog brojnih, već nabrojanih svojstava, kao što su visoka dostupnost, niska cijena, biorazgradivost, bioobnovljivost, velika specifična površina, visoka kristalnost i sl. Celulozni materijali imaju potencijal zamijeniti anorganske ili petrokemijski dobivene materijale koji se koriste kao punila u kompozitima, bilo u tradicionalnim plastičnim kompozitima ili u posebnijim poput gelova, pjena, premaza i dr. Nažalost, visoka hidrofilnost, kao i niska toplinska stabilnost celuloze mogu predstavljati problem u sintezi kompozita. Kao najveći problem se možda ipak predstavlja loša mješivost celuloze u brojim matricama.¹⁸ Kemijskom funkcionalizacijom celuloze, odnosno grafitanjem celuloze polimerom, navedeni problemi mogu se riješiti, ili bar dijelom smanjiti. Grafitanje celuloze provodio se većinom na dva uobičajena načina, radikalskom polimerizacijom (korištena u ovom radu) te polimerizacijom otvaranja prstena (ROP). Sam proces radikalske polimerizacije ima svoje prednosti i nedostatke. Jedna od prednosti je što se korak prepolimerizacije, odnosno pričvršćivanja inicijatora, može obaviti s raznim otapalima. Međutim, jednako tako, samo pričvršćivanje inicijatora na taj način poprilično dugo traje i može destabilizirati samu disperziju celuloze. Dakle, načinom radikalske polimerizacije možemo kontrolirati gustoću grafitanja i duljinu lanca, ali proces je skuplji i uzima više vremena. Problem vremena je riješen na prijedlog Bojemaouia i sur. na način da se u sintezi u „jednom koraku“ odvija i polimerizacija polimera koji se grafitira na celulozu, te njegovo pričvršćivanje na površinu. Navedeno se odvija uz pomoć „žrtvovanih“ inicijatora., koji mogu biti različiti.¹⁹ Polimer koji se koristio za modifikaciju celuloze je poli(metil-metakrilat), PMMA, a inicijator cerij-amonij nitrat (CAN).



Slika 2.3.2. Pojednostavljeni mehanizam reakcije grafitiranja celuloze MMA-om uz CAN kao inicijator

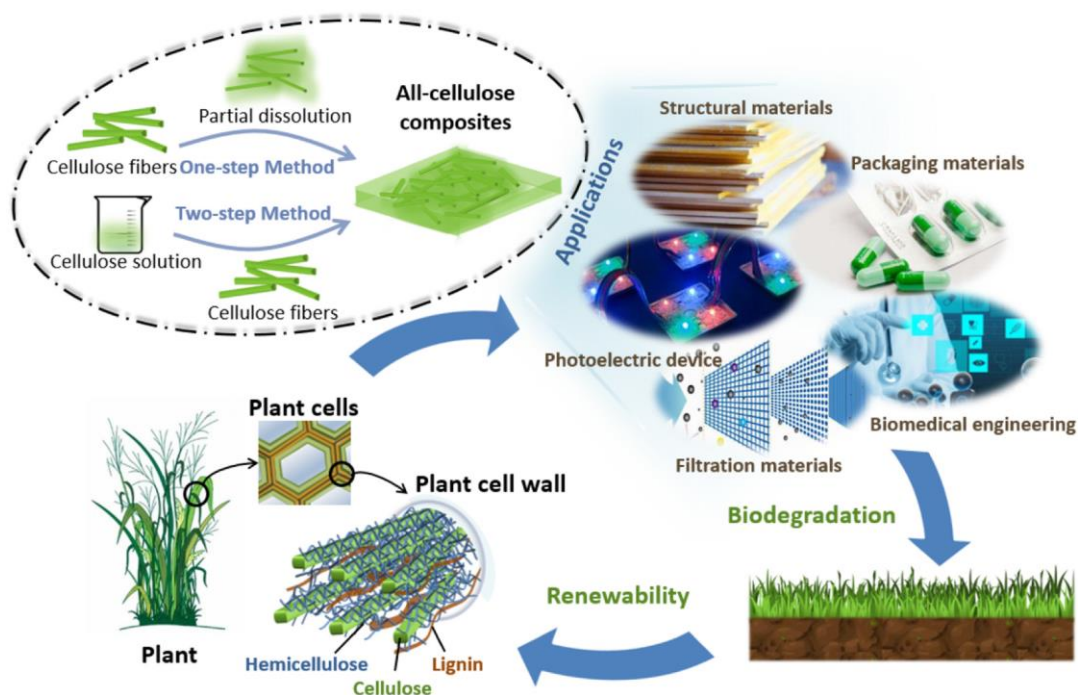
Sami mehanizam inicijacijske reakcije CAN-a s celulozom je još upitan, ali smatra se da oksidacijsko cijepanje okosnice celuloze na vicilnom diolu omogućuje stvaranje reaktivnih

aldehida. Cerijev ion vjerojatno stvara kelirani kompleks s okosnicom celuloze i prenosi elektrone iz celuloze do Ce(IV), što dovodi do Ce(III) iona i radikalskog mjesta na okosnici celuloze s kojeg se polimerizacija širi.^{20,21}

2.4. Kompoziti na osnovi celuloze i polimera

S obzirom na mogućnosti obnove, poboljšanih toplinskih, mehaničkih i barijernih svojstava, niže mase, polimerni kompoziti na osnovi celuloze imaju mogućnost zamjene tradicionalnih kompozita. Kao osnovni problem je već više puta navedena mješivost celuloze u polimeru koja se rješava njenom kemijskom modifikacijom. Dakle, ključna je povezanost između matrice i punila, odnosno između polimera i celuloze. Neki danas osnovni polimeri za korištenje kao matrice u kompozitima su termoseti (poliuretan) i termoplasti (polipropilen), poli(propilenkarbonat), poli(vinilalkohol), poli(etilenoksid), polilaktidna kiselina te polietilen dok se vlakna i kristali celuloze koriste kao punila.²² Materijali s celulozom danas se koriste u brojne svrhe, poput (bio) medicine, autoindustrije, avioindustrije, građevini, industriji pakiranja i dr.²²

Naravno, osnovni problem je već spomenuta loša mješivost celuloze u polimeru te njena modifikacija. Prvu takvu modifikaciju s PMMA su 2010. proveli Liu i sur., a nakon njega i Sain i sur.^{23,24} Interakcija između celuloze i PMMA nije bila u potpunosti uspješna, ali došlo je do povećanja temperature staklišta i poboljšanih mehaničkih svojstava.



Slika 2.4.1. Prikaz ciklusa života polimernih kompozita s celulozom²⁵

2.5. Metode karakterizacije kompozita

Metode karakterizacije je potrebno provesti kako bi se odredila neka ključna svojstva dobivenih polimera te kako bi mogla biti odrađena njihova usporedba. Određivana svojstva su molekulske mase i njihova raspodjela, toplinska stabilnost te temperature toplinskih prijelaza.

2.5.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)

Kromatografija na propusnom gelu, GPC, ili, kako se još naziva, kromatografija isključenja po veličini (SEC) instrumentalna je metoda kojom se molekule uzorka u otopini odvajaju na temelju razlika u veličini, odnosno molekulskoj masi. Njom je određena raspodjela molekulskih masa sintetiziranih polimera, odnosno brojčani (\overline{M}_n), maseni (\overline{M}_w) i z-prosjek (\overline{M}_z), te disperznost (\mathcal{D}) kao mjera strukturne heterogenosti sustava.

Brojčani prosjek, \overline{M}_n , određuje se eksperimentalnim metodama koje broje ukupni broj molekula u uzorku polimera, a to su metode koje mjere koligativna svojstva polimernih otopina: osmotski tlak pri difuziji kroz polupropusnu membranu, sniženje tlaka para otopine, sniženje ledišta i povišenje vrelišta. Brojčani prosjek definira se kao omjer ukupne mase svih molekula u uzorku i broja svih prisutnih molekula:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2.8.)$$

Maseni prosjek, \overline{M}_w , najčešće se određuje metodom mjerenja intenziteta rasipanja svjetlosti polimernih otopina. Intenzitet rasipanja svjetlosti proporcionalan je volumenu, odnosno masi molekule, što znači da veće molekule jače rasipaju svjetlost. Zbog toga će veće molekule više utjecati na mjereno svojstvo, pa će maseni prosjek molekulskih masa biti veći od brojčanog. Maseni prosjek definira se kao suma doprinosa svake skupine prisutnih molekula odgovarajuće molekulske mase:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2.9.)$$

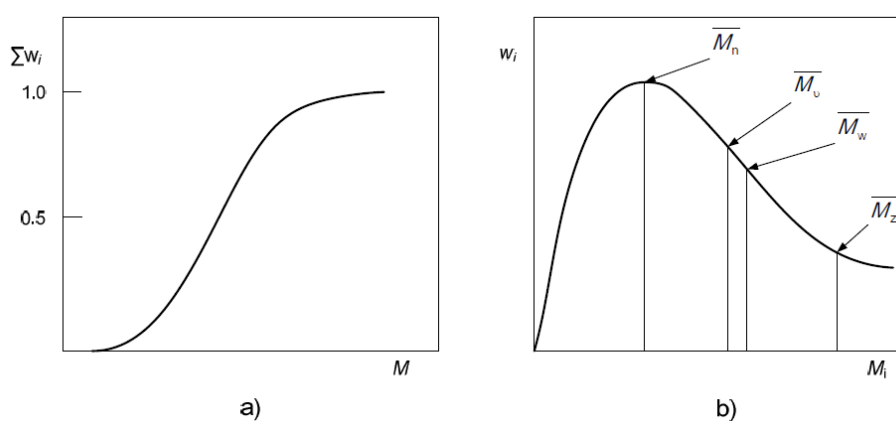
Z-prosjek, \overline{M}_z , može se izračunati ako se ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina postigne ravnoteža u kojoj se polimerne molekule raspoređuju uzduž ćelije u ovisnosti o njihovim molekulskim masama i raspodjeli, a jednačba kojom je definiran je:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (2.10.)$$

Mjera širine relativne raspodjele se naziva *disperznost*, a definirana je kao omjer masenog i brojčanog prosjeka molekulskih ili molnih masa:

$$\mathfrak{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.11.)$$

Raspodjela molekulskih masa najčešće se prikazuje grafički, u integralnom ili diferencijalnom obliku. Integralnom krivuljom prikazuje se udio molekula manjih od argumentom definirane molekulske mase, a karakterističnog je oblika S-funkcije. Diferencijalna krivulja prikazuje udio molekula odgovarajuće molekulske mase.



Slika 2.5.1. Raspodjela molekulskih masa polimera: a) Integralna krivulja, b) Diferencijalna krivulja²⁶

Osnovni dio GPC instrumenta je razdjelna kolona u kojoj se nalazi porozni gel s određenom raspodjelom veličine pora. Otopina uzorka polimera prolazi kroz kolonu ispunjenu kuglicama poroznog, kemijski inertnog gela s porama različitih promjera, a primjer takvog gela je umreženi polistiren nabubren otapalom. Otapalo koje ispunjava pore gela je stacionarna faza koja mora biti kemijski inertna s obzirom na ispitivani uzorak, a isto otapalo također struji kroz kolonu konstantnim protokom kao mobilna faza ili eluens. Metoda se temelji na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo eksperimentalno određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine polimerne molekule, odnosno skupine molekula, kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija. Molekule najvećih molekulskih masa, zbog velikih dimenzija prolaskom kroz kolonu teže ulaze u pore punila, kraće se zadržavaju i prve napuštaju sustav. Na izlazu iz kolone mjeri se koncentracija eluiranog polimera kao funkcija vremena. Detektor se može bazirati na mjerenju indeksa refrakcije, viskoznosti, raspršenja svjetlosti, UV apsorpcije i sl.²⁶

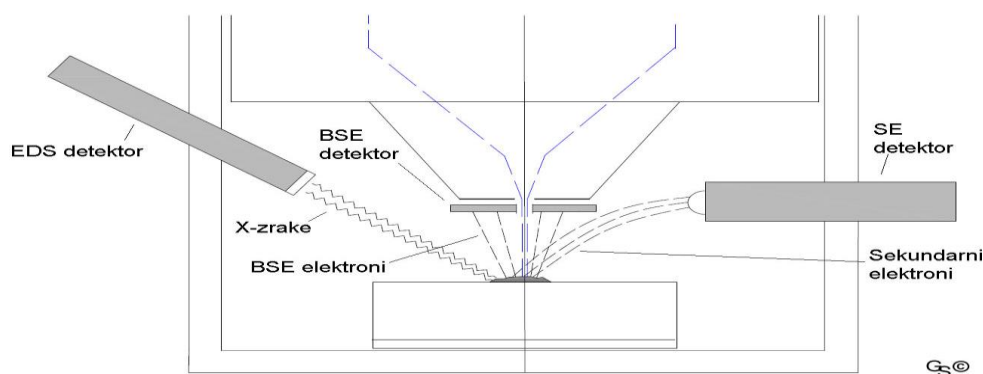


Slika 2.5.1. Shema rada GPC uređaja

2.5.2. Pretražna elektronska mikroskopija, SEM²⁷

Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između katode i anode koje se nalaze pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa za vrijeme rada nalaze se pod niskim ili visokim vakuumom. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koje koristimo za dobivanje slike i provođenje analize u SEM-u.

Princip rada ovakvog uređaja shematski je prikazan na Slici 2.5.2. Elektrone povratnog raspršenja detektira BSE detektor i koristi ih za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, dok sekundarne elektrone detektira SE detektor i koristi ih za proučavanje morfologije uzorka. Na EDS detektoru, za određivanje kemijskog sastava uzorka, registriraju se kvanti energije ili x-zrake.

