

Fizikalna modifikacija celuloze dugolančanim metakrilatima

Sacher, Josip

Undergraduate thesis / Završni 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:149:724855>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josip Sacher

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josip Sacher

**FIZIKALNA MODIFIKACIJA CELULOZE DUGOLANČANIM
METAKRILATIMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr.sc. Elvira Vidović

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Elvira Vidović

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti fizikalno modificiranu celulozu-FMC i odrediti masu adsorbiranog polimera u ovisnosti o vremenu adsorpcije. Fizikalnom modifikacijom želi se postići promjena svojstava površine čime bi se omogućilo korištenje celuloze kao aditiva u polimernim matricama. Jedan od načina promjene svojstava površine je adsorpcija polimera koji ima tražena hidrofobna svojstva. U ovom radu radikalskom polimerizacijom u toluenu sintetizirani su polimeri homopolimer, poli(dodecil-metakrilat)-PDDMA i kopolimer, poli(dodecil-metakrilat-ko-dimetilaminoetil-metakrilat)-PDMAEMA-30. Sastav kopolimera određen je primjenom NMR-spektroskopije i utvrđeno je da je maseni udio DMAEMA u polimeru 33,69 mas.%. Za pripremu suspenzija korištena je mikroceluloza i polimeri otopljeni u toluenu. Stabilnost pripremljenih suspenzija određena je sedimentacijskim testom a vizualno je utvrđeno da su suspenzije mikroceluloze sa PDMAEMA-30 stabilnije od suspenzija sa PDDMA. Masa adsorbiranog polimera pokušala se odrediti mjerenjem viskoznosti polimernih otopina prije i nakon kontakta sa mikrocelulozom. FMC je dobivena filtriranjem mikroceluloze iz polimerne otopine i sušenjem u vakuum sušioniku. Infracrvenom i NMR spektroskopijom dokazana je prisutnost polimera u uzorcima FMC.

Ključne riječi: mikroceluloza, modifikacija celuloze, kopolimer, poli(dodecil-metakrilat), poli(dodecil-metakrilat-ko-dimetilaminoetil-metakrilat)

SUMMARY

The aim of this work was to prepare the physically modified cellulose and determine the mass of the adsorbed polymer depending on the adsorption time. With physical modification it is possible to alter the properties of the cellulose surface so it could be used as an additive in polymer matrices. One way to modify surface properties is to adsorb a polymer that has the required hydrophobic properties. In this paper, homopolymer, poly (dodecyl-methacrylate) -PDDMA and copolymer, poly (dodecyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate) -PDMAEMA-30 are synthesized by the free radical polymerization in toluene. The composition of the copolymer was determined by NMR spectroscopy and was found to contain 33,69 mass.% DMAEMA. For the preparation of the suspensions, microcellulose and polymers were dissolved in toluene. The stability of the prepared suspensions was determined by a sedimentation test and it was visually determined that the suspension of microcellulose with PDMAEMA-30 is more stable than the suspension with PDDMA. The weight of the adsorbed polymer could not be determined by measuring viscosity of polymer solutions before and after the contact with microcellulose. Physically modified cellulose was obtained by filtering the microcellulose from the polymer solution and drying in a vacuum drier. Infrared and NMR spectroscopy demonstrated the presence of polymers in FMC samples.

Keywords: microcellulose, modification of cellulose, copolymer, poly (dodecyl methacrylate), poly (dodecyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate)

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Opći dio	2
2.1	Celuloza.....	2
2.1.1	Klasifikacija celuloze po topljivosti.....	3
2.1.2	Mikroceluloza.....	4
2.1.3	Nanoceluloza.....	5
2.1.4	Sinteza nanoceluloze.....	6
2.2	Polimeri.....	7
2.2.1	Kopolimeri i kopolimerizacija.....	7
2.2.2	Podjela kopolimera s obzirom na raspored ponavljanih jedinica.....	7
2.2.3	Radikalna kopolimerizacija dvaju monomera.....	8
2.3	Kompozitni polimerni materijali sa celulozom	10
2.3.1	Kemijska modifikacija celuloze	10
2.3.2	Fizikalna modifikacija celuloze	10
2.4	Metode karakterizacije	12
2.4.1	Infracrvena spektroskopija.....	12
2.4.1.1	DRIFT	13
2.4.2	Nuklearna magnetska rezonancija.....	14
2.4.2.1	Određivanje sastava kopolimera pomoću ¹ H-NMR spektroskopije.....	15
2.4.3	Viskoznost	16
2.4.3.1	Viskoznost polimernih otopina	19
3	Eksperimentalni dio	21
3.1	Materijali.....	21
3.2	Sinteza polimera:	21
3.2.1	Karakterizacija polimera nuklearnom magnetskom rezonancijom	22
3.3	Sedimentacijski test:	22
3.4	Viskoznost	23
3.5	NMR Spektroskopija.....	25
3.6	Infracrvena spektroskopija (DRIFT).....	25
4	Rezultati i rasprava.....	27
4.1	Sastav kopolimera.....	27
4.2	Sedimentacijski test:	28

4.3	Viskoznost	30
4.4	NMR spektroskopija	35
4.5	Infracrvena spektroskopija (FTIR)	36
5	Zaključak.....	39
6	Kratice	41
7	Literatura.....	42
8	Životopis.....	44

1 UVOD

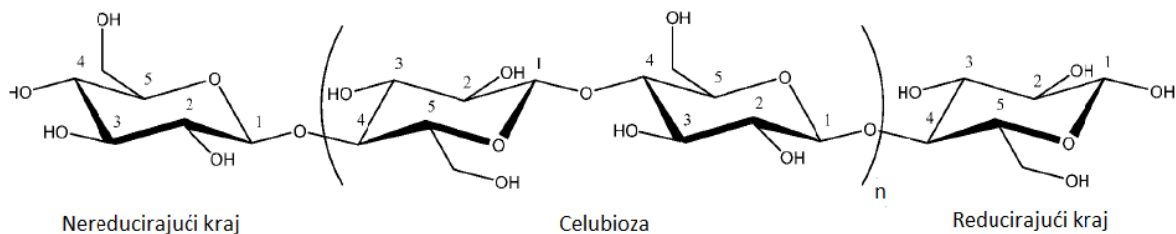
Celuloza čija je površina modificirana hidrofobnim materijalima posjeduje dobra svojstva kao aditiv u komercijalnim visokotonažnim polimerima. Zbog toga što je celuloza obnovljivi i biorazgradivi polimer, njena upotreba kao aditiva ekološki je prihvatljiva. Modifikacija hidrofilne površine celuloze može se provesti kemijskim i fizikalnim putem. Kod kemijske modifikacije dolazi do reakcije hidroksilnih skupina celuloze koje se u većoj ili manjoj mjeri zamjenjuju hidrofobnim komponentama. Kemijska modifikacija daje najbolje rezultate jer je dobiveni spoj stabilan ali provedba kemijske reakcije je znatno skuplja. Kod fizikalne modifikacije, na površinu celuloze adsorbiraju se polimerne hidrofobne molekule. Takva celuloza je manje stabilna zbog moguće desorpcije polimera ali je jednostavnija i jeftinija za proizvodnju.

U ovom radu pripremljena je fizikalno modificirana celuloza adsorpcijom polimera iz otopine PDDMA i PDMAEMA-30 u toluenu. Ispitana su svojstva suspenzija odnosno kako dodatak polarnog monomera utječe na stabilnost suspenzija i svojstva dobivene FMC.

2 OPĆI DIO

2.1 CELULOZA

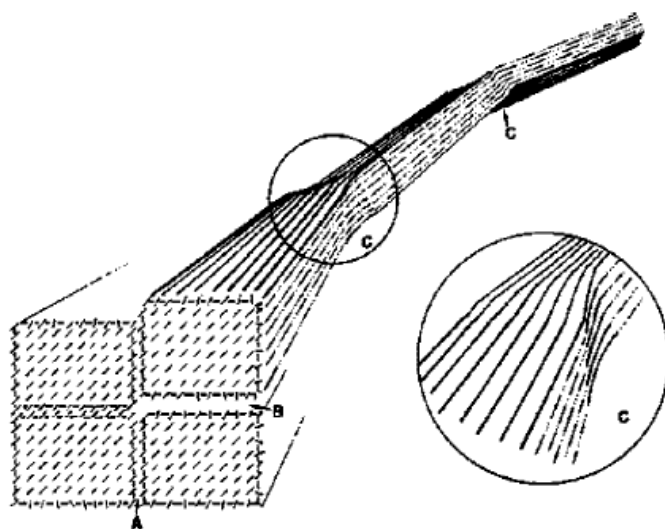
Celuloza je najzastupljeniji prirodni polimer čija proizvodnja iznosi oko 7.5×10^{10} tona godišnje.¹ Zbog svoje obnovljivosti primjenjuje se kao materijal široke uporabe ali i kao polazni materijal za derivate specifičnih primjenskih svojstava. Većina celuloze nastaje u višim biljkama kao drvena biomasa, međutim, također nastaje i u staničnoj stjenki nekih algi, gljiva i bakterija. Za potrebe industrije, najznačajnija je celuloza dobivena iz drvene biomase zbog toga što je sirovina dostupna, jeftina i jednostavna za obradu. Mnoga svojstva celuloze mogu se objasniti poznavanjem njene strukture.



Slika 1. Struktura celuloze¹

Kao što je vidljivo iz strukture (slika 1), celuloza se sastoji od velikog broja ponavljanih jedinica *D*-glukoze koje su međusobno povezane β -1,4-glikozidnom vezom. Svaka nadolazeća jedinica glukoze aksijalno je zakrenuta za 180° naspram prethodne jedinice. Zbog toga što je celuloza polimer glukoze, na početku i na kraju lanca nalazi se nereducirajući odnosno reducirajući kraj. Kao ponavljana jedinica uzima se dimer glukoze koji se još naziva celubioza.¹ U prirodi celuloza se ne nalazi u obliku slobodnih polimernih molekula već kristalizira u kristale. Na mjestu sinteze u staničnoj stjenici biljke dolazi do međusobnog isprepletanja oko 36 pojedinačnih molekula koje tvore elementarna vlakna. Elementarna vlakna dalje se organiziraju u celulozna vlakna djelovanjem privlačnih van der Waals-ovih sila. Bitna karakteristika celuloznih vlakana je da u

svojoj strukturi sadrže defekte. Defekti se očituju kao pomaci lanca duž elementarnog vlakna, što uzrokuje pomicanje i savijanje celuloznih vlakna. Upravo ti defekti omogućuju sintezu mikroceluloze odnosno nanoceluloze zbog toga što veća udaljenost između molekula celuloze omogućuje hidrolizu.



Slika 2. Mikrostruktura elementarnog vlakna i položaj defekta¹

2.1.1 Klasifikacija celuloze po topljivosti

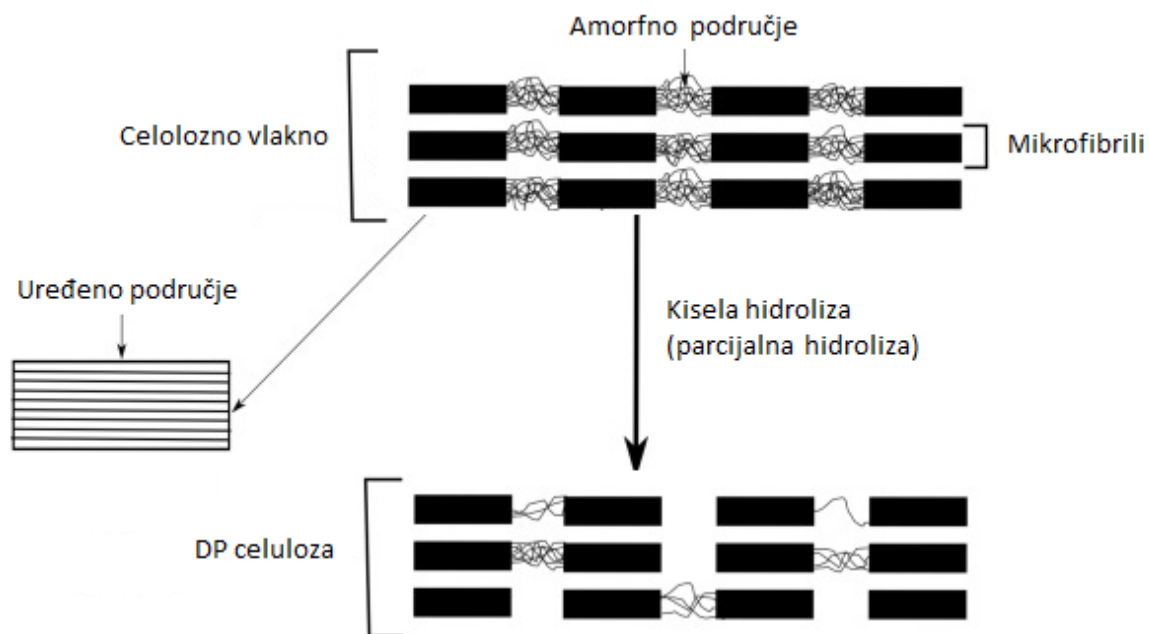
Zbog različitog stupnja polimerizacije celuloze različita su i svojstva njenih pojedinih struktura. Proizvodi i derivati celuloze imat će nepoželjna svojstva ako za njihovu proizvodnju nije odabrana ispravna vrsta celuloze. Jedna od najstarijih metoda klasifikacije celuloze bazira se na topljivosti uzorka u natrijevoj lužini.² Zbog jakih intermolekulskih i intramolekulskih vodikovih veza celuloza je netopljiva u vodi i većini drugih otapala. Ipak, u 18 mas.% otopini NaOH celuloza bubri uz otapanje dijela tvari. Neotopljeni ostatak naziva se alfa celuloza i osnovna je sirovina za proizvodnju mikroceluloze. Odvajanjem i zakiseljavanjem otopine izlučit će se beta celuloza, a ostatak koji ne precipitira je gama celuloza. Ovakva klasifikacija ne daje mnogo informacija, ali je od velike praktične važnosti za industriju.² U tablici 1 prikazane su potrebne karakteristike celuloze za pojedine proizvode.

Tablica 1. Potrebne karakteristike celuloze za pojedine proizvode²

proizvod	udio alfa celuloze/ %	stupanj polimerizacije
celofan	88-91	600-700
tekstilni rayon	93	900-1000
celulozni eteri	85-95	500-1500
nitroceluloza	93	1300

2.1.2 Mikroceluloza

Nakon otkrića i izolacije celuloze smatralo se da dobiveni materijal ne bi trebalo tretirati kiselinama. Pedesetih godina dvadesetog stoljeća upravo je takav postupak omogućio dobivanje mikroceluloze a time i brojnih materijala sa zanimljivim primjenskim svojstvima. U literaturi se često celuloza naziva *DP* celuloza što naglašava važnost broja ponavljanih jedinica za svojstva celuloze. Inače, *DP* je skraćenica za “degree of polymerisation“ što znači stupanj polimerizacije i karakteristika je polimernih materijala. Tretiranjem pročišćene celuloze pomoću 2,5 M HCL tijekom 15 minuta pri temperaturi od 105 °C dolazi do parcijalne hidrolize celuloze. Dobiva se celuloza sa stupnjem polimerizacije od 15 do 400 koji znatno ovisi o podrijetlu materijala. Na slici 3 prikazano je dobivanje *DP* celuloze.



Slika 3. Dobivanje *DP* celuloze³

Mikroceluloza se dobiva mehaničkim razdvajanjem *DP* celuloze najčešće snažnim miješanjem u vodi. Obradom takve koloidne otopine moguće je pripremiti mikrocelulozne materijale različitih svojstava. Ako se takva koloidna otopina osuši raspršivanjem, što je najčešća industrijska praksa, dobiva se fini prah mikroceluloze koji se još naziva i mikrocelulozno brašno.⁴ Upravo takav materijal korišten je za potrebe ovog rada. Rendgenski difraktogrami mikroceluloze pokazuju oštre linije kao posljedicu visoke kristaličnosti uzorka. Zbog toga se mikroceluloza naziva i mikrokristalična celuloza.