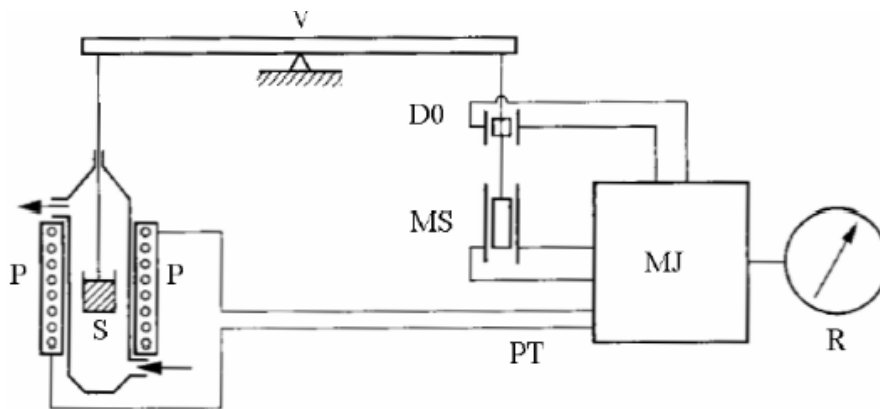


Slika 2.5.2. Principa rada SEM uređaja²⁷

2.5.3. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza, TGA, analitička je tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. TGA služi za karakterizaciju i identifikaciju materijala kojemu se smanjuje ili povećava masa uslijed razgradnje, oksidacije ili dehidracije, utvrđivanje toplinske i oksidativne stabilnosti materijala na temperaturama do 1000 °C, utvrđivanje mehanizma i kinetike razgradnje materijala, određivanje organskog i anorganskog dijela u uzorku (otapalo i pepeo), sastava uzorka, udjela aditiva i kinetike oksidacije.

Analiza se provodi termogravimetrom (Slika 2.5.4.). Takav uređaj sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi. Na jednom kraku vage (V) nalazi se ispitivani uzorak (S) umetnut u termopec (P). Uslijed promjene mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora (D0 – detektor nulte točke, MS – magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ – modularna jedinica, R – registracijski uređaj, PT – programiranje temperature). Takvim načinom mjerenja je promjena jakosti struje izravno proporcionalna promjeni mase ispitivanog uzorka.¹³

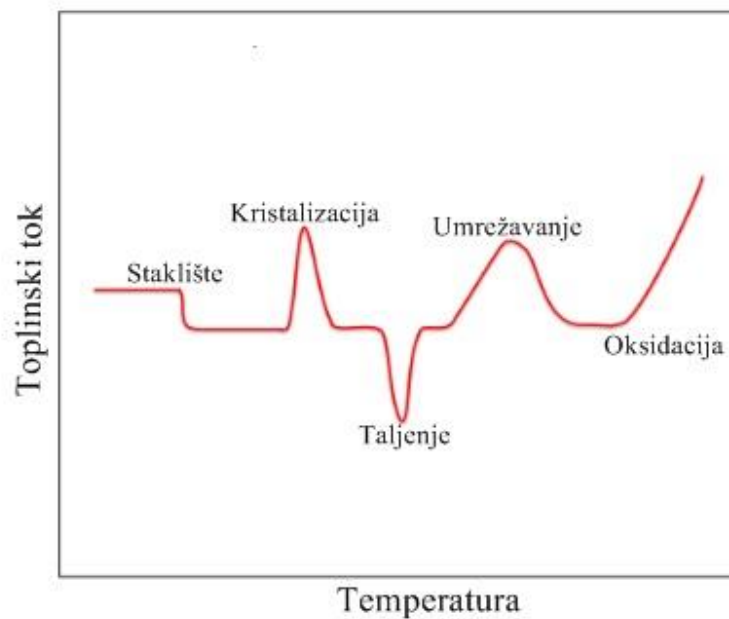


Slika 2.5.4. Shema termogravimetrijskog analizatora¹³

Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru dolazi do toplinske razgradnje uzorka pri čemu nastaju plinoviti i kruti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka, što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji. Osim mjerenja promjene mase uzorka, uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi dm/dT , odnosno po vremenu dm/dt .

2.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, je toplinska metoda koja se koristi za mjerenje temperature i toplinskih tokova koji su povezani s faznim prijelazima u materijalu kao funkcija vremena i temperature uz kontroliranu atmosferu pri kontroliranom zagrijavanju ili hlađenju, uz konstantnu brzinu zagrijavanja ili hlađenja uz protjecanje određenog plina. Prednost ove metode je što je potrebna mala količina uzorka, potrebno je vrlo kratko vrijeme za provedbu eksperimenta te jednostavna interpretacija rezultata. DSC metodom mogu se odrediti različite fizikalne promjene (Slika 2.5.5.), poput temperature staklastog prijelaza T_g , temperature taljenja T_m , temperature kristalizacije T_k , specifični toplinski kapacitet c_p i toplina reakcije ΔH . Moguće je i pratiti kemijske procese poput kristalizacije, umrežavanja, oksidacije ili razgradnje, kao i kinetiku kemijske reakcije, a moguće je i ustvrditi kompatibilnost polimernih mješavina.¹³



Slika 2.5.5. Opći DSC dijagram s osnovnim temperaturnim prijelazima

Uz standardnu DSC ćeliju, koja radi pri atmosferskom tlaku, postoji i DSC ćelija pod pritiskom, a radi pri tlakovima 1,3 Pa – 7 MPa. Mjerenje se može vršiti u inertnoj atmosferi dušika ukoliko je uzorak podložan oksidaciji, ili u atmosferi zraka, odnosno kisika. Da bi se izjednačili tlakovi koji nastaju u posudici uslijed promjene temperature sa okolnim tlakom, poklopci posudice mogu se probušiti, ili se koriste posudice bez poklopaca. Posudice su najčešće aluminijske, a mogu se koristiti i bakrene, zlatne ili platinske koje podnose nešto više temperature.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Materijali korišteni za sintezu kompozita slobodno-radikalskom polimerizacijom:

Monomeri:

Metil – metakrilat, MMA, $M = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 101 \text{ °C}$ (Acros Organics)

Oktadecil – metakrilat, ODMA, $M = 338,57 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 310\text{-}370 \text{ °C}$ (BASF)

Otapalo:

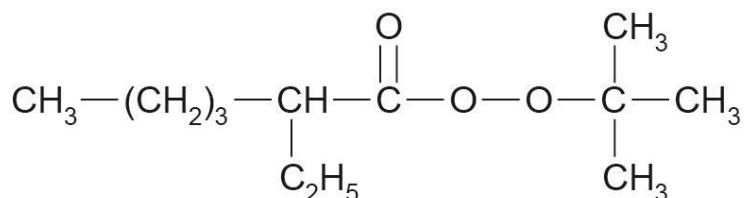
Toluen (Lach-Ner), $T_v = 110,6 \text{ °C}$

Punilo:

Mikro-kristalna celuloza, C, veličina čestica 2 – 10 μm

Inicijator:

Tert-butil peroksi-2-etilheksanoat (komercijalnog naziva Trigonox 21S), 70 mas. % otopina u ulju (Akzo chemie), $M = 216,30 \text{ g mol}^{-1}$



Slika 3.1.1. Strukturna formula inicijatora tert-butil peroksi-2-etilheksanoata

Tablica 3.1. Konstante za proračun brzine raspada inicijatora pri određenoj temperaturi

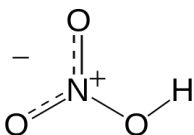
Konstanta	Iznos
E_a , Energija aktivacije	$124,90 \text{ kJ mol}^{-1}$
A, Arrheniusova konstanta	$1,54 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$
R, Opća plinska konstanta	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T, Temperatura	$(273,15 + \text{°C}) \text{ K}$

Materijali korišteni za funkcionalizaciju celuloze:

Metil – metakrilat, MMA, $M = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$, $T_v = 101 \text{ }^\circ\text{C}$ (Acros Organics)

Mikro-kristalna celuloza, C, veličina čestica 2 – 10 μm

Dušična kiselina, HNO_3 , $M = 63,01 \text{ g/mol}$, $T_v = 83^\circ\text{C}$



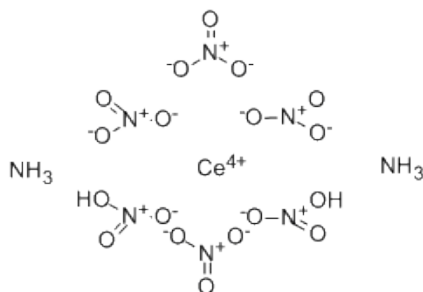
Slika 3.1.2. Strukturna formula dušične kiseline

Otapalo:

Toluen (Lach-Ner), $T_v = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$

Inicijator:

Cerij – amonijev nitrat, CAN, $M = 548,26 \text{ g mol}^{-1}$



Slika 3.1.3. Strukturna formula cerij – amonij nitrata

3.2. Postupak polimerizacije

Ukupno je sintetizirano 13 uzoraka radikalskom polimerizacijom, od čega 1 homopolimer, 1 kopolimer te 11 kompozita na bazi metil – metakrilata (M) s oktadecil – metakrilatom (O) i različitim udjelima celuloze (C), odnosno funkcionalizirane celuloze (FC). Monomer je označen kao M100, a kopolimer u obliku $M_xO_yC_z$ gdje su x i y određeni množinski udjeli pojedinog monomera, a z maseni udio punila. Kada će se kasnije spominjati čisti polimeri, odnosno homopolimer i kopolimer, koristit će se oznake PMMA i PODMA. Oznake navedene u tablici koristit će se dalje u radu.

Tablica 3.2. Uzorci, udjelni postotci i izvagane mase za monomere i punila

Red.broj	UZORAK	x (MMA) / %	x (ODMA) / %	x (C) / %	x (FC) / %	m(MMA) / g	m(ODMA) / g	m (C) / g	m (FC) / g
1	M100	100	0	0	0	25	0	0	0
2	M100+1C	100	0	1	0	24,75	0	0,25	0
3	M100+2,5C	100	0	2.5	0	24,375	0	0,625	0
4	M100+5C	100	0	5	0	23,75	0	1,25	0
5	M100+1FC	100	0	0	1	24,75	0	0	0,25
6	M100+2,5FC	100	0	0	2.5	24,375	0	0	0,625
7	M100+5FC	100	0	0	5	23,75	0	0	1,25
8	M90+O10	90	10	0	0	18,17	6,828	0	0
9	M90+O10+1C	90	10	1	0	17,99	6,760	0,25	0
10	M90+O10+2,5C	90	10	2.5	0	17,72	6,657	0,625	0
11	M90+O10+5C	90	10	5	0	17,26	6,487	1,25	0
12	M90+O10+1FC	90	10	0	1	17,99	6,760	0	0,25
13	M90+O10+2,5FC	90	10	0	2.5	17,72	6,657	0	0,625

*M90+O10+5FC uzorak nije pripremljen zbog neuspjelog dobivanja dovoljne količine funkcionalizirane celuloze

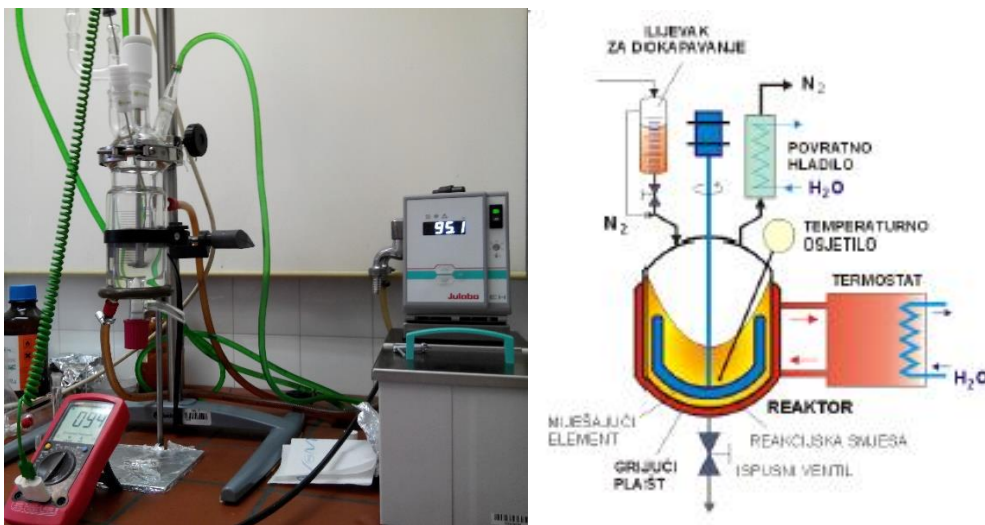
Reakcija se provodila u staklenom kotlastom reaktoru s dvostrukom stijjenkom (Slika 3.2.1.) kroz koju protječe ulje kao prijenosnik topline iz termostata volumena 250 ml s pripadajućom opremom (spiralno povratno hladilo, osjetilo za temperaturu, otvor za dotok dušika). Reakcija je vođena pri temperaturi od $97 \pm 0,5$ °C u inertoj struji dušika. U reakcijskoj otopini otapalo je toluen, a inicijator tert-butil-2-etilheksanoat (Trigonox 21S). Reakcijska smjesa miješana je sidrastim miješalom, brzinom vrtnje 210 okr min^{-1} .

Prije same reakcije odvagane su mase tako da bi reakcijska smjesa monomera i punila iznosila 25 g. U tablici 3.1. su navedene sve korištene mase monomera te punila izračunate iz preračunatih masenih udjela. U reakcijsku otopinu se kao otapalo koristio toluen. Kod homopolimera, odnosno kopolimera, dodalo se 19 g toluena, a kod kompozita 14 g te se još ispiralo s 3 g nakon izlijevanja reakcijske otopine u reaktor.

Reakcijska smjesa se pripremila u odmjernoj tikvici tako da se prvo izvagala i dodala potrebna masa celuloze, a zatim monomera ODMA pa MMA, odnosno samo MMA i na kraju toluena. Monomeri i otapalo su se prvo zasebno pripremili u čaši i onda dokapavanjem na odsip dodali u tikvicu. Otopina inicijatora se pripremila u odmjernoj tikvici od 10 ml tako da

je prvo dodan inicijator Trigonox 21S (70 mas.% čija masa iznosi 1% ukupne mase monomera), a zatim 6 ml toluena.

Reakcijska smjesa se dodala pomoću lijevka u reaktor i kontrolira se temperatura do 93 °C nakon koje se doda prvi obrok inicijatora (1/4) te se bilježi početak reakcije. Kroz sljedećih 1,5 sat se svakih 30 minuta dodavao obrok inicijatora. Ukupno vrijeme reakcije od prvog obroka inicijatora je 3,5 sata, a nakon isteka sadržaj reaktora se izlio u teflonske kadice te sušio u vakuumskom sušioniku na temperaturi od 110 °C 45 minuta (Slika 3.2.2). Prije prešanja, oko 10 g ukupne mase dobivenog uzorka se sušio još jednom pod vakuumom na istoj temperaturi oko 3h.