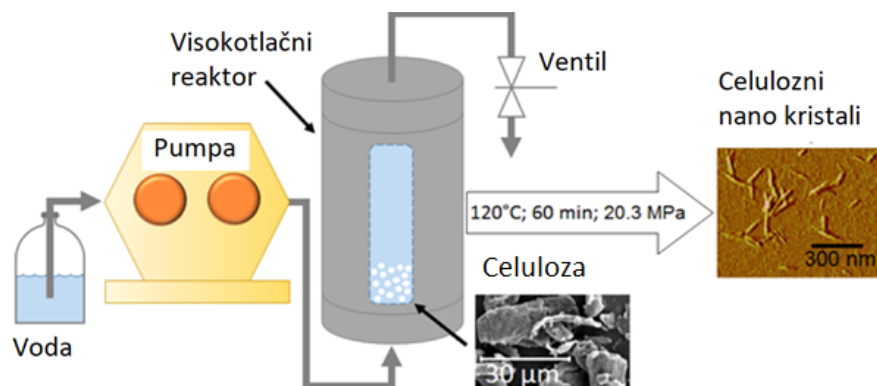
2.1.3 Nanoceluloza

Razgradnja celuloze u jakoj kiselini kroz određeno vrijeme dođe do kraja odnosno ne dolazi do daljnje konverzije sa vremenom.⁴ Rendgenski difraktogrami osušenih i izoliranih materijala nisu se razlikovali od onih mikroceluloze, što je ukazivalo na sličan stupanj kristaličnosti uzorka. Korištenjem elektronske transmisivske mikroskopije utvrđeno je da se u uzorku nalaze čestice u obliku tankih i dugih štapića, koje nisu primijećene u uzorcima mikroceluloze. To je dovelo do zaključka da produljenom hidrolizom nastaje materijal bitno drugačijih svojstava i strukture koji

je nazvan nanoceluloza. Neka područja primjene su u inženjerstvu materijala (nanokompoziti) i u proizvodnji tableta sa kontroliranom brzinom otpuštanja djelatne tvari.⁵

2.1.4 Sinteza nanoceluloze

Sinteza nanoceluloze najčešće se provodi kiselim hidrolizom celuloze pomoću klorovodične ili sumporne kiseline. U praksi se najčešće koristi sumporna kiselina jer osim hidrolize dolazi i do reakcije hidroksilnih skupina celuloze sa sumpornom kiselinom, pri čemu se sulfatne skupine vežu na celulozu. Tako uvedene sulfatne skupine ionski su nabijene i sprječavaju aglomeraciju čestica u otopini.¹ Nakon hidrolize, provodi se niz centrifugiranja i ispiranja kako bi se uklonila kiselina. Ako je potrebna visoka čistoća nanoceluloze, moguće je provesti dijalizu ili ultracentrifugiranje. Ovisno o podrijetlu polaznog materijala, potrebno je prilagoditi temperaturu hidrolize (od sobne temperature do 70 °C) dok koncentracija sumporne kiseline ne varira puno i gotovo uvijek iznosi oko 65 mas.%. Korištenje visokih koncentracija i količina sumporne kiseline pri sintezi nanoceluloze negativno utječe na ekonomske i ekološke aspekte njene uporabe. Ispiranje velike količine kiseline ujedno je i razlog nemogućnosti industrijske proizvodnje. U posljednje vrijeme razvijena je metoda sinteze nanoceluloze koja kao reagens koristi vodu pri 120 °C i tlaku od 200 bara. Princip sinteze je prikazan na slici.4



Slika 4. Ekološki prihvatljiva sinteza nanoceluloze⁵

Pri procesnim uvjetima (subkritični uvjeti) voda posjeduje veći stupanj ionizacije i bolju difuzivnost što omogućava njenu veću reaktivnost.⁵ Sintezu korištenjem subkritične vode potencijalno je primjenjiva u industrijskom mjerilu.

2.2 POLIMERI

2.2.1 Kopolimeri i kopolimerizacija

U tehničkoj praksi često se koriste kopolimeri odnosno polimerne molekule koje su dobivene polimerizacijom više različitih vrsta monomera. Kako pojedini monomeri odnosno homopolimeri nemaju potrebna svojstva za neke uporabe polimerizacijom sa više vrsta monomera dobivaju se polimeri koji posjeduju tražena svojstva. Takva polimerizacija naziva se kopolimerizacija, a produkti se nazivaju kopolimeri. Kopolimerizacijom se monomeri traženih svojstava ugrađuju u istu molekulu čime se izbjegava problem nemješljivosti polimera a ostvaruju se potrebna svojstva polimera. Broj monomera koji je moguće koristiti teoretski je neograničen ali u primjeni postoji oko 50 različitih vrsta monomera koji se koriste za proizvodnju odgovarajućih homopolimera i kopolimera. Svojstva dobivenog kopolimera ovise o udjelu pojedinog monomera ali i o strukturnoj građi cijele molekule koja pak ovisi o načinu kopolimerizacije monomera. Česti mehanizam za dobivanje kopolimera je radikalska kopolimerizacija.

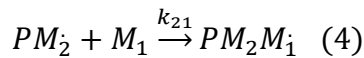
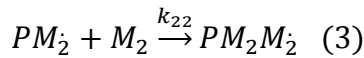
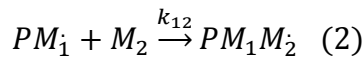
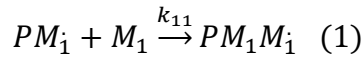
2.2.2 Podjela kopolimera s obzirom na raspored ponavljanih jedinica

Prema rasporedu ponavljanih jedinica monomera, kopolimeri mogu biti:

- a) Statistički kopolimeri – monomerne jedinice nasumično su raspoređene u kopolimernoj molekuli
- b) Alternirajući kopolimeri – postoji naizmjenični raspored monomera u kopolimeru
- c) Blok-kopolimeri – kopolimerna molekula sastoji se od većih blokova istovrsnih monomera
- d) Cijepljeni (graft) kopolimeri – jedan monomer tvori osnovni lanac molekule dok je drugi monomer tvori ogranke koji su vezani na prvi lanac.

2.2.3 Radikalska kopolimerizacija dvaju monomera

Nakon raspada inicijatora polimerizacije i nastanka slobodnih radikala može doći do dvije reakcije odnosno inicijator može reagirati sa prvim ili drugim monomerom. Tako nastali monomer dalje može reagirati sa monomerom iste ili druge vrste. Reaktivnost rastuće radikalne molekule ovisna je samo o krajnjem monomeru koji je nositelj nesparenog elektrona. Neovisno o stupnju polimerizacije, moguće su četiri reakcije propagacije:⁶



Svaka od navedenih reakcija posjeduje svoju konstantu brzine, pritom su k_{11} i k_{22} konstante brzina reakcije homopolimerizacije a k_{12} i k_{21} kopolimerizacije. Omjer kopolimerizacijskih aktivnosti, r , važan je parametar koji daje informaciju o relativnom omjeru reaktivnosti radikala prema monomeru iste i različite vrste.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (5)$$

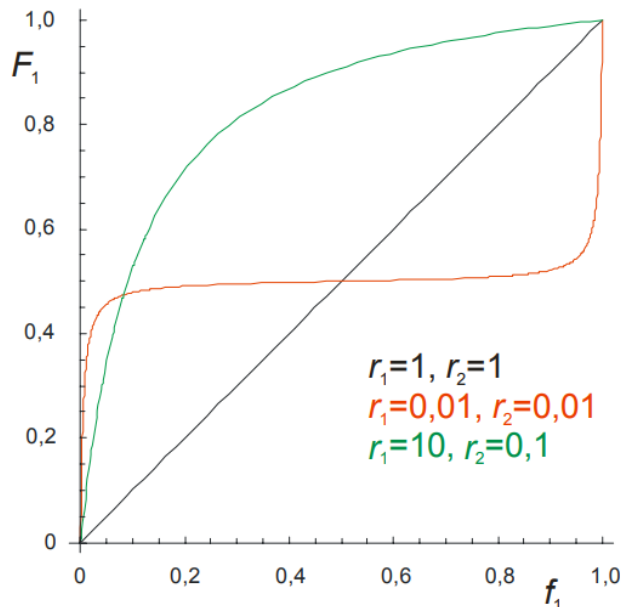
$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (6)$$

Brzine reakcija kopolimerizacije ovise o koncentraciji prisutnih monomera, stoga su iz kinetike polimerizacijskih reakcija izvedene jednačbe koje omogućuju izračunavanje sastava kopolimera ovisno o koncentraciji monomera u polaznoj smjesi. Jednačba kopolimerizacije određuje ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera uz uvjet da su poznati omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (7)$$

U jednadžbi kopolimerizacije koncentracije monomera su konstantne što nije slučaj pri stvarnim polimerizacijama. Tijekom šaržne reakcije dolazi do smanjenja koncentracije monomera u reakcijskoj smjesi zbog ugradnje monomera u polimer stoga jednadžba kopolimerizacije vrijedi samo pri malim konverzijama kada se koncentracija monomera može smatrati konstantnom. Kako se reaktivniji monomer brže troši a manje reaktivni monomer zaostaje u reakcijskoj smjesi, pri velikim konverzijama dolazi do pomaka sastava kopolimera što negativno utječe na svojstva polimernog materijala.⁷

Ovisno o vrijednostima omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti kopolimerizacijske reakcije mogu se svrstati u nekoliko skupina. Uobičajeno je grafički prikazati ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera.