Slika 3.2.1. Kotlasti reaktor s popratnom opremom

Nakon odvage zadanog udjela celuloze, suspenzija je dodatno homogenizirana u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 2 minute (Slika 3.2.3.).



Slika 3.2.2. Vakuumski sušionik



Slika 3.2.3. Ultrazvučna kupelj

3.3. Funkcionalizacija celuloze

Funkcionalizirana celuloza je zapravo celuloza graftirana s MMA-om (korišteni MMA bez inhibitora) tako da je omjer mase celuloze i MMA-a 1/1. Reakcija se također provodila u kotlastom reaktoru s istom popratnom opremom, ali volumenom od 500 ml i plastičnim miješalom te na temperaturi od 95 °C. Prvo se pripremlilo 320 g otopine vode i koncentrirane dušične kiseline (0,1 % molne otopine HNO_3 , $c = 14,34 \text{ mol dm}^{-3}$) od čega se 300 g koristilo za reakciju. 0,6 g inicijatora se izvagalo u odmjerne tikvici od 10 ml i do oznake se dodala dušična kiselina. 4,56 g celuloze se izvagalo u bočici, a isti volumen MMA-a se dodao u lijevak za dokapavanje. Pripremljenom otopinom vode i dušične kiseline ispirala se celuloza i dodavala pomoću lijevka u reaktor nakon čega se dodala i preostala potrebna masa otopine i

sve se propuhivalo s dušikom 15 minuta. Nakon toga se dodala otopina inicijatora, također preko lijevka, i sljedećih 15 minuta se opet propuhivalo u struji dušika. Na kraju se dodavao MMA preko lijevka za dokapavanje kap po kap dok nije sve iskapalo što je vremenski oko 10 minuta. Reakcija se provodila od tog trenutka 3 h u konstantnoj struji dušika nakon čega se celuloza filtrirala preko sinter lijevka i sušila u sušioniku na 110 °C 24 h. Na 1 g dobivene mase funkcionalizirane celuloze koristilo se 50 g kloroforma za ispiranje u ukupnom vremenu od 6 h na magnetskoj miješalici. Na kraju se sve još jednom filtriralo preko sinter lijevka, sušilo, te bilo spremno za korištenje.

3.4. Prešanje kompozita

Za daljnju karakterizaciju kako bi još potencijalno zaostale monomere, otapalo i sl. uklonili, uzorke smo prešali u obliku pravokutnih pločica. Oko 10 g svakog uzorka je stavljeno u metalni kalup odgovarajućih dimenzija i prešano na preši Fontune pri temperaturi od 180 °C (Slika 3.3.1.). Predgrijavanje na preši je trajalo 5 minuta te prešanje također 5 minuta. Nakon toga su se uzorci hladili na hidrauličkom hladilu Dake (Slika 3.3.2.) i tako bili spremni za karakterizaciju.



Slika 3.3.1. Preša Fontune

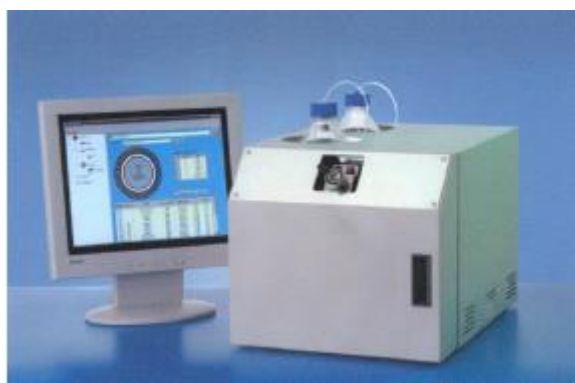


Slika 3.3.2. Hidrauličko hladilo Dake

3.5. Postupci karakterizacije kompozita

3.5.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)

Kromatografijom na propusnom gelu (GPC) određivani su prosjeci molekulskih masa i utjecaj celuloze na promjenu molekulskih masa u odnosu na čisti homopolimer, odnosno kopolimer. Pripremljeno je 25-35 mg svakog uzorka i dodalo se otapalo tetrahidrofuran (THF), $T_v = 66\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M = 72,11\text{ g mol}^{-1}$, 150 puta veće mase u odnosu na izvaganu masu uzoraka. Uzorci su onda mjereni na uređaju PL-GPC 20, Polymer Laboratories (Slika 3.4.1.)



Slika 3.4.1. Uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories

3.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC analiza provedena je na uređaju DSC823e Mettler Toledo (Slika 3.4.2.). Za pripremu mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), izvagani su uzorci prešanih te po potrebi neprešanih polimera, mase 10 – 14 mg. Uzorci su zapakirani u posudice za mjerenje tako da je izmjerena masa uzorka u posudicama i onda učvršćena na instrumentu za zatvaranje posudica. Kako bi se uklonila toplinska povijest uzroka izvršena su dva ciklusa zagrijavanja. Prvo je grijanje od sobne temperature 25 °C do 140 °C, zatim hlađenje do -20 °C, grijanje opet do temperature od 140 °C i hlađenje do sobne temperature od 25 °C. Sve brzine zagrijavanja i hlađenja uzoraka su 10 °C min⁻¹. S obzirom da je navedeni uređaj u kvaru i nije radio ispravno već su se tek otprilike mogle vidjeti temperature faznih prijelaza, mjerenja su još ponovljena dvaput. Sva su mjerenja ponovljena još jednom na istom uređaju, ali samo s jednim ciklusom zagrijavanja od -20 °C do 140 °C.



Slika 3.4.2. Uređaj Mettler Toledo DSC823e

3.5.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Za termogravimetrijsku analizu (TGA) su pripremani uzorci mase od 14 – 18 mg. Mjerenja su provedena na instrumentu TGA Q 500 2910 (TA Instruments) (Slika 3.4.3.), uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min⁻¹, u temperaturnom području od 25 °C do 500 °C.



Slika 3.4.3. Uređaj TGA Q 500 2910 (TA Instruments)

3.5.4. Pretražna elektronska spektroskopija (SEM)

Uzorci za pretražnu elektronsku spektroskopiju (SEM) su pripremani tako da je napravljen krti lom prešanog kompozita i uzeti manji dijelovi (oko 20 mg) s tim da jedna strana mora biti ravna, a jedna na strani gdje je napravljen krti lom. Uzorci su snimani na uređaju Tescan Vega III Easyprobe (Slika 3.4.4.) te su uzete snimke s povećanjem od približno 300, 1800 i 3000x.



Slika 3.4.4. Uređaj za SEM Tescan Vega III Easyprobe

4. REZULTATI I RASPRAVA

Za sintetizirane kompozite karakterizacija je provedena na način da se ispitivao utjecaj celuloze na molekulsku masu kompozita prilikom procesa polimerizacije, morfologija kompozita te utjecaj celuloze na toplinsku stabilnost i toplinske fazne prijelaze.

4.1. Utjecaj celuloze na molekulsku masu u kompozitima prilikom procesa polimerizacije

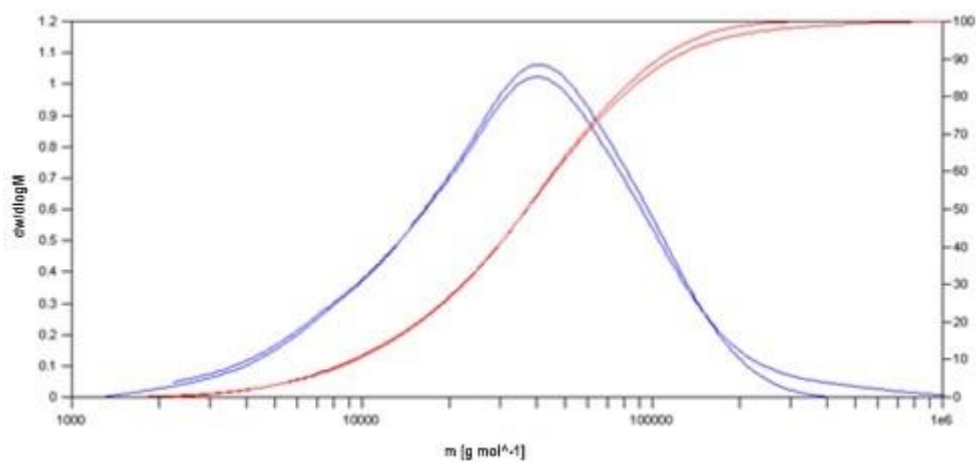
Kromatografijom na polupropusnom gelu (GPC) provjeravao se utjecaj celuloze na molekulsku masu u kompozitima prilikom polimerizacije te su određeni brojevi (M_n), maseni (M_w) i z -prosjeci (M_z) raspodjele, disperznost (D). Navedeni prosjeci su dani u tablici 4.1. u jedinicama kg mol^{-1} .

Tablica 4.1. Rezultati GPC analize

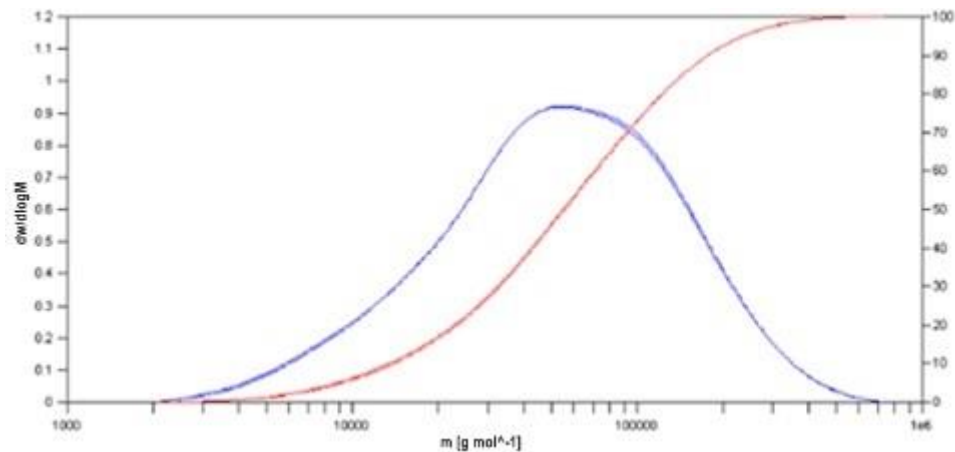
Uzorak	M_n	M_w	M_z	D
M100	21,1	57	160	2,70
M100+1C	22,5	53,6	99,5	2,38
M100+2,5C	30,6	72,4	135,3	2,37
M100+5C	30,7	78,9	154,3	2,58
M100+1FC - N	30	71,5	140,6	2,38
M100+2,5FC - N	28,4	69,8	130,5	2,45
M100+5FC - N	30	69,2	127	2,32
M100 - N	20,1	48,8	87,5	2,35
M100+1C - N	24	55,6	101,9	2,32
M100+2,5C - N	30,4	71,7	132,9	2,36
M100+5C - N	31,6	79,5	153	2,52
M90+O10	30,1	83	176,7	2,69
M90+O10+2,5C	40,2	116,7	256,5	2,90
M90+O10+1C	35,1	89,1	181,5	2,54
M90+O10+5C	33,7	90,9	189,4	2,70
M90+O10+1FC - N	37,4	119,6	267,2	3,20
M90+O10+2,5FC - N	50	156,1	349,3	3,13
M90+O10+1C - N	35,8	95,5	203,5	2,67
M90+O10+2,5C - N	39,6	119,1	267,7	3,01
M90+O10+5C - N	34,3	95	202	2,77
M100+1FC**	46,1	65,8	92,6	1,43
M100+2,5FC**	38,9	70	113,8	1,79
M100+5FC**	43,9	72,1	112,6	1,64
M90+O10+1FC**	48,6	101	185,2	2,08
M90+O10+2,5FC**	56,9	139,3	293,4	2,45
M90+O10+2,5C - N**	51,5	111,1	226,2	2,16
M90+O10+5C - N**	43,6	90,2	184,6	2,07

Svi uzorci koji u imenu imaju „N“ su neprešani, dok su ostali prešani. Cilj je bio provjeriti nekoliko utjecaja od kojih je prvi provjeriti utječe li prešanje na promjenu molekulskih masa. Zatim su rađene usporedbe dobivenih rezultata između homopolimera i kopolimera te njihovih kompozita s različitim udjelima C i FC.

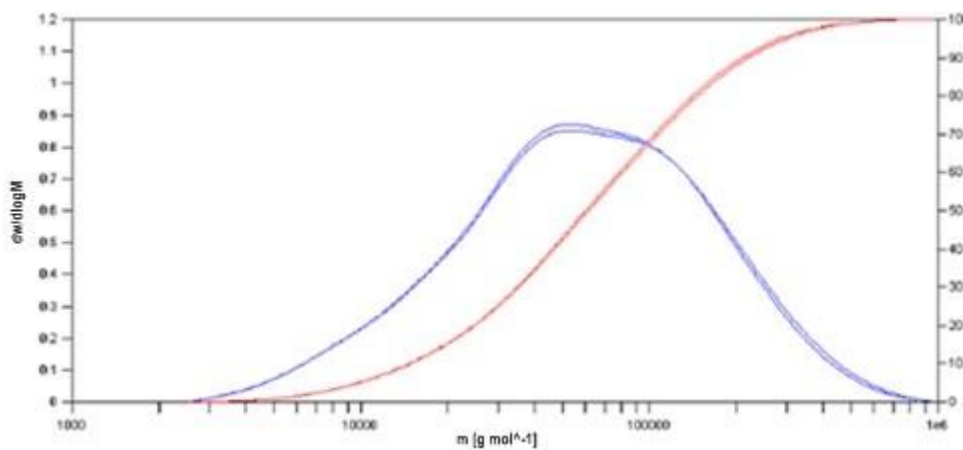
Kod prešanja važno je bilo provjeriti utječe li ono na promjenu molekulske mase. Utjecaj prešanja uspoređuje unutar uzoraka s istim sastavom. Tri primjera kod kojih se odradila usporedba utjecaja prešanja su M100, M100+5C i M90+O10+5C. Kod M100 brojčani prosjek (M_n) je približno jednak dok su ostali prosjeci veći kod prešanog uzorka i to M_w za oko 15 % i z-prosjek za i preko 40 %. To zapravo jedini primjer kod kojeg je primijećena takva razlika, a jedan od mogućih razloga tome može biti zaostalo otapalo ili tragova monomera. Kod druga 2 primjera, ali i ostalih, svi prosjeci su približno jednaki. Na slikama 4.1.1. do 4.1.3. dane su usporedbe krivulja raspodjele molekulskih masa prešanih i neprešanih uzoraka M100, M100+5C i M90+O10+5C. Iz navedenih slika vidljivo je da nema značajne razlike što upućuje na to da prešanjem nije došlo do značajne promjene polimernih matrica degradacijom.