Slika 5. Ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera za različite vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti⁷

Za vrijednosti $r_1=r_2=1$ kopolimerizacija je idealna odnosno nastaje statistički kopolimer jednakog sastava kao i početna reakcijska smjesa. Kada su r_1 i r_2 manji od 1 dolazi do azeotropne kopolimerizacije odnosno stvaranja alternirajućih kopolimera. Za vrijednosti $r_1 \gg 1$ i $r_2 \ll 1$ odvija se simetrična kopolimerizacija sklona stvaranju bločnih kopolimera.⁸

2.3 KOMPOZITNI POLIMERNI MATERIJALI SA CELULOZOM

Kompozitni materijali su grupa materijala koji se dobivaju kombinacijom dva ili više materijala različitih svojstava. Ako ne postoji materijal adekvatnih svojstava za neku primjenu moguće je napraviti kompozitni materijal od materijala koji skupa posjeduju tražena svojstva. Primjerice beton posjeduje odličnu tlačnu čvrstoću ali pri malim vlačnim naprezanjima lagano puca. Vlačna komponenta tada se poboljšava dodavanjem čelika koji je otporan na vlačna naprezanja, tako armirani beton poprima tražena primjenska svojstva. Nanoceluloza posjeduje dobru elastičnost i čvrstoću uz odlična kemijska i toplinska svojstva zbog čega je potencijalni aditiv u polimernim materijalima. Većina svjetske proizvodnje polimera otpada na hidrofobne sintetske polimere zbog čega je veliki fokus na istraživanju ekološki prihvatljivih aditiva za takve polimere. Zbog hidrofilne prirode celuloze ona može biti stabilna samo u hidrofilnim matricama primjerice vodi i polivinilnom alkoholu ali ne može biti stabilna u hidrofobnim polimerima poput polietilena, polipropilena i drugih. Da bi se celuloza mogla koristiti kao aditiv u hidrofobnim polimerima potrebno je promijeniti svojstva njene površine. Modifikaciju površine iz hidrofilne u hidrofobnu moguće je postići kemijskim ili fizikalnim putem pri čemu su postupci i produkti znatno različiti.

2.3.1 Kemijska modifikacija celuloze

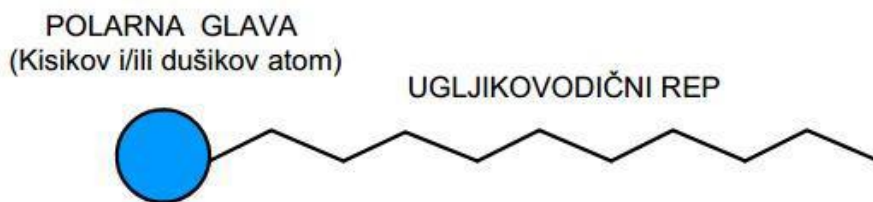
Ponavljajuća jedinica celuloze sadrži znatan broj slobodnih hidroksilnih skupina koje mogu kemijski reagirati. Svaka ponavljana jedinica sadrži tri hidroksilne skupine ali pri kemijskoj modifikaciji ne moraju sve skupine kemijski reagirati. Zbog prirode hidroksilne funkcionalne skupine moguće su reakcije esterifikacije, eterifikacije, polimernog graftiranja i dr.¹ Za inženjerstvo materijala najvažnije su upravo reakcije polimernog graftiranja.

2.3.2 Fizikalna modifikacija celuloze

Fizikalna modifikacija temelji se na adsorpciji tvari na celulozu zbog čega se površinska svojstva mijenjaju. Za razliku od kemijske modifikacije fizikalni procesi su ravnotežni, stoga stabilnost nastalih kompleksa celuloza-adsorbirana tvar znatno ovisi o okolini u kojoj se nalaze. Priprema fizikalno modificirane celuloze jeftiniji je i jednostavniji proces nego kemijski modificirane zbog

toga što ne dolazi do kemijske reakcije odnosno nema troškova kemijskih reagensa. Kako bi se postigla hidrofobnost površine celuloze potrebno je adsorbirati molekule hidrofobnih svojstava. Međutim, kako je celuloza polarna tvar ne postoji veliki afinitet hidrofobnih tvari prema adsorpciji, stoga je potreban drugačiji pristup kako bi se adsorpcija postigla.

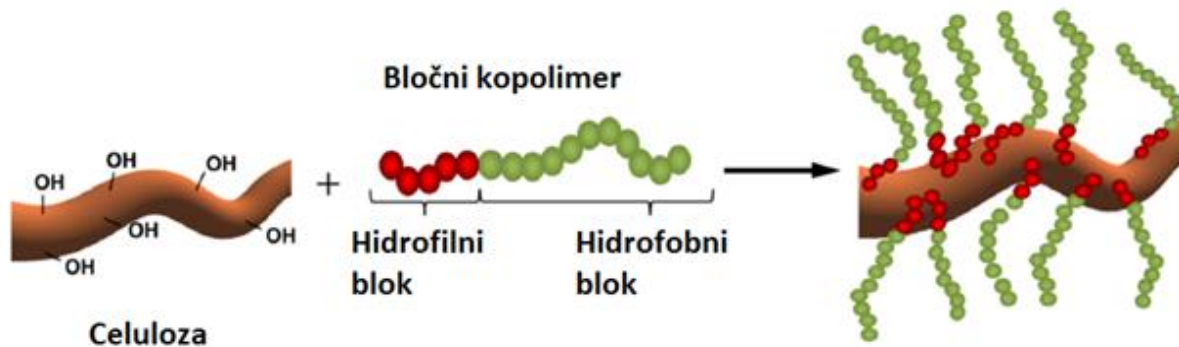
Molekule površinski aktivnih tvari (PAT) sastoje se od polarnih hidrofilnih glava i od nepolarnih hidrofobnih repova.⁹ Ovisno o duljini hidrofobnog repa ovisi i topljivost PAT-a u polarnom odnosno nepolarnom mediju.



Slika 6. Shematski prikaz molekule PAT-a⁹

Pri kontaktu sa celulozom molekule PAT-a smještaju se na granicu faza tako da se polarna glava okreće prema površini celuloze a nepolarni rep od površine. Adsorpcija PAT-a ima negativnih strana: zbog ravnotežne prirode adsorpcije dolazi do desorpcije PAT-a u matricu (primjerice polimer) što uzrokuje aglomeraciju celuloznih čestica i pogoršanje mehaničkih svojstava materijala.¹⁰ Problem je moguće riješiti korištenjem polimernog PAT-a

Kopolimeri sa adsorpcijskim afinitetom prema celulozi i dispergirajućim afinitetom prema polimernoj matrici intenzivno se proučavaju zbog svoje moguće upotrebe kao aditiva za celulozne nanokompozite. Mana statističkih kopolimera je u tome što polarni monomeri samo djelomično dolaze u kontakt sa celulozom dok se većina nalazi u udaljenim područjima polimernog klupka.¹⁰ Zbog toga bi bilo bolje koristiti bločne kopolimere jer bi se površinski afinitet polimera povećao i lokalizirao. Na slici 7 prikazan je shematski prikaz adsorpcije bločnog kopolimera na celulozu.