Slika 4.1.1. Raspodjele molekulskih masa prešanog i neprešanog homopolimera M100



Slika 4.1.2. Raspodjele molekularnih masa prešanog i neprešanog kompozita M100+5C



Slika 4.1.3. Raspodjele molekularnih masa prešanog i neprešanog homopolimera M90+O10+5C

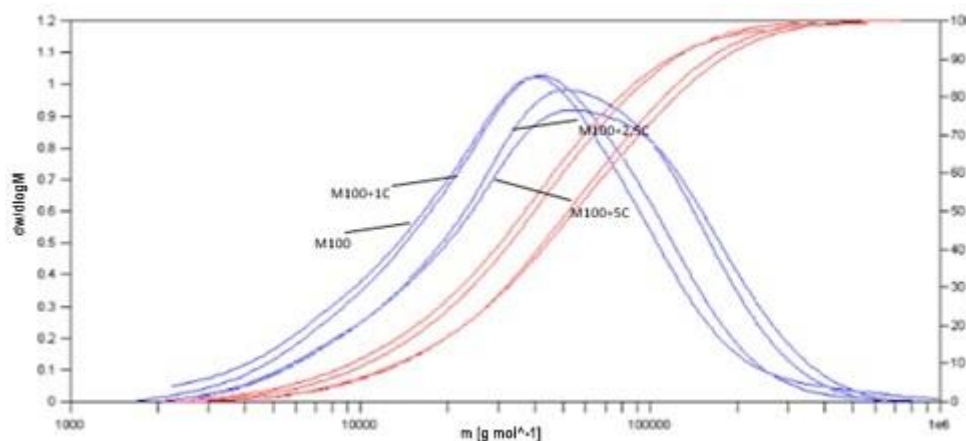
Na slikama, plava linija označava diferencijalnu krivulju, a crvena integralnu, a niti kod jednog uzorka nije vidljiv pomak prema višim ili nižim molekularnim masama tako da razlike između prešanog i neprešanog uzorka nema.

Kad se uspoređuje serija homopolimera i kopolimera, bilo s ili bez C, vidljivi su veći prosjeci svih molekularnih masa kod kopolimera. Glavni razlog tome je što je ODMA ($338,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) veće molekularne mase od MMA ($100,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) i njegovo prisustvo povećava molekularne mase. Također, važno je pratiti i utjecaj C i FC unutar istih serija. Kod M100+C serije s dodatkom C od 1 mas. % nema velike razlike u odnosu na čisti M100, ali s većim udjelom C rastu i maseni i brojčani prosjek, dok su se z-prosjek i stupanj disperznosti smanjili. Razlog rasta je zbog toga što se dio inicijatora troši na C pa ga je manje dostupno za reakciju polimerizacije čime dobivamo veće molekularne mase (Slika 4.1.4.). Kod kompozita s FC je slična situacija, i brojčani i maseni prosjeci su za približan iznos veći u odnosu na M100, dok

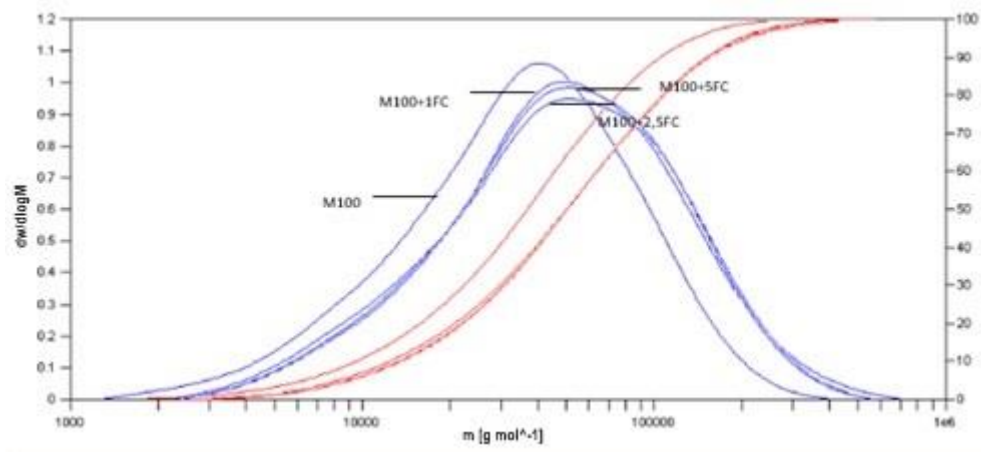
su z-prosjek i stupanj disperznosti nešto niži. Jedina razlika koja se ovdje može primijetiti u odnosu na uzorke s C je taj što je primijećen porast masa i s 1 mas. % FC, ali jednako tako povećanjem udjela FC ne dolazi do povećanja masa već su one približno jednake. (Slika 4.1.5.)

Kod M90+O10 serije dodatkom C su se također povećali svi prosjeci masa u odnosu na čisti kopolimer uz iznimku stupnja disperznosti kod M90+O10+1C koji se jedini smanjio. Za razliku od M100 serije, ovdje najveće prosjeke masa pokazuje M90+O10+2.5C dok s 1 i 5 % C prosjeci su približno jednaki. Dakle, ovdje se nije nužno povećala masa dodatkom većeg udjela C već je moguće za pretpostaviti da najveće vrijednosti ovdje kompoziti postižu s oko 2,5 % C dok danjim dodavanjem one su približno jednake. Odnosno, najveći dio inicijatora koji se „potrošio“ na C je na 2,5 % C, a kasnije su količine približno jednake (Slika 4.1.6.). Kod kompozita kopolimera s FC vidljivi su najveći prosjeci molekularskih masa u odnosu na sve serije. Također, dodatkom većeg udjela FC mase su se povećale za najveći udio u odnosu na sve ostale uzorke (Slika 4.1.7.).

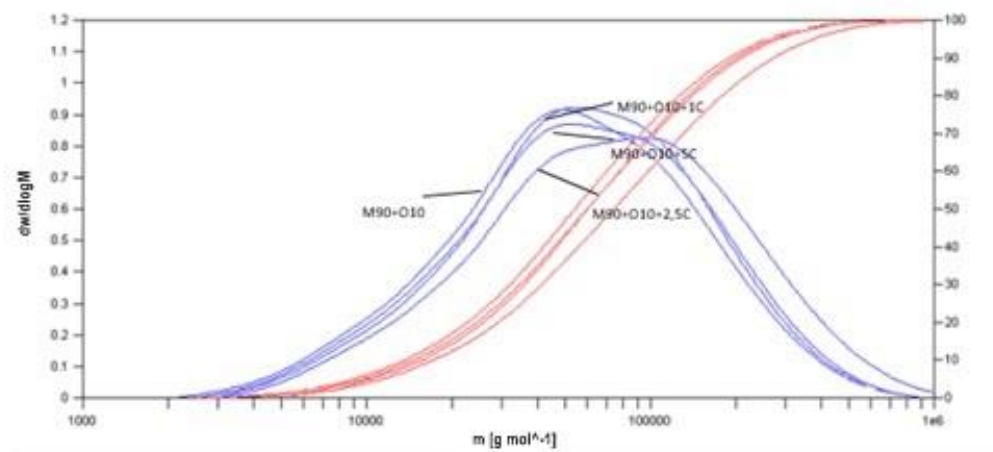
Na sljedećim slikama prikazane su raspodjele raspodjele molekularskih masa M100 i M90+100 kompozita s različitim udjelima C i FC.



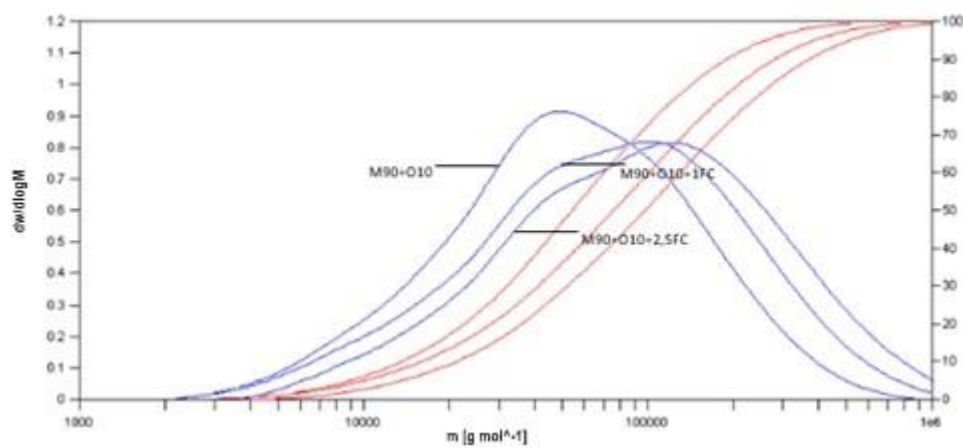
Slika 4.1.4. Raspodjele molekularskih masa prešanih kompozita M100 s različitim udjelima C



Slika 4.1.5. Raspodjele molekulske masa neprešanih kompozita M100 s različitim udjelima FC



Slika 4.1.6. Raspodjele molekulske masa prešanih kompozita M90+100 s različitim udjelima C



Slika 4.1.7. Raspodjele molekulske masa neprešanih kompozita M90+100 s različitim udjelima FC

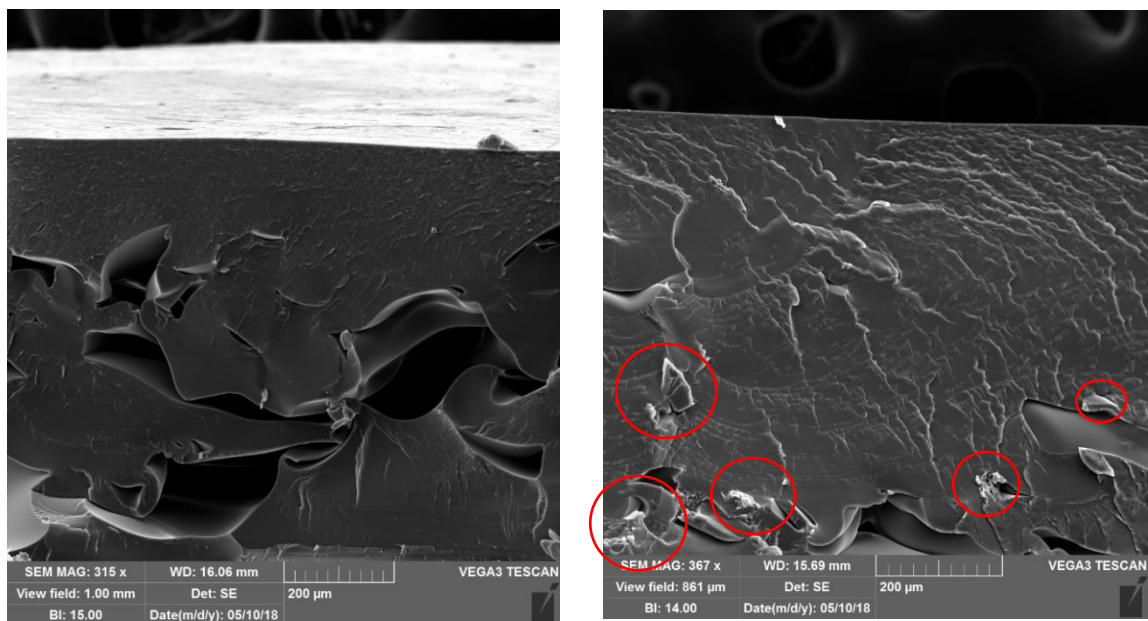
Prešanje nije utjecalo za uzorke i nije došlo do promjena molekulskih masa, ali je zato kod svih uzoraka prisutno povećanje masa dodavanjem C i FC po čemu se da zaključiti da je došlo do potrošnje inicijatora na C i FC pri čemu ga je ostalo manje za reakciju polimerizacije, što rezultira većim masama. Dodavanjem C i FC homopolimeru brojčani i maseni prosjeci su se povećali, dok su z-prosjek i stupanj disperznosti nešto manje. Manji stupanj disperznosti znači i užu molekulsku raspodjelu.

Sve serije s ODMA, odnosno s kopolimerima, pokazale su veće mase u odnosu na homopolimer zbog samog prisustva ODMA. Najveće prosjeke u odnosu na sve uzorke, odnosno mase, primijećene su kod serije uzoraka M90+O10+FC i to s većim udjelom FC (2,5 %).

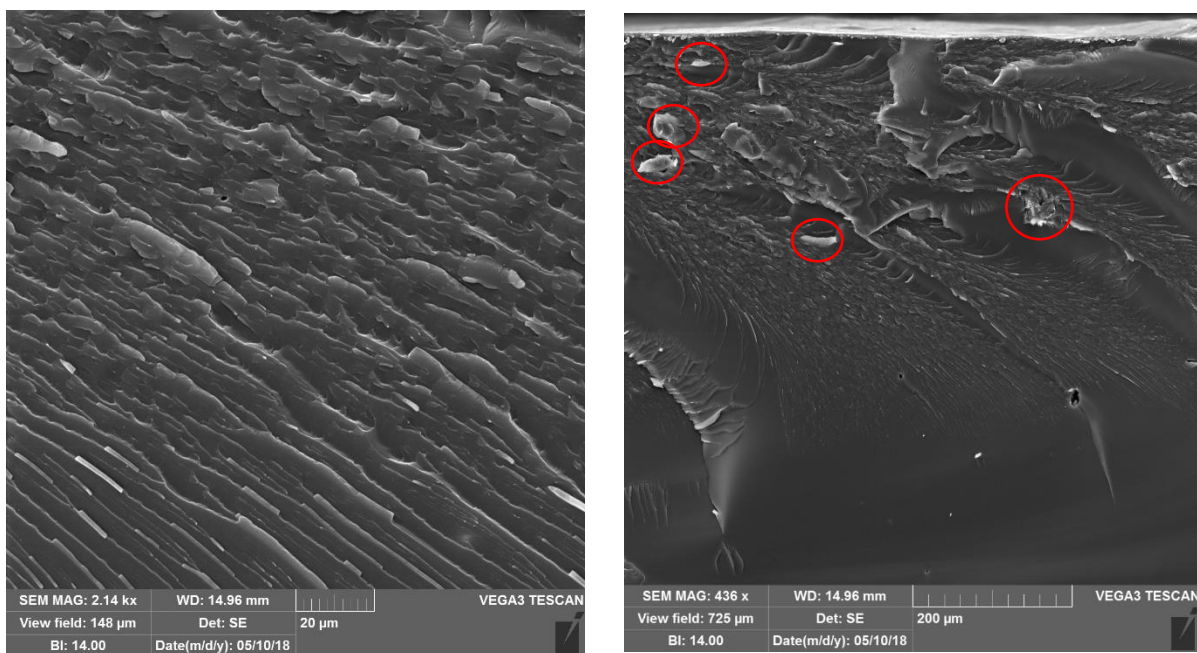
Rezultati označeni žutom bojom su mjereni nakon smetnji u uređaju i oni nisu povjerljivi. Dva rezultata, označeni s „*“, su i ponovljena kako bi se to potvrdilo. Ipak, nekakva povezanost se može napraviti ukoliko se uzme u obzir da je nakon kvara uređaj sva svoja mjerenja „pomaknuo“. Svi odnosi prosjeka molekulskih masa mjereni i prije i poslije kvara su slični, samo u različitim veličinama.

4.2. Morfologija kompozita

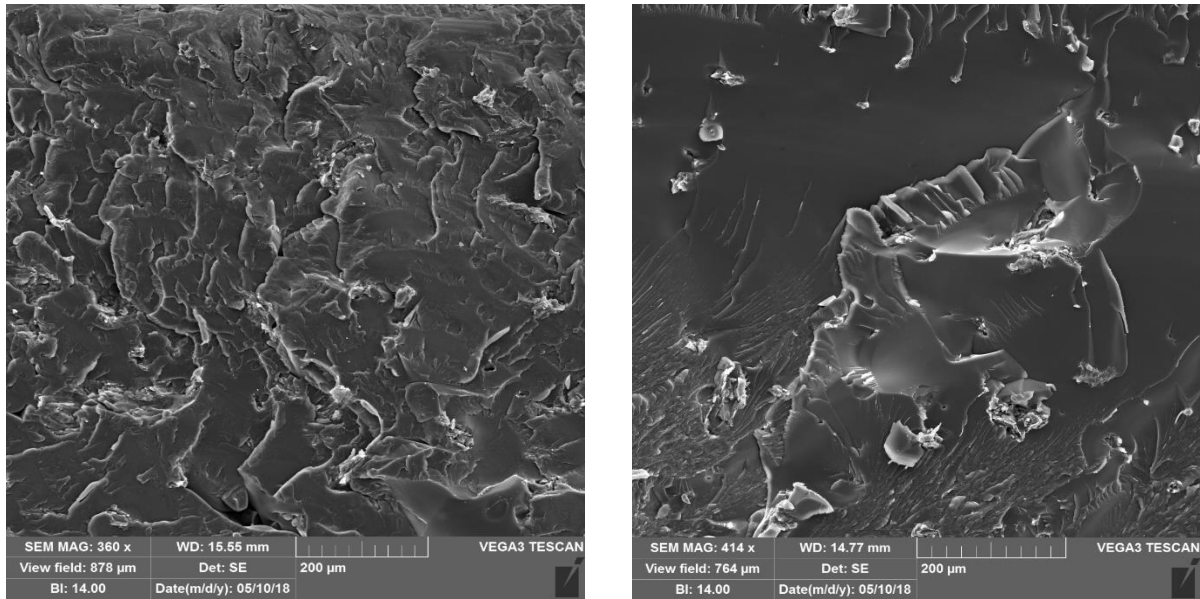
Za karakterizaciju morfologije ispitivanih uzoraka korištena je metoda pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Mikrografije su rađene na povećanjima od približno 300 i 1800 puta. Osnovne usporedbe su rađene unutar i između serije s različitim udjelima C i FC.



Slika 4.2.1. SEM slika homopolimera M100 (lijevo) i kompozita M100+IC (desno) s uvećanjem 300 puta



Slika 4.2.2. SEM slika kopolimera M90+100 (lijeva) i kompozita M90+O10+IC (desna) s uvećanjem 340 puta



Slika 4.2.3. SEM slike kompozita M100+5C (lijeva) i M90+O10+5C (desna) s uvećanjem 340 puta

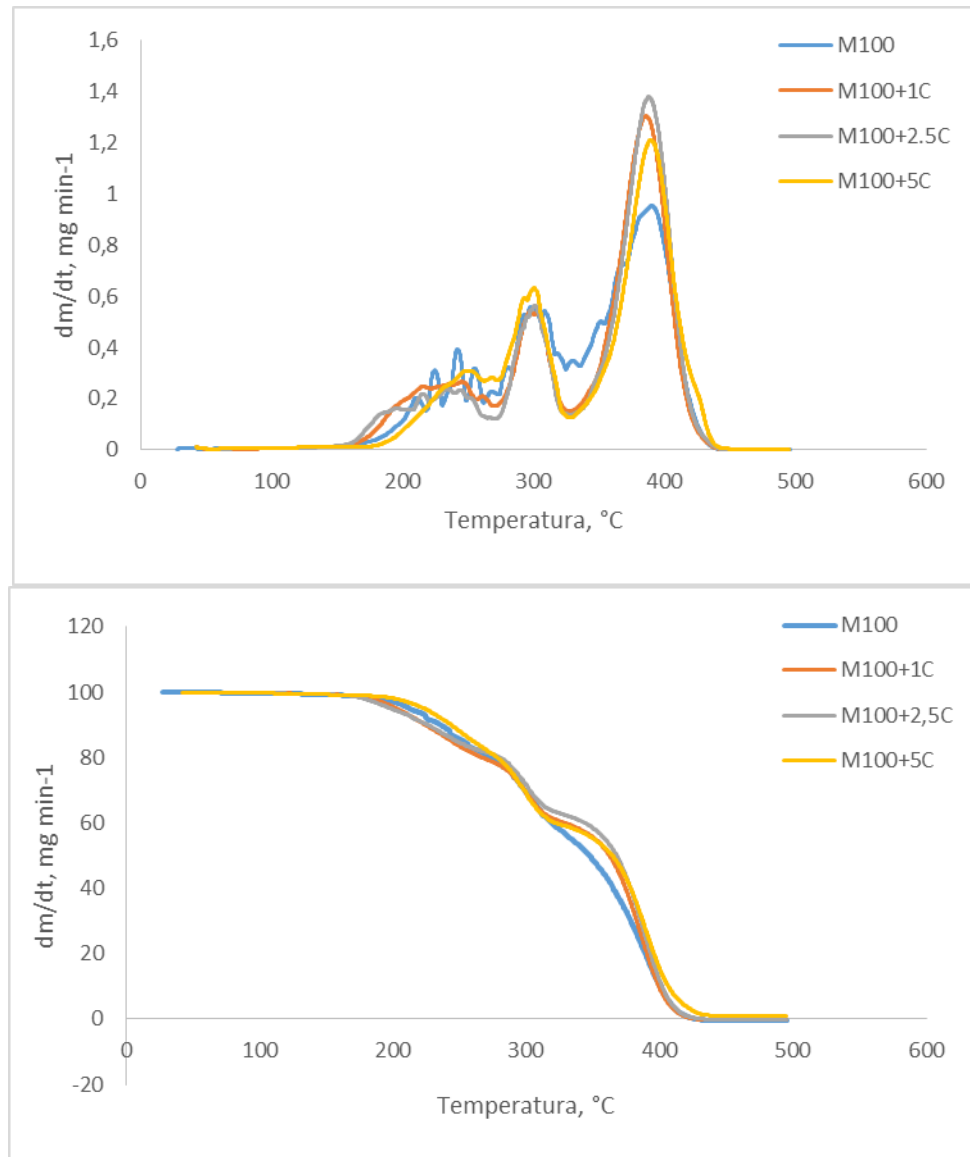
SEM snimke su napravljene kako bi se vidjela morfologija kompozita i njihova razlika u odnosu na čisti polimer kao i njihova međusobna razlika. Sve snimke prikazane su s uvećanjem od približno 340 puta, a crveno označena područja gdje se nalazi C. Na slikama 4.2.1. i 4.2.2. su morfološke slike za čisti homopolimer, odnosno kopolimer te njihovih kompozita s 1 mas. % C, dok na slici 4.2.3. su snimke različitih serija kako bi lakše bilo primijetiti razliku. I kod jedne i kod druge serije C se može vidjeti, a raspodjela je jasnija što je njen udjel veći. Raspodjela je vidljiva po cijeloj površini i izraženih područja s aglomeracijom, a zadnja slika olakšava usporedbu različitih kompozita s 5 % C. Da se primijetiti da je celuloza ipak bolje vidljiva i raspoređena u kompozitu M90+O10 zbog nešto glađe strukture s manje bridova. Iz svega se također da zaključiti kako je općenito mješivost dobra, bez aglomeracija, te C dobro raspoređena po cijeloj matrici.

Napravljene su snimke i uzoraka s FC, ali nažalost, ona nije vidljiva na površini. Mogući razlog tome je da na odlomljenom dijelu nije bilo celuloze, da uzorci nisu bili dobro pripremljeni, da jednostavno adhezija između matrice i punila lošija ili da je pak ona toliko dobra da se celuloza niti ne vidi.

4.3. Utjecaj celuloze na toplinsku stabilnost

Termogravimetrijskom analizom određivana je toplinska stabilnost priređenih kompozita. Dobivene su termogravimetrijske krivulje (TG) na kojima su vidljivi gubici mase u

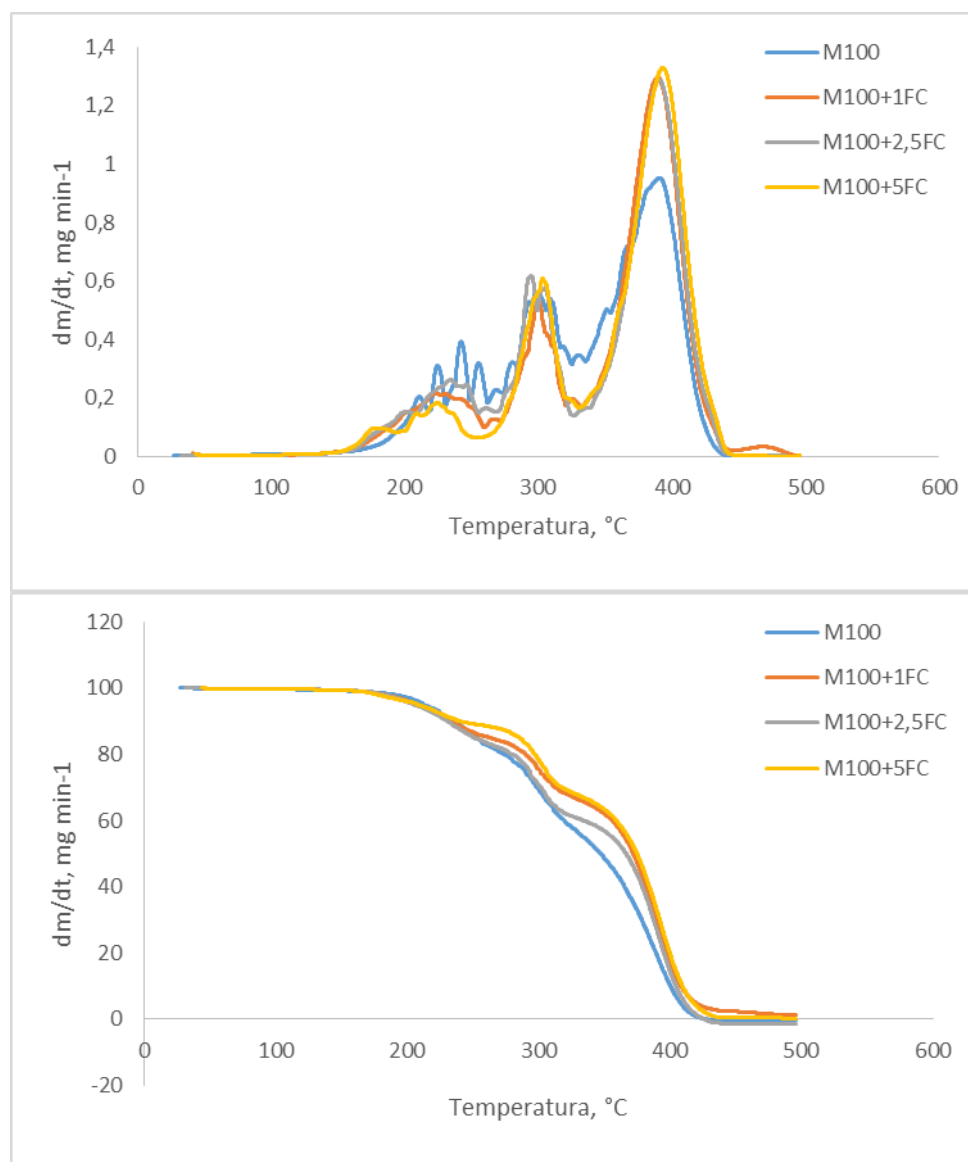
razgradnim stupnjevima i ostatne mase uzoraka diferencijalne termogravimetrijske krivulje (DTG) na kojima je vidljiva brzina razgradnje uzoraka s temperaturom.