Slika 7. Shematski prikaz adsorpcije bločnog kopolimera na celulozu¹⁰

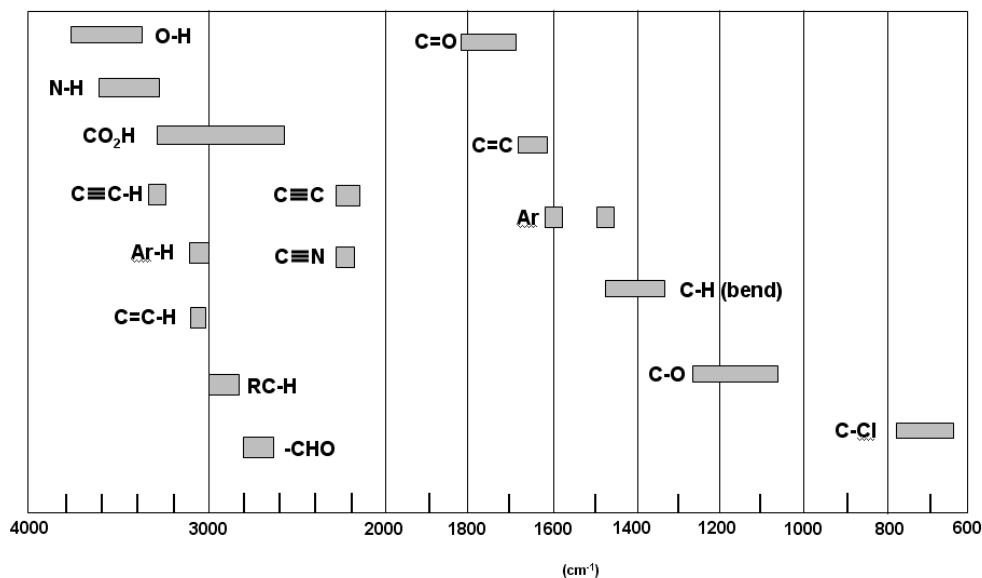
Iako su bločni kopolimeri bolji njihova sinteza nije uvijek moguća zbog prirode kopolimerizacije monomera. Zbog toga se proučavaju manje djelotvorni, ali za sintezu pristupačniji, statistički kopolimeri.

2.4 METODE KARAKTERIZACIJE

2.4.1 Infracrvena spektroskopija

Molekule posjeduju kinetičku energiju uslijed stalnog gibanja koje se može odvijati rotacijom, translacijom i vibracijom. Pobuđivanjem molekula infracrvenim zračenjem dolazi do njihovih vibracija u većoj mjeri nego kada je zračenje odsutno. Zbog svoje kvantne prirode, molekule mogu apsorbirati samo određene valne duljine zračenja a takva selektivna apsorbancija osnova je svih spektrofotometrijskih metoda analize. Infracrveni spektar obuhvaća valno područje od 800 nm do 1 mm, no za infracrvenu spektroskopiju koriste se valne duljine od 2,5 do 20 μm . Prilikom prikazivanja infracrvenih spektara, valna duljina uvijek je izražena valnim brojem

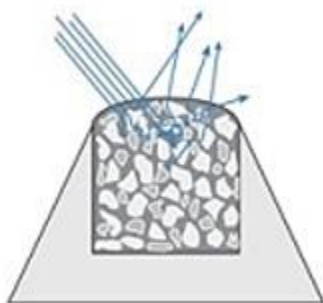
(cm^{-1}) umjesto valnom duljinom (μm) stoga se navedeno valno područje nalazi između 4000 i 500 cm^{-1} . Infracrveni spektar može se podijeliti na dva dijela, od 500 do 1500 cm^{-1} nalazi se područje otiska prsta odnosno apsorbancijski spektar koji je jedinstven za bilo koju molekulu. Zanimljivije je područje od 1500 do 4000 cm^{-1} jer se u tom području nalaze apsorbancije odnosno vibracije karakterističnih funkcijskih skupina molekula. Tako da je signal u tom području (vrpca) dokaz određenih funkcijskih skupina u molekuli.



Slika 8. Karakteristične vrpce u infracrvenom spektru¹¹

2.4.1.1 DRIFT

DRIFT na engleskom znači „Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy“ odnosno u prijevodu „difuzna reflektirajuća infracrvena furierova transformacijska spektroskopija“. To je vrsta eksperimenta koju je moguće provesti na infracrvenom spektrometru tako što se uzorak postavi u poseban nosač u obliku čašice koji je prikazan na slici 9. Upadna zraka može dolaziti u interakciju sa uzorkom na nekoliko karakterističnih načina koji su također prikazani na slici 9.

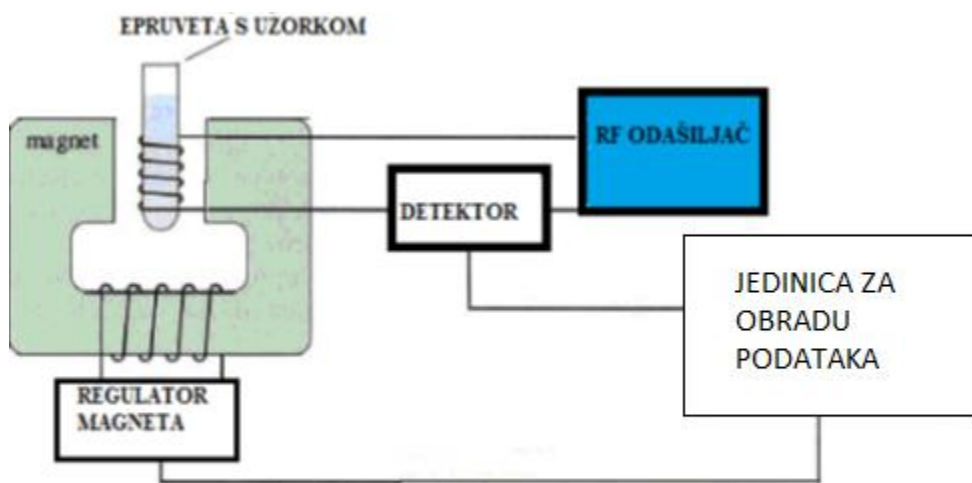


Slika 9. Nosač za DRIFT eksperiment¹²

U prvom slučaju upadna zraka odbija se od površine uzorka bez da u njega prodire. U drugom slučaju dolazi do mnogo refleksija na česticama uzorka ali bez prodiranja zrake u uzorak. U trećem slučaju zraka prodire u uzorak i difuzno se reflektira od njegove površine. Iznad uzorka nalazi se zrcalo koje usmjeruje difuzno zračenje na detektor. Detektor bilježi izmjenjene infracrvene zrake kao interferogram koji se može koristiti kako bi se dobio spektar tvari. Prednost DRIFT tehnike nad transmisijskim tehnikama je jednostavnost u pripremi uzorka i smanjena osjetljivost na vlagu u uzorku.¹² Zbog toga je DRIFT tehnika posebno pogodna za analizu higroskopskih materijala.

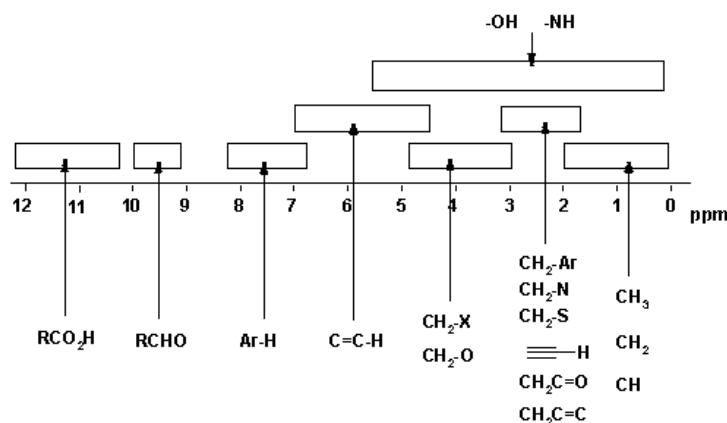
2.4.2 Nuklearna magnetska rezonancija

Nuklearna magnetska rezonancija je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem.⁶ Moguće je detektirati atomske jezgre koje imaju neparan broj nuklida, što obuhvaća stotinjak atomskih jezgri. Najveću praktičnu važnost imaju jezgre ^1H i ^{13}C jer pri proučavanju organskih spojeva ti elementi imaju većinski maseni udio u uzorku.¹³ Kao spektroskopska metoda, koristi se pri kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi ali veću primjenu ima u određivanju strukture spojeva. U polimernom inženjerstvu nezaobilazna je metoda za određivanje udjela monomera u kopolimeru. Na slici 10 prikazana je shema NMR spektrometra.