Slika 4.3.1. DTG (gore) i TG (dolje) krivulje za seriju kompozita M100+C

Na slici 4.3.1. nalaze se krivulje za seriju kompozita M100+C. Ispitivao se utjecaj C na toplinsku stabilnost u različitim udjelima dodavanjem čistom homopolimeru. Poznato je da se PMMA razgrađuje u 3 stupnja tako što depolimerizira u potpunosti i njegova termička stabilnost zavisi o prisustvu slabih veza koje nastaju u prilikom polimerizacije.²⁹ Tako su vidljiva 3 stupnja razgradnje, na oko 220, 300 i 380 °C. Prvi signal na 220 °C odgovara razgradnji veza „glava-glava“, a drugi, na 300 °C, dvostrukim vezama na kraju lanca dok treći na 380 °C odgovara depolimerizaciji iniciranoj nasumičnim kidanjem lanca.²⁹ Također, 2. i 3. stupanj razgradnje su gotovo pa spojeni i „stapaju“ se u jedan stupanj. U cijeloj seriji

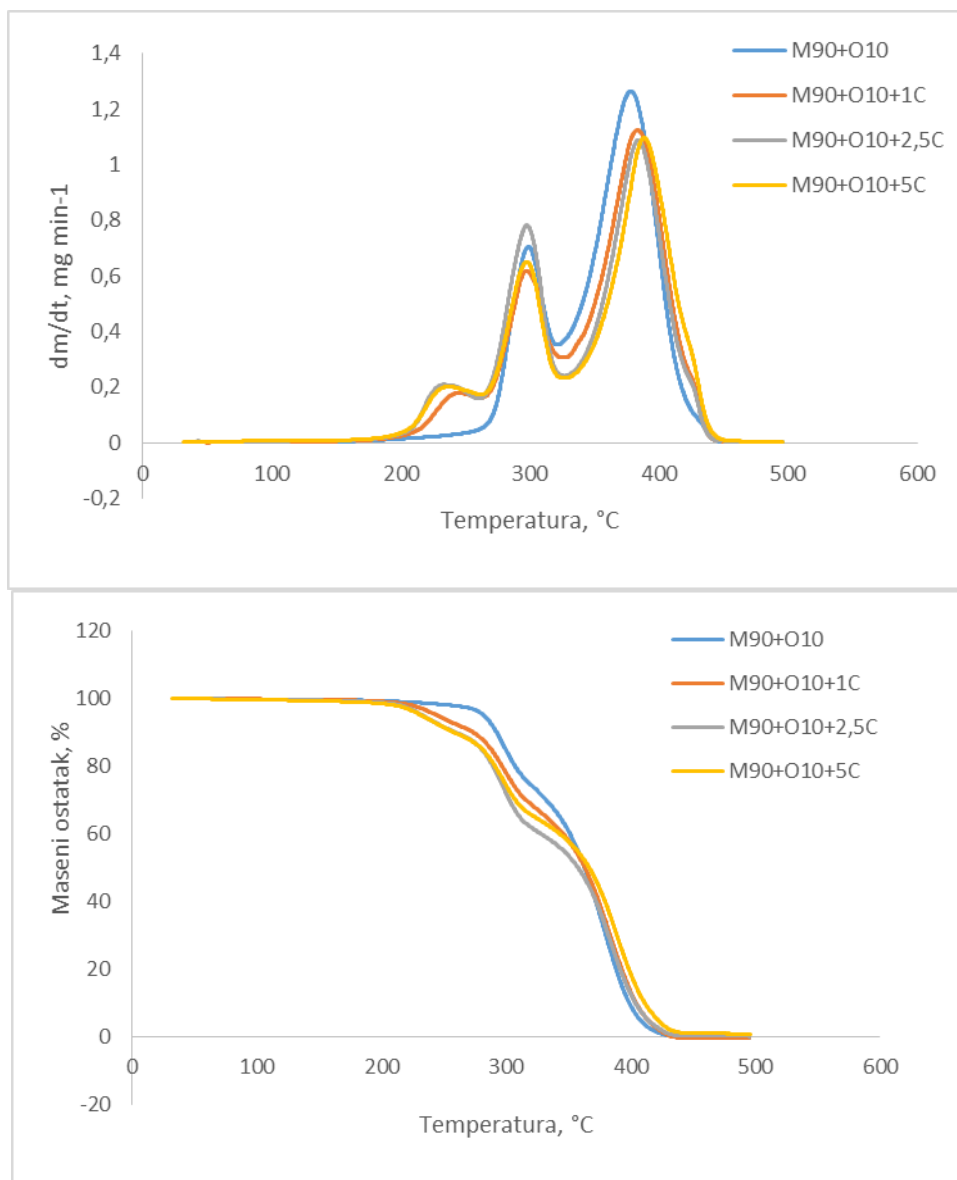
kompozita vidljivi su signali kod sličnih raspona temperatura te tri stupnja razgradnje, ali se daju primijetiti male razlike u intenzitetima raspada i ostatnim masama. Brzina raspada u 1. stupnju je približno jednaka za sve uzorke, ali u 2. i 3. stupnju se vide određene razlike. U 2. stupnju uzorak M100+5C već pokazuje najveću brzinu raspada (za oko 9 % veću) dok su ostali približno jednaki. U 3. stupnju svi kompoziti pokazuju veću brzinu raspada u odnosu na homopolimer. Kod ostatnih masa ne primjećuje se velika razlika između uzoraka u prva 2 stupnja te je stabilnost podjednaka. Primjetna razlika se vidi u 3. stupnju gdje svi kompoziti pokazuju veću stabilnost u odnosu na M100. Ako se prate temperature razgradnje na 5, 50 i 100 %, dane u tablici 4.2., može se primijetiti da 5% gubitak mase na najvećoj temperaturi pokazuje M100+5C. Na 50 % se vidi da svi kompoziti imaju na većim temperaturama razgradnju od čistog homopolimera i da su svi približno jednaki, a na 95 % je približna razgradnja za sve uzorke osim M100+5C koja je za oko 10 °C veća.



Slika 4.3.2. DTG (gore) i TG (dolje) krivulje za seriju kompozita M100+FC

Na slici 4.3.2. prikazane su krivulje za seriju kompozita M100+FC na kojima se može vidjeti vrlo sličan odnos kao i sa serijom s C. Prisutna su 3 stupnja razgradnje, a signali su na sličnim temperaturama. Brzina razgradnje u prva 2 stupnja je približno jednaka dok u 3. stupnju se svi kompoziti brže razgrađuju. Maseni ostatak za sve uzorke je u 1. stupnju približno jednak, dok u 2. i 3. stupnju, čisti homopolimer pokazuje razgradnju na nešto nižim temperaturama. Osnovna razlika između serija s C i FC je ta što je u posljednjem stupnju veća razlika u temperaturama između homopolimera i kompozita s FC nego s C. Još jedna razlika je što i s 1 i 5 mas. % C i FC postoje značajnije razlike u temperaturama unutar istog stupnja (negdje i po 15 °C), dok za 2,5 mas. % ona ne postoji. Isto je prikazano i može se vidjeti u tablici 4.2. Sve temperature na kojima se događa 95 % razgradnje veće su kod kompozita s FC što bi značilo da se korištenjem funkcionalizirane celuloze uspjelo minimalno poboljšati toplinska stabilnost. Na 50 % razgradnje s C temperature su unutar 3 °C razlike, dok s FC unutar 8 °C, dok su za 5 i 95 % i preko 15 °C.

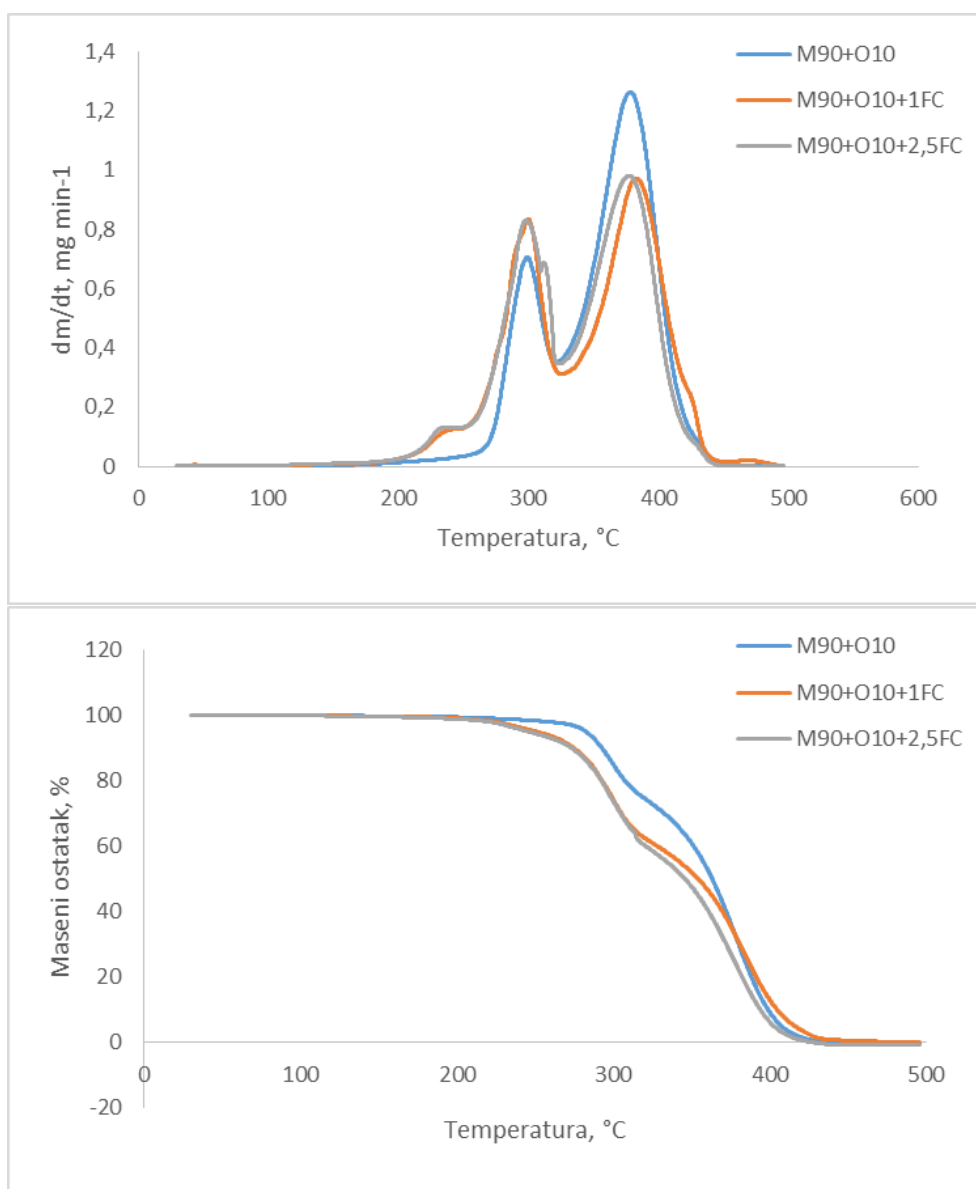
Ako se uspoređuje samo utjecaj udjela celuloze na toplinsku stabilnost u obje serije, vidi se da ipak nema velike razlike te su sve temperature približno jednake te nisu nužno najveće s najvećim udjelom celuloze.



Slika 4.3.3. DTG (gore) i TG (dolje) krivulje za seriju kompozita M90+O10+C

Prva stvar koja se kod ove serije može uočiti je raspad kopolimera M90+O10 u 2 stupnja za razliku od raspada u 3 stupnja homopolimera M100. Raspad se odvija, dakle, u 2 stupnja sa signalima na temperaturama oko 300 i 370 °C. Dodavanjem C, a kasnije i FC, prisutan je i 1. stupanj raspada na oko 220 °C koji odgovara nastaloj „glava-glava“ vezi između ugljikovih atoma celuloze i kopolimera. Također, ovdje je nešto izraženija razlika između 2 stupnja kopolimera na 300 i 370 °C koje se ne „stapaju“ kao kod M100. U 1. stupnju raspada kopolimera, odnosno u 2. kompozita, sve su brzine približno jednake, no u sljedećem stupnju vidi se da najveću brzinu raspada ima kopolimer i to na nešto nižim temperaturama u odnosu na kompozite. To je jedna razlika koja se može u odnosu na seriju s M100. Ovdje su brzine kompozita manji, a temperature veće kod svih kompozita u 3. stupnju za razliku od navedenih

kod M100. Ukoliko se gleda maseni ostatak, što se može popratiti u tablici 4.2., za 5 % razgradnje najveću stabilnost na najvećoj temperaturi pokazuje kopolimer, na 50% svi su uzorci približno jednaki, dok na 95 % svi kompoziti pokazuju veće stabilnosti i veće temperature, a najviše uzorak 90M+10O+5C. Na slici 4.3.3. navedeno se može i vidjeti, u 1. stupnju najveću stabilnost kopolimera, a u zadnjem kompozita i to najveću M90+O10+5C. Ako se gleda utjecaj C na porast unutar serija, nema izravne povezanosti zahvaljujući i malim razlikama u dobivenim termogramima. 5 % razgradnje na najvećoj temperaturi pokazuje kompozit s 1 % C, na 50 % su svi približno jednaki, dok na 95 %, odnosno u 3. stupnju razgradnje, stabilnost se povećava s povećanjem udjela C pa tako najveću ima uzorak M90+O10+5C.



Slika 4.3.4. DTG (gore) i TG (dolje) krivulje za seriju kompozita M90+O10+FC

I ovdje se mogu primijetiti neke slične karakteristike kao serijom s nefunkcionaliziranom celulozom. Dodavanjem FC prisutan je još jedan stupanj razgradnje. U svom 2. stupnju svi kompoziti pokazuju veći intenzitet u odnosu na čisti kopolimer dok u 3. pokazuju manji. Slično je i kod prethodne serije, a razlika je što u zadnjem stupnju svi intenziteti su na približno jednakim temperaturama, bez pomaka „u desno“ prema većim temperaturama. Ako se uspoređuju maseni ostaci, u prva 2 stupnja na većim temperaturama kopolimer pokazuje stabilnost što je i vidljivo kad se usporedi s 5 i 50 % razgradnje prikazano u tablici 4.2. Na 5 i 50 % veće temperature pokazuje kopolimer i to je isto kao u seriji s C, no razlika je što su temperature na 5 % razgradnje veće s FC, a na 50 % s C. Na 95 % dodavanjem FC temperature padaju dok se iste ona s C povećavaju. Tako ovdje najveću temperaturu pokazuje M90+O10+1FC, a najmanju M90+O10+2,5FC.

Tablica 4.2. Temperature razgradnje 5, 50 i 95% mase uzorka

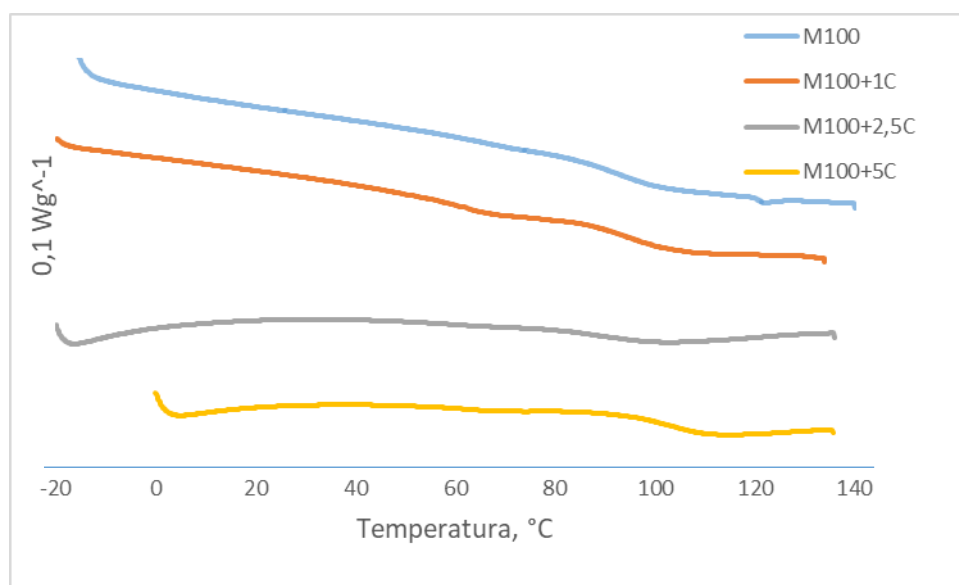
Uzorak	T, °C (5% razgradnje)	T, °C (50% razgradnje)	T, °C (95% razgradnje)
M100	212,6	347,5	407,8
M100+1C	203,1	362,6	406,3
M100+2,5C	198,8	367,9	408,8
M100+5C	223,7	364,7	416,6
M100+1FC	207,5	372,1	419,5
M100+2,5FC	205,5	366,7	411,6
M100+5FC	208,5	375	417,7
M90+O10	282,4	363,1	407,5
M90+O10+1C	245,1	363,2	413,6
M90+O10+2,5C	233,3	357,9	413,9
M90+O10+5C	232,7	366,6	421,8
M90+O10+1FC	250,4	354,2	415,9
M90+O10+2,5FC	245,6	345,8	402,6

4.4. Utjecaj celuloze na toplinske fazne prijelaze

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određivane su temperature toplinskih prijelaza pripremljenih uzoraka. Kod svih uzoraka primijećen je samo jedan fazni prijelaz, staklište.

Tablica 4.3. Temperature staklišta za seriju uzoraka M100+C

Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$
M100	92,3
M100+1C	100,3
M100+2,5C	98,7
M100+5C	106,5



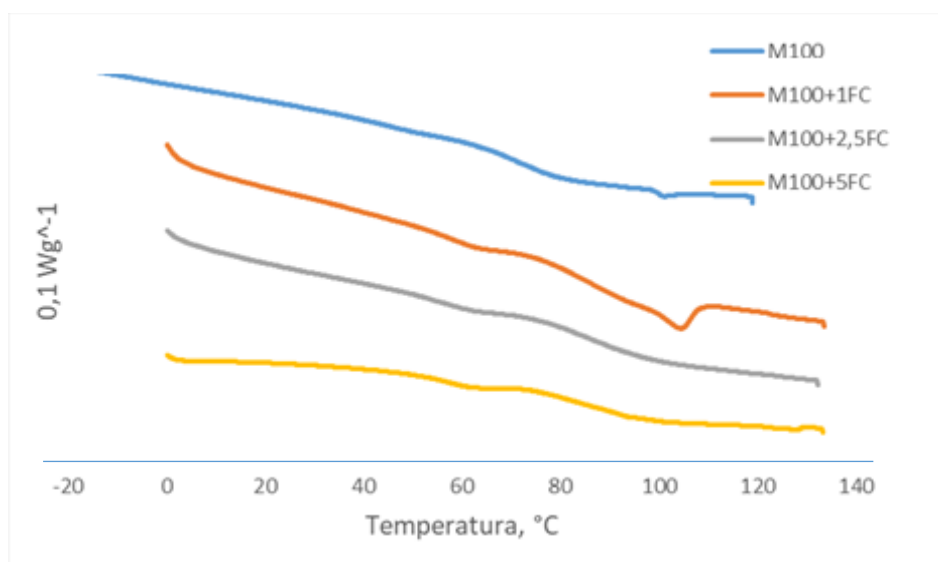
Slika 4.4.1. Rezultati DSC analize za seriju M100+C

Na slici 4.4.1 su prikazani rezultati dobiveni DSC analizom za seriju uzoraka M100+C. Staklište čistog PMMA je 92,22 °C što je niže od vrijednosti iz literature, 105 °C.²⁸ Važno je razumijeti da na dobivenu vrijednost staklišta mogu utjecati brojni faktori, kao način pripreme i tretiranja uzoraka, mjerni uvjeti i primijenjena tehnika. Dodavanjem C sva su se staklišta povećala, kod 1 te 2,5 % C od 6-8 °C, kod 5 %-tne C je povećanje i za 14 °C. To ukazuje na dobru interakciju na M100 matrice i C punila, a dodavanjem C povećale su se i molekulske mase, koje također utječu i na povećanje staklišta. Naime, smanjenjem molekulskih masa molekule lakše gibaju i niže su temperature staklišta. Također, ukoliko se radi o dobrim interakcijama i povećanju masa, staklišta se pomiču prema većim temperaturama.²⁷ U ovom

slučaju došlo je do povećanja molekulskih masa koje su dane u tablici 4.1. te povećanja staklišta tako da dobiveni rezultati potvrđuju uobičajene teorijske pretpostavke.

Tablica 4.4. Temperature staklišta za seriju uzoraka M100+FC

Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$
M100	92,3
M100+1FC	100,6
M100+2,5FC	95,3
M100+5FC	92,5

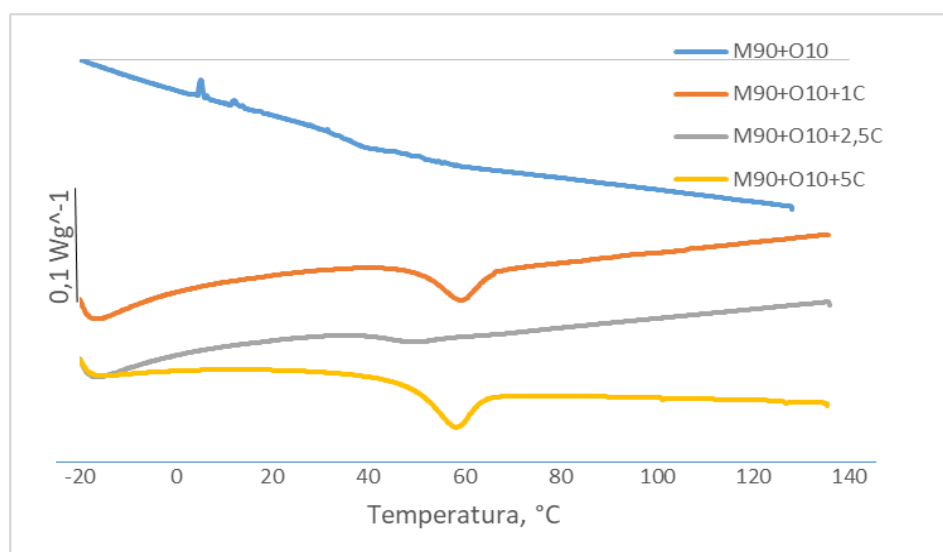


Slika 4.4.2. Rezultati DSC analize za seriju M100+FC

Kod sustava M100+FC prikazanog na slici 4.4.2. došlo je do nešto drukčijih rezultata. Iako su se prosjeci molekulskih masa povećali dodavanjem FC, staklišta su najveća s najmanjim udjelom FC, pa tako 5 % FC u kompozitu ima sličnu, gotovo istu vrijednost kao i homopolimer. Za 2,5 % FC došlo je do povećanja za 3 °C dok za 1 % i za skoro 8 °C. Povećanjem udjela FC, T_g se sve više smanjio i približio vrijednosti čistog polimera. Kao moguć razlog je da ipak nije dobra adhezija između matrice i punila, pogotovo s njegovim većim udjelom. Dodavanjem funkcionalnih grupa na C nije rezultirao povećanjem staklišta te su vrijednosti veće s nemodificiranom celulozom.

Tablica 4.5. Temperature staklišta za seriju uzoraka M90+O10+C

Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$
M90+O10	49,2
M90+O10+1C	58,2
M90+O10+2,5C	57,6
M90+O10+5C	59,2

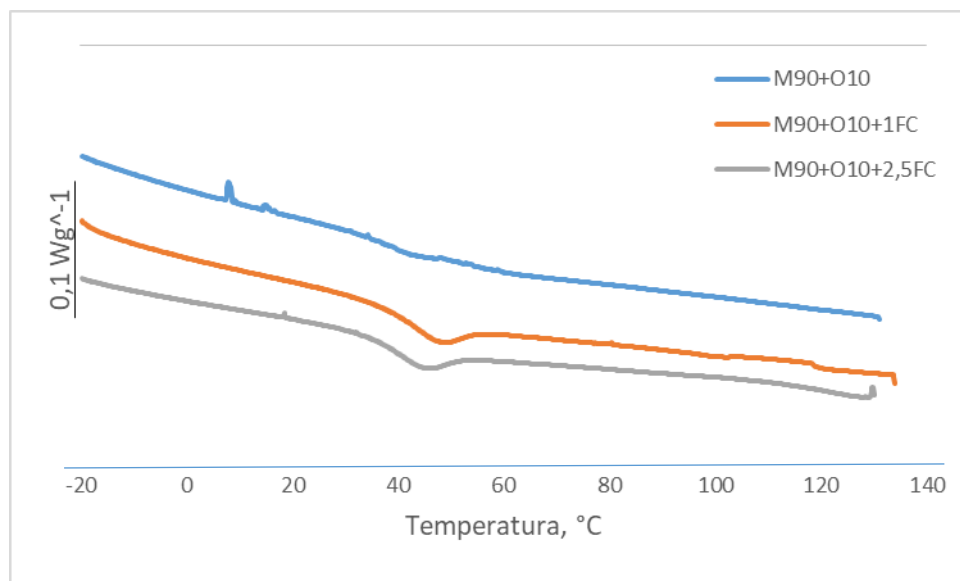


Slika 4.4.3. Rezultati DSC analize za seriju M90+O10+C

Temperatura staklišta kopolimera M90+O10 je 49,22 °C što je manje i za 40 °C od homopolimera PMMA, a razlog tome je jako nisko staklište PODMA, a to je -109 °C.²⁸ Ugradnjom molekule komonomera ODMA koji imaju duže alkilne lance koji „vise“ s glavnog lanca polimerne molekule, onemogućuje se gušće pakiranje i povećava slobodni volumen makromolekula. Zbog toga je moguća lakša rotacija segmenata u makromolekuli, veći je prostor kojim se makromolekule mogu gibati te su tada niže vrijednosti staklišta. Također, alkilni lanci su nepolarni te s porastom njihove duljine i udjela u polimeru opadaju međumolekulske privlačne sile, što isto uzrokuje veću gibljivost i smanjenje staklišta. Dodavanjem C u matricu kopolimera M90+O10 povećale su se temperature staklastog prijelaza, približno jednako za sve kompozite serije, za oko 9 °C. To ukazuje na dobre interakcije punila i matrice, pri čemu su se povećale i molekulske mase, vidljive u tablici 4.1. Za sve udjele C, T_g je približno jednako, tako da male količine udjela punila ne utječu pretjerano na povećanje staklišta.

Tablica 4.6. Temperature staklišta za seriju M90+O10+FC

Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$
M90+O10	49,22
M90+O10+1FC	49,78
M90+O10+2,5FC	49,81



Slika 4.4.4. Rezultati DSC analize za seriju M90+O10+FC

Dodavanjem FC u matricu M90+O10 nije došlo do promjene u temperaturi staklišta što je vidljivo i u tablici 4.4.4. Iako su se prosjeci molekulskih masa povećali, temperature staklišta nisu. Slično se dogodilo i kod serije M100+FC, iako se tamo staklišta ipak povećalo, najviše s 1 % FC.

Općenito se kod svih uzoraka da primijetiti da su najbolje interakcije između punila i matrice, odnosno povećanja temperature staklišta prisutni kod serija s C gdje je kod svih kompozita došlo do porasta T_g . Dodavanjem PODMA koje ima vrlo nisko staklišta, temperature su se očekivano smanjile. Iako je dodavanjem FC došlo do porasta većine prosjeka molekulskih masa, čini se da njihova adhezija ipak nije tako dobra i u ovom slučaju nije došlo do velikog utjecaja na staklišta dodavanjem FC, pogotovo kod sustava M90+O10. Dakle, kod temperature staklastog prijelaza važno je uočiti i pridonijeti pažnju različitim faktorima koji na njega mogu utjecati, poput molekulske mase, granatosti te međumolekulskog djelovanja zbog toga što svi oni na različite načine mogu utjecati na staklišta.