Slika 10. Shema NMR spektrometra⁶

NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna dijela: magneta, radiofrekventnog odašiljača, detektora i jedinice za obradu podataka. Magnet (elektromagnet) je snažan izvor magnetskog polja, zbog kojeg dolazi do razdvajanja energetske razine jezgri. Radioodašiljač je izvor radiovalova koji apsorpcijom u jezgri pobuđuju prijelaz jezgre iz paralelnog u antiparalelno stanje. Prijelaz se detektira detektorom koji bilježi promjenu energije apsorpcije i emisije a rezultati se preko jedinice za obradu podataka spremaju u datoteku kako bi se naknadno obradili. Zbog različite kemijske okoline atomskih jezgri u molekuli, razlikuju se energije koje su potrebne za promjenu stanja spina. Zbog te razlike, moguće je detektirati različite funkcionalne skupine u molekuli. Na slici 11 prikazani su karakteristični signali odnosno kemijski pomaci ^1H NMR spektra.



Slika 11. Kemijski pomaci protona u različitim funkcionalnim skupinama¹⁴

2.4.2.1 Određivanje sastava kopolimera pomoću ^1H -NMR spektroskopije

Pri kopolimerizaciji dolazi do ugrađivanja više različitih vrsta monomera u polimer. Kako bi se odredio udio pojedinog monomera, potrebno je poznavati njihove NMR spektre odnosno karakteristične kemijske pomake protona. Površina signala karakterističnih protona monomera proporcionalna je brojčanom udjelu monomera u polimeru. Pomoću formule određuje se udio monomera u polimeru za slučaj kad polimeriziraju dva monomera.

$$F(\text{M1}) = \frac{\frac{S1}{n1}}{\frac{S1}{n1} + \frac{S2}{n2}} \quad (8)$$

Oznake:

$F(M1)$, $F(M2)$ -udio prvog i drugog monomera u polimeru

$S1$, $S2$ -numerički iznosi integrala karakterističnih skupina protona prvog i drugog monomera

$n1$, $n2$ - broj protona u karakterističnoj skupini prvog i drugog monomera

Udio drugog monomera u polimeru računa se po formuli :

$$F(M2) = 1 - F(M1) \quad (9)$$

2.4.3 Viskoznost

Ako se fluid nalazi između dvije paralelne ploče koje su međusobno razmaknute, potrebno je vršiti rad kako bi se gornja ploča mogla kretati po površini fluida. Sila po jedinici površine, koja je potrebna za vršenje tog rada, proporcionalna je brzini smicanja ploče a obrnuto proporcionalna razmaku između njih. Konstanta proporcionalnosti je viskoznost fluida odnosno dinamička viskoznost (η).¹⁵

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{U}{h} \quad (10)$$

τ - Smično naprezanje, Pa

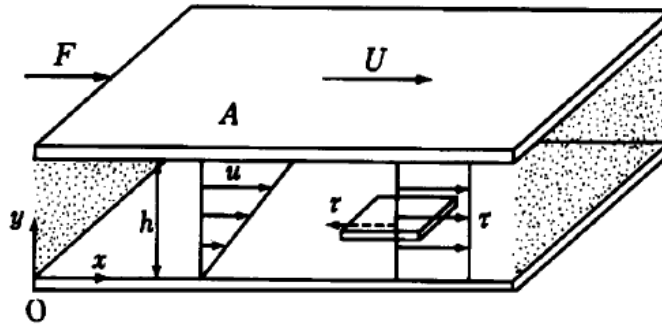
F -Sila, N

A -Površina, m²

η -Viskoznost, Pa s⁻¹

U -Brzina, m s⁻¹

h -Udaljenost između ploča



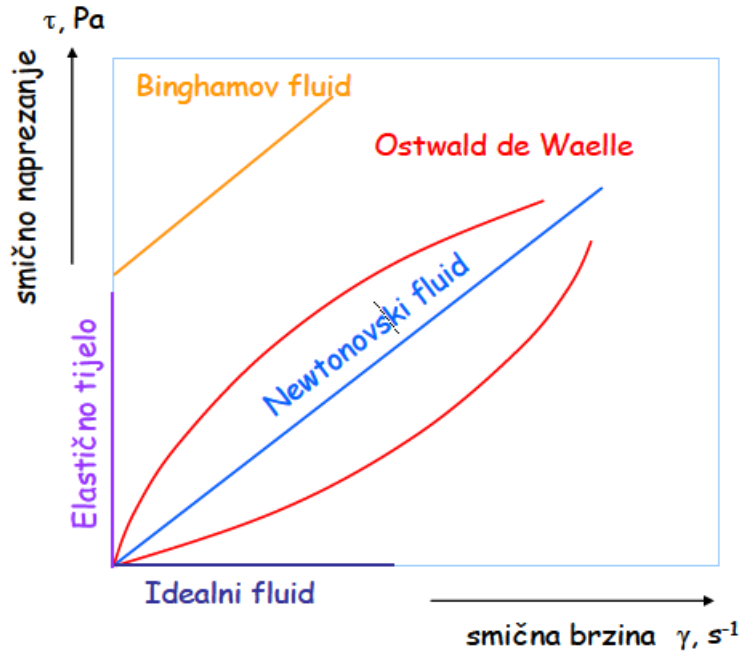
Slika 12. Analiza viskoznosti¹⁵

Kada se gornja ploča pokrene, sloj fluida koji se nalazi neposredno uz nju ima istu brzinu kretanja odnosno smicanja. Svaki idući sloj kapljevine prenosi dio kinetičke energije na sloj ispod sebe zbog čega se i on počinje gibati. Nakon određenog vremena dolazi do uspostavljanja stacionarne raspodjele brzine strujanja kapljevine. Smično naprezanje na određenoj udaljenosti od stjenke tada se računa primjenom Newtonovog zakona viskoznosti.

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} \quad (11)$$

du/dy – gradijent brzine sloja fluida

Newtonov zakon viskoznosti vrijedi za Newtonove fluide odnosno za one fluide gdje postoji linearna ovisnost smičnog naprezanja o gradijentu brzine. Na slici su prikazane vrste fluida s obzirom na ovisnost smičnog naprezanja i gradijenta brzine.



Slika 13. Reološki dijagram¹⁶

Dinamička viskoznost podijeljena sa gustoćom fluida naziva se kinematička viskoznost (ν).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (12)$$

ν - Kinematička viskoznost, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

ρ - Gustoća fluida, kg m^{-3}

U literaturi, viskoznost se često iskazuje pomoću jedinica cP (centipose) i cSt (centistokes).

Pritom vrijedi:

$$100 \text{ cP} = 0,1 \text{ Pa s}$$

$$1 \text{ cSt} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Viskoznost kapljevine i plinova znatno ovisi o temperaturi, zato je pri viskozimetrijskim mjerenjima potrebno osigurati izoternost sustava. Porastom temperature, viskoznost kapljevine pada a plinova raste. Do toga dolazi zato što porastom temperature raste i broj sudara čestica u

plinu zbog čega i raste trenje unutar sustava. Porastom temperature u kapljevine dolazi do slabljenja privlačnih međumolekulskih sila odnosno do pada trenja u sustavu.

2.4.3.1 Viskoznost polimernih otopina

Pri proučavanju viskoznosti polimernih otopina ne koriste se apsolutne vrijednosti dinamičke viskoznost već se koriste relativna, specifična, reducirana i inherentna viskoznost.⁶

Relativna viskoznost je omjer viskoznosti otopine i čistog otapala odnosno u slučaju kapilarne viskozimetrije omjer vremena protjecanja otopine i čistog otapala.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (13)$$

η_r - Relativna viskoznost

η - Viskoznost otopine, Pa s

η_0 - Viskoza otopala, Pa s

t - Vrijeme protjecanja otopine, s

t_0 - Vrijeme protjecanja otapala, s

Specifična viskoznost je porast viskoznosti otopine podijeljena sa viskoznošću čistog otapala. Sa relativnom viskoznošću povezana je formulom.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (14)$$

η_{sp} - Specifična viskoznost

Kako bi se otklonio utjecaj koncentracije na viskoznost otopine, moguće je odrediti iznos granične viskoznosti ($[\eta]$) odnosno viskoznosti pri beskonačnom razrjeđenju.

$$[\eta] = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{\gamma} \right) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{\gamma} \right) \quad (15)$$

$[\eta]$ - Granični viskozni broj,

γ - Masena koncentracija, g cm⁻³

Izrazi koji se nalaze unutar limesa u jednadžbi (η_{sp}/γ i $\ln(\eta_r)/\gamma$) nazivaju se reducirana (η_{red}) odnosno inherentna viskoznost (η_{inh}). Sa graničnom viskoznošću i masenom koncentracijom polimera povezane su preko jednadžbi 16 i 17.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} = [\eta] + k_H[\eta]^2\gamma \quad (16)$$