5. ZAKLJUČAK

U radu su pripremljeni homopolimer poli(metil-metakrilat) i kopolimer poli(metil-metakrilat-ko-oktadecil-metakrilat) u molarnom omjeru 90:10 te njihovi pripadajući kompoziti s celulozom, odnosno funkcionaliziranom celulozom kao punilom s masenim udjelima od 1, 2,5 i 5 %. Kako je osnovni problem celuloze u kompozitima njena mješivost, ona je kemijski modificirana cijepljenjem poli(metil-metakrilata) kako bi se mješivost pokušala poboljšati. Polimeri i njihovi pripadni kompoziti te funkcionalizacija celuloze pripremljeni su radikalskom polimerizacijom u otapalu. Dobivenim uzorcima ispitana su svojstva metodama kromatografijom na propusnom gelu (GPC), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Utjecaj celuloze na molekulsku masu u kompozitima tijekom polimerizacije ispitana je GPC-om. Utječe li prešanje na promjenu molekulske mase uspoređivalo se unutar uzoraka s istim sastavom, a to su M100, M100+5C i M90+O10+5C. Kod uzoraka M100+5C i M90+O10+5C nisu primijećeni značajniji utjecaji te svi prosjeci molekulskih masa su približno jednake. Kod uzorka M100 brojčani prosjek (M_n) je približno jednak, dok su ostali prosjeci veći kod prešanog uzorka, za oko 15 % povećanje masenog prosjeka i za preko 40 % povećanje z-prosjeka. Razlog tome može biti zaostalo otapalo ili tragova monomera. Iz slika 4.1.1. - 4.1.3. ipak se generalno da zaključiti da prešanje značajnije ne utječe na promjenu molekulske mase. Kod usporedbe serija homopolimera i kopolimera, bilo s ili bez C, vidljivi su veći prosjeci svih molekulskih masa kod kopolimera. Glavni razlog tome je što je ODMA ($338,57 \text{ g mol}^{-1}$) veće molekulske mase od MMA ($100,11 \text{ g mol}^{-1}$) i njegovo prisustvo povećava molekulske mase. Utjecaj C i FC pratio se unutar istih serija. Kod M100+C serije s dodatkom C od 1 mas. % nema velike razlike u odnosu na čisti M100, ali s većim udjelom C rastu i maseni i brojčani prosjek, dok su se z-prosjek i stupanj disperznosti smanjili. Slično se može zaključiti i s FC unutar iste serije, ali u toj seriji je primijećen porast masa i s 1 mas. % FC. Još jedna razlika je ta, što povećanjem udjela FC ne dolazi do povećanja masa kao u slučaju s C, već su one približno jednake. Kod M90+O10 serije dodatkom C su se povećali svi prosjeci masa u odnosu na čisti kopolimer, a najveća je kod uzorka s 2,5 mas. % FC, dok su 1 i 5 % približno jednaki. Kod kompozita kopolimera s FC vidljivi su najveći prosjeci molekulskih masa u odnosu na sve serije. Također, dodatkom većeg udjela FC mase su se povećale za najveći udio u odnosu na sve ostale uzorke. Općenito razlog povećanja molekulskih masa da se povežati s

inicijatorom koji se troši na celulozu i na reakciju polimerizacije. Što se više inicijatora potroši na C, to ga je manje za reakciju polimerizacije, a s tim su molekulske mase veće.

Za karakterizaciju morfologije ispitivanih uzoraka korištena je metoda pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Mikrografije su rađene na povećanjima od približno 300 i 1800 puta. U obje serije s C mogu se vidjeti čestice celuloze raspoređene po površini, a raspodjela je jasnije što je njen udjel veći. Ako se uspoređuju serije homopolimera i kopolimera s C, ipak se da primijetiti da je C ipak bolje vidljiva i raspoređena u kompozitu M90+O10 zbog nešto glađe strukture s manje bridova. Kod serije uzoraka s FC, ona nažalost nije vidljiva na površini. Mogući razlog tome je da na odlomljenom dijelu nije bilo celuloze, da uzorci nisu bili dobro pripremljeni, da je jednostavno adhezija između matrice i punila lošija ili su oni tako dobro spojeni da se celuloza ni ne vidi. Općenito mješivost je dobra, celuloza nije aglomerirala te je dobro raspoređena po cijeloj površini.

Termogravimetrijskom analizom (TGA) određivana je toplinska stabilnost priređenih kompozita. U seriji M100+C vidljivi su signali kod sličnih raspona temperatura te tri stupnja razgradnje, ali postoje razlike u intenzitetima raspada i ostatnim masama. Brzina raspada u 1. stupnju je približno jednaka za sve uzorke, u 2. stupnju uzorak M100+5C već pokazuje najveću brzinu raspada (za oko 9 % veću) dok su ostali približno jednaki. U 3. stupnju svi kompoziti pokazuju veću brzinu raspada u odnosu na homopolimer. Kod ostalih masa prva primjetna razlika se vidi u 3. stupnju gdje svi kompoziti pokazuju veću stabilnost u odnosu na M100, dok je u prva 2 ona približno jednaka. Kod praćenja razgradnje na 5, 50 i 95 %, najveću stabilnost, odnosno najveće temperature, pokazuje uzorak M100+5C, i to za 10 °C na 95 %. U seriji M100+FC slična je situacija kao i s C, vidljiva su 3 stupnja raspada, u kojem su intenziteti u prva 2 približno jednaka, dok u 3. veće intenzitete pokazuju kompoziti u odnosu na homopolimer. M100+FC pokazuju bolju toplinsku stabilnost od onih s C. Dok kod M100+C 2. stupanj je približno jednak za sve uzorke i kompoziti su stabilniji tek u 3., kod FC već u 2. stupnju kompoziti pokazuju raspad pri višim temperaturama, a isto se da primijetiti i kod masenih ostataka na 50 i 95 % gdje svi kompoziti s FC pokazuju raspad na većim temperaturama, odnosno veću toplinsku stabilnost. Ako se uspoređuje samo utjecaj udjela celuloze na toplinsku stabilnost u obje serije, vidi se da ipak nema velike razlike te su sve temperature približno jednake te nisu nužno najveće s najvećim udjelom celuloze. Raspad serije kopolimera, za razliku od homopolimera, je u 2 stupnja. Dodavanjem C, a kasnije i FC, prisutan je i 1. stupanj raspada na oko 220 °C koji odgovara nastaloj „glava-glava“ vezi

između ugljikovih atoma celuloze i kopolimera. Za razliku kod serije M100+C i FC, u seriji M90+O10+C i FC u 3.stupnju najveći intenzitet raspada pokazuje kopolimer, dok kompoziti pokazuju manji. Što se masenih ostataka tiče, za 5 % razgradnje najveću stabilnost na najvećoj temperaturi pokazuje kopolimer, na 50% svi su uzorci približno jednaki, dok na 95 % svi kompoziti pokazuju veće stabilnosti i veće temperature, a najviše uzorak 90+O10+5C. Također, u 3. stupnju raspada povećanjem udjela C povećava se toplinska stabilnost, odnosno ide prema većim temperaturama. Već je naveden prisutan jedan dodatan stupanj raspada, kao i to da je u posljednjem stupnju intenzitet raspada veći od kopolimera nego za kompozite, ako se gleda serija M90+O10+FC. Također, kod iste serije, na 5 i 50 % veće temperature pokazuje kopolimer i to je isto kao u seriji s C, no razlika je što su temperature na 5 % razgradnje veće s FC, a na 50 % s C. Na 95 % dodavanjem FC temperature padaju dok se iste ona s C povećavaju. Tako ovdje najveću temperaturu pokazuje M90+O10+1FC, a najmanju M90+O10+2,5FC.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određivane su temperature toplinskih prijelaza pripremljenih uzoraka. Kod svih uzoraka primijećen je samo jedan fazni prijelaz, staklišta, što ukazuje na njihovu amorfnost. Dodavanjem C homopolimeru sva su se staklišta povećala, kod 1 te 2,5 % C od 6-8 °C, kod 5 %-tne C je povećanje i za 14 °C. To ukazuje na dobru interakciju na M100 matrice i C punila, a dodavanjem C u istoj seriji povećale su se i molekulske mase, koje također utječu i na povećanje staklišta. Kemijskom modifikacijom celuloze, odnosno u seriju M100+FC nije došlo do još većeg povećanja staklišta, iako se molekulske mase jesu povećale u odnosu na čistu C. U M100+FC seriji došlo je do povećanja s 1 mas. % FC (za 8 °C) i 2,5 mas. % (za 3 °C), dok za 5 mas. % nije došlo do promjene u temperaturi staklišta. Dodatak PODMA kao komonomera utjecao je i za 40 °C na T_g , a razlog tome je jako nisko staklišta PODMA, a to je -109 °C.²⁶ Korištenje komonomera s duljim alkilnim lancem povećava slobodni volumen polimera što povećava gibljivost makromolekula i snizuje staklišta. Dodavanjem C u matricu kopolimera M90+O10 povećale su se temeperature staklišta, približno jednako za sve kompozite serije, za oko 9 °C. Također, za sve udjele C slična su staklišta, odnosno povećanje njenog udjela ne utječe nužno i na povećanje staklišta. Dodavanjem FC u matricu M90+O10 nije došlo do promjene u temperaturi staklišta.. Na staklišta je prisutan utjecaj više faktora, molarna masa, međumolekulska privlačenja te duljina alkilnog lanca te svaki na svoj način može različito utjecati, kao što je već spomenuto.

6. POPIS SIMBOLA

I – inicijator

k_d – konstanta brzine dekompozicije inicijatora

$R\cdot$ – radikal

M, M – monomer; molekulska masa

n – redni broj; brojnost

k_i – konstanta brzine reakcije inicijacije

$M\cdot$ - monomerni radikal

k_p – konstanta brzine reakcije propagacije

r – omjer kopolimerizacijske aktivnosti

MMA – metil-metakrilat

PMMA – poli(metil-metakrilat)

ODMA – oktadecil-metakrilat

PODMA – poli(oktadecil-metakrilat)

β – glikozidna veza dva ugljikova atoma različite stereokemije

D – usmjerenost –OH skupine najnižeg kiralnog centra u šećeru

\overline{M}_n – brojčani prosjek molekulskih masa

\overline{M}_w – maseni prosjek molekulskih masa

\overline{M}_z – z-prosjek molekulskih masa

D – disperznost

T_g – temperatura staklastog prijelaza, staklište

T_f – temperatura tečenja, tecište

T_m – temperatura taljenja, talište

T_k – temperatura kristalizacije

c_p – specifični toplinski kapacitet

ΔH – toplina reakcije

N – neprešani uzorak

x – množinski udio

w – maseni udio

m – masa

GPC – *Gel Permeation Chromatography*, kromatografija na propusnom gelu

V_e – volumen eluiranja

THF – tetrahidrofur

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, diferencijalna pretražna kalorimetrija

TGA – *Thermogravimetric Analysis*, termogravimetrijska analiza

TG – termogravimetrijska krivulja

DTG – diferencijalna termogravimetrijska krivulja

SEM – *Scanning Electron Microscopy*, pretražna elektronska mikroskopija

BSE – detektor elektrona povratnog raspršenja; za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka

SE – detektor sekundarnih elektrona; za proučavanje morfologije uzorka

EDS – detektor x-zraka; za određivanje kemijskog sastava uzorka

Δ – razlika

Σ – suma

7. LITERATURA

1. Hamming LM, Qiao R, Messersmith PB, Brinson LC. *Comp Sci Tech* 2009; 69: 1880
2. Gojko Marić: *Materijali I*; FSB
3. Snježna Kučić Mirković: *Tehnički materijali*; TŠSB
4. N. Sonički : *Tehnički materijali*, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac 2013.
5. Paul DR, Robeson LM. *Polymer* 2008; 49: 3187
6. Godovsky DY. *Advan Polym Sci* 2000; 153: 163
7. Beecroft LL, Ober CK. *Chem Mater* 1997; 9: 1302
8. Gojko Marić: *Materijali I*; FSB
9. W. Kunej: *Poliesterski kompoziti*, 2. Prošireno izdanje, Zagreb, 2006.
10. T. Filetin: *Materijali i tehnologijski razvoj*, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002.
11. Janović Z., *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
12. Odian G., *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, New York, 2004.
13. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
14. http://en.wikipedia.org/wiki/Poly%28methyl_methacrylate%29#Properties (pristup 12.4.2014.)
15. Carlmark, A., Larsson, E., Malmstrom, E., *Grafting of cellulose by ring opening polymerisation, a review*, *Eur. Polym. J.* **48** (2012), 1646–1659
16. Chen, H., *Biotechnology of Lignocellulose, Theory and practice*, XVII (2014), 25-67.
16. Mark, Bikales, Overberger, Menges, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John Wiley and Sons, New York, 1985, str. 90-102.
17. S. Hansson, E. Ostmark, A. Carlmark, E. Malmström, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2009, 1, 2651.
19. A. Boujemaoui, S. Mongkhontreerat, E. Malmström, A. Carlmark, *Carbohydr. Polym.* 2015, 115, 457.
20. B. N. Misra, P. S. Chandel, *J. Polym. Sci. A* 1977, 15, 1545.
21. D. J. McDowall, B. S. Gupta, V. T. Stannett, *Prog. Polym. Sci.* 1984, 10, 1.
22. Yuan, Lu, Halil, L.T., Claude, C.E., William, P., Amit, K.N., Soydan, O., *Nanocellulose in polymercomposites and biomedical application*, *Tappi journal* **47** (2014) 48-52.
23. H. Liu, D. Liu, F. Yao, Q. Wu, *Bioresource Technol.* 2010, 101, 5685.

24. S. Maiti, S. Sain, D. Ray, D. Mitra, Polym. Degrad. Stabil. 2013, 98, 635.
25. Jinyang Li, Haq Nawaza, Jin Wua, Jinming Zhang, Jiqiang Wan, Qinyong Mi, Jian Yu, Jun Zhang: All-cellulose composites based on the self-reinforced effect
26. Šoljić, Jerbić, I., Kemija sintetskih polimera, Interna skripta za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
27. [http://www.geosvijet.com/Skenirajuci%20Elektronski%20Mikroskop%20\(SEM\)%20i%20EDS.htm](http://www.geosvijet.com/Skenirajuci%20Elektronski%20Mikroskop%20(SEM)%20i%20EDS.htm)
28. Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point, Polymer products from Aldrich, dostupno na: http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/3900/Thermal_Transitions_of_Homopolymers.pdf
29. Katsikas L, Veličković JS, Weller H, Popović IG. J Therm Anal 1997; 49: 317

8. ŽIVOTOPIS

Matej Štivojević [REDACTED] Odrastao je u Novskoj gdje završava osnovnu školu. 2008.godine upisuje Opću gimnaziju Tin Ujević u Kutini koju završava 2012. nakon čega upisuje preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Preddiplomski studij završava 2016. godine obranom završnog rada s naslovom „Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida“ pod mentorstvom Ante Jukića te upisuje diplomski studij Primijenjena kemija smjer Specifični materijali i napredne tehnologije.