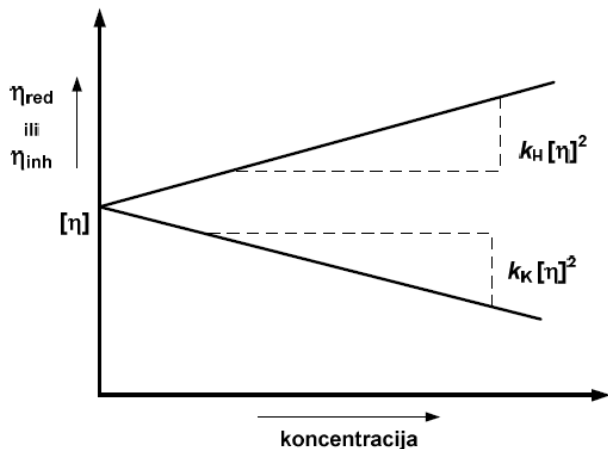
$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{\gamma} = [\eta] + k_K[\eta]^2\gamma \quad (17)$$

η_{red} - Reducirana viskoznost

η_{inh} - Inherentna viskoznost

k_H - Hugginsova konstanta

k_K - Kraemerova konstanta



Slika 14. Ovisnost reducirane i inherentne viskoznosti polimerne otopine o masenoj koncentraciji polimera.⁶

Ako je eksperimentalno poznata ovisnost reducirane odnosno inherentne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera, grafički je moguće odrediti vrijednost graničnog viskoznog broja i Hugginsove odnosno Kraemerova konstante.

Granični viskozni broj mjera je međudjelovanja polimer / otapalo i razmjernan je veličini hidrodinamičkog klupka koje pak ovisi o molekulskoj masi polimera. Hugginsova konstanta mjera je međudjelovanja polimer / polimer a iskustveno se povezuje s termodinamičkom kvalitetom otapala.⁶

3 EKSPERIMENTALN DIO

3.1 MATERIJALI

Mikroceluloza, veličina čestica 10 μm (Avicel).

Za sintezu polimera korištene su sljedeće kemikalije:

Monomeri:

Dodecil-metakrilat, DDMA, $M = 254,40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_v = 292\text{-}344 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sigma Aldrich)

Dimetilaminoetil-metakrilat, DMAEMA, $M=157,21$, $T_v = 292\text{-}344 \text{ }^\circ\text{C}$ (RohMax Chem.Company.)

Otapalo:

Toluen (Carlo Erba), 99,5 %, $T_v = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inicijator:

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

3.2 SINTEZA POLIMERA:

Polimerizacija homopolimera poli(dodecil-metakrilata) te kopolimera poli(dodecil-metakrilat-ko-dimetilaminoetil-metakrilat) provedena je šaržno tijekom 3 sata, pri konstantnoj temperaturi od $95 \text{ }^\circ\text{C}$ i inertnoj struji dušika. Najprije je pripremljena otopina monomera u toluenu pri čemu je koncentracija monomera iznosila 50 mas.%. Maseni udio DMAEMA iznosio je 30 mas.% ukupne mase monomera. Potom je u reakcijskoj smjesi otopljen prijenosnik lanca dodecilmerkaptan pri čemu je dodano 5 mas.% prijenosnika lanca na ukupnu masu monomera. Također, pripremljeno je 8 ml otopine inicijatora (Trigonox 21) u toluenu pri čemu je dodano 0,5 mas.% inicijatora na ukupnu masu polimera. Nakon postizanja temperature reakcije dodan prvi obrok otopine inicijatora od 2 ml. Nakon 30 minuta dodan je novi obrok inicijatora, a ukupno su

dodana četiri obroka inicijatora po 2 ml. Nakon 3 sata provođenja reakcije, reakcijska smjesa pretaložena je u 400 ml metanola.

Dobiveni polimer potom je sušen pri 60 °C tijekom 24 h.

3.2.1 Karakterizacija polimera nuklearnom magnetskom rezonancijom

Postoje brojne metode karakterizacije polimera, međutim za potrebe ovog rada potrebno je odrediti maseni udio DMAEMA u PDMAEMA-30.

Postupak

20 mg polimera PDMAEMA-30 otopljeno je u deuteriranom kloroformu (CDCl_3). ^1H NMR spektri snimljeni su na uređaju NMR Bruker Avance 600 i obrađeni u programu SpinWorks 4. Na slici 15 prikazan je korišteni NMR spektrometar.



Slika 15. NMR spektrometar Bruker Avance 600

3.3 SEDIMENTACIJSKI TEST:

Sedimentacijski test je vrsta ispitivanja u kojoj se prati brzina taloženja suspenzije. Pripremljene su polimerne otopine PDDMA i PDMAEMA-30 u toluenu s udjelom polimera 1 mas.%. Suspenzije su pripremljene dodavanjem 0,4 g mikroceluloze u otopinu PDDMA odnosno PDMAEMA-30 te miješanjem magnetskom miješalicom 24 sata. Nakon miješanja od 24 sata

(provedbe adsorpcije), stabilnost suspenzija praćena je sedimentacijskim testom pri ćemu je stabilnost odrećena vizualnom metodom.

3.4 VISKOZNOST

Kako bi se kvantitativno odrećila kolićina adsorbiranog polimera na mikrocelulozi, potrebno je izraditi baćdarne dijagrame ovisnosti viskoznosti polimerne otopine o masenom udjelu polimera u otopini. Polimerne otopine pripravljene su otapanjem polimera u toluenu i mješanjem otopine na magnetskoj miješalici tijekom 24 sata. Viskoznosti otopina mjerene su viskozimetrom „Cannon-Fenske za prozirne tekućine velićine 25“ pri temperturi od 40 °C. Konstanta viskozimetra je $C = 0,001418 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$.

Postupak:

U 10 boćica odvagane su zadane mase polimera prikazane u tablici 2 te su boćice nadopunjene zadanom masom toluena. Nakon toga, boćice su postavljene na magnetsku miješalicu, zatvorene su ćepom i miješane su 24 sata kako bi se smjesa homogenizirala.

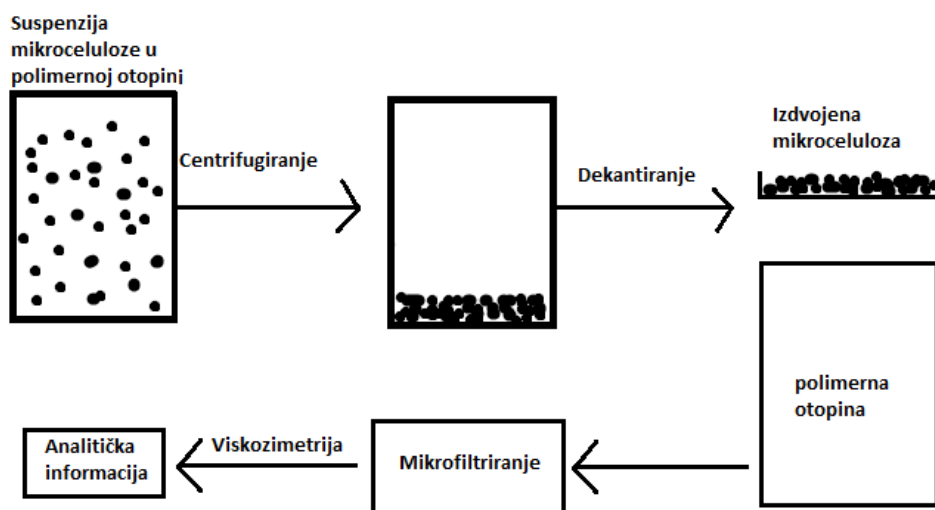
Tablica 2. Odvage polimera i toluena sa pripadajućim masenim udjelom polimera

	Otopina	$m(\text{polimer})/\text{g}$	$m(\text{toluen})/\text{g}$	$w(\text{polimer})/\%$
PDDMA	1	0,129	14,8710	0,86
	2	0,138	14,8620	0,92
	3	0,144	14,8560	0,96
	4	0,1485	14,8515	0,99
	5	0,1605	14,8395	1,07
PDMAEMA	1	0,129	14,8710	0,86
	2	0,138	14,8620	0,92
	3	0,144	14,8560	0,96
	4	0,1485	14,8515	0,99
	5	0,1605	14,8395	1,07

Za mjerenje viskoznosti, 10 ml polimerne otopine uliveno je pomoću menzure u kapilarni viskozimetar. Vodena kupelj termostatirana je na temperaturu od 40 °C uz ukljućenu miješalicu

kako ne bi došlo do lokalnog gradijenta temperature. Viskozimetar s uzorkom uronjen je u termostatiranu kupelj i ostavljen 10 minuta kako bi postigao temperaturu mjerenja. Svaki uzorak mjeren je tri puta a u rezultatima je prikazana srednja vrijednost mjerenja.

Miješanjem mikroceluloze u polimernoj otopini dolazi do adsorpcije polimera na površinu mikroceluloze a time i do smanjenja koncentracije polimerne otopine. Ako je poznata ovisnost viskoznosti otopine o masenom udjelu polimera teoretski je moguće odrediti masu adsorbiranog polimera mjerenjem viskoznosti otopine prije i nakon adsorpcije. Shema provedbe postupka adsorpcije i dobivanje informacije o količini adsorbiranog polimera nalazi na slici 16.



Slika 16. Princip viskozimetrijskog određivanja koncentracije polimerne otopine nakon kontakta sa mikrocelulozom

Postupak:

Pripremljene su otopine PDDMA i PDMAEMA-30 koncentracije 1,07 % na već prije opisani način. Koncentracije su validirane mjerenjem viskoznosti i usporedbom sa baždarnim dijagramom. Pripremljeno je deset suspenzija mikroceluloze (pet po svakom polimeru) odvajanjem 0,35 g mikroceluloze u 20 g polimerne otopine. Suspenzije su miješane na magnetskoj miješalici 1, 4, 8, 14 i 24 sata. Viskoznosti nakon adsorpcije određene su po principu prikazanom na slici 16.

3.5 NMR SPEKTROSKOPIJA

Uzorci fizikalno modificirane celuloze na svojoj površini imaju adsorbirane molekule polimera. Miješanjem takve celuloze u otapalu dolazi do desorpcije molekula polimera u otapalo. Ako se otapalo sa desorbiranim polimerom analizira na NMR-u moguće je kvalitativno dokazati prisutnost polimera.

Postupak:

50 mg uzoraka 24-h MCC-PDDMA, 24-h MCC-PDMAEMA-30 sat vremena se miješa u deuteriranom kloroformu (CDCl_3). Nakon toga pripremljena suspenzija analizira se na NMR-u. ^1H NMR spektri snimljeni su na uređaju NMR Bruker Avance 600 i obrađeni u programu SpinWorks 4.

3.6 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (DRIFT)

Infracrvenom spektroskopijom moguće je detektirati karakteristične funkcionalne skupine u nekoj molekuli. Da bi spektar bio jasan, odnosno da bi se vidjele sve prisutne funkcionalne skupine, analit mora biti prisutan iznad granice detekcije. Infracrvena spektroskopija korištena je za detektiranje polimera na fizikalno modificiranoj celulozi tako što je tražen signal karbonilne skupine koji se nalazi oko 1750 cm^{-1} .¹³

Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru Bruker VERTEX 70 korištenjem DRIFT načina rada. Odvagano je 12,5 mg uzorka MCC, MCC-PDDMA, MCC-PDMAEMA te je svakom uzorku zasebno dodano 237,5 mg bezvodnog KBr. Odvage uzorka i KBr odabrane su tako da maseni udio uzorka u smjesi iznosi 5 % jer je tada odziv instrumenta optimalan. Nakon homogenizacije uzorka u tarioniku s tučkom, uzorci su preneseni u nosač i analizirani. Na slici 17 prikazan je korišteni FTIR spektrometar.

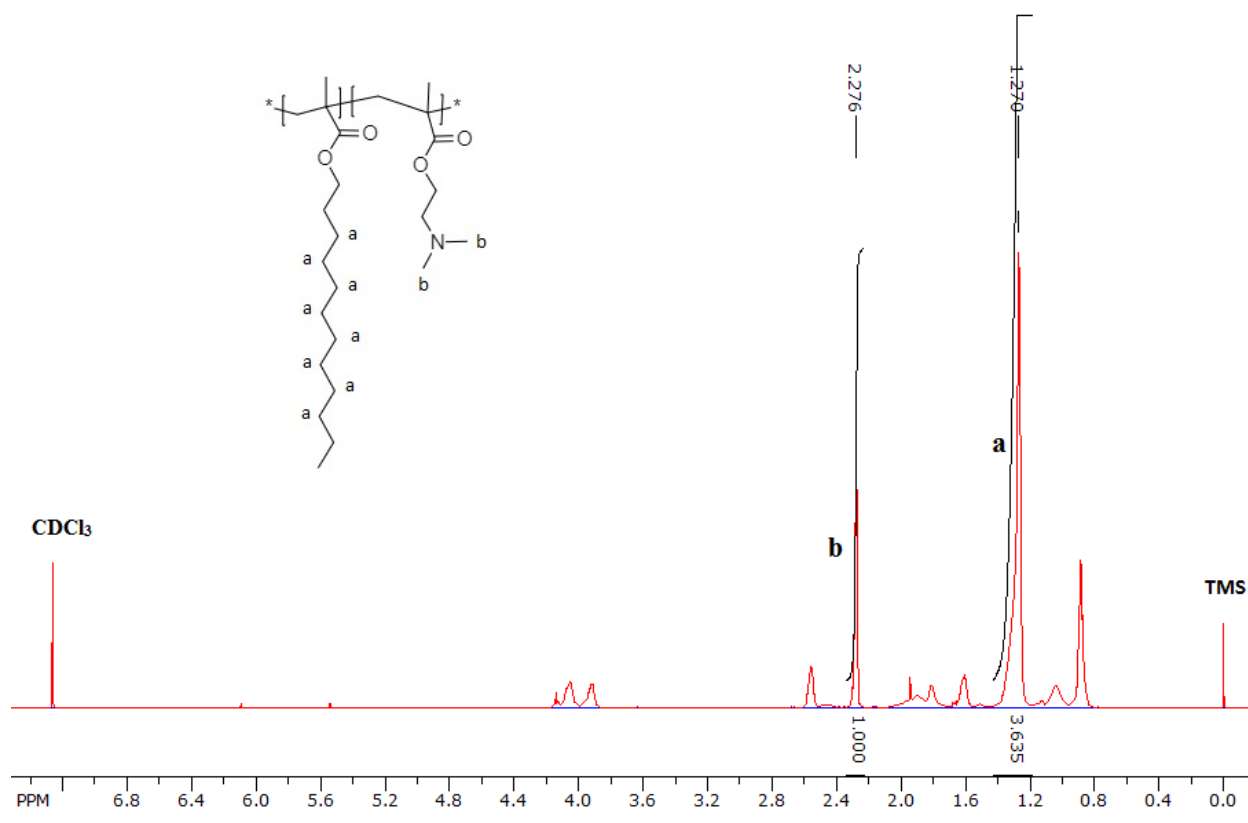


Slika 17. Spektrofotometar Bruker VERTEX 70

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 SASTAV KOPOLIMERA

Kopolimerizacija je provedena kako bi se dobio polimer sa boljim afinitetom prema celulozi s obzirom na homopolimer PDDMA. Kako je površina celuloze hidrofobna, malo je vjerojatno da će se značajna količina PDDMA adsorbirati na njenu površinu. Uvođenjem monomera DMAEMA koji je hidrofilan poboljšava se adsorpcija polimera na površinu dok se istovremeno zadržava mogućnost raspršivanja u polimernoj matrici zbog prisutnosti DDMA. Na slikama 18 i 19 prikazan je ^1H NMR spektrar kopolimera PDMAEMA-30 snimljen u deuteriranom kloroformu. Karakteristični protoni monomera označeni su na strukturnoj formuli kopolimera te im je pridružen pripadajući signal iz spektra.



Slika 18. Karakteristični protoni monomera i ^1H NMR spektrar PDMAEMA-30

U tablici 3 prikazane su vrijednosti relativnih integrala određene integracijom pomoću programa Spin Works 4. Pomoću formule (8) prvo su određeni molni udjeli monomera u kopolimeru a kako su poznate molne mase monomera određen je maseni udio monomera u kopolimeru.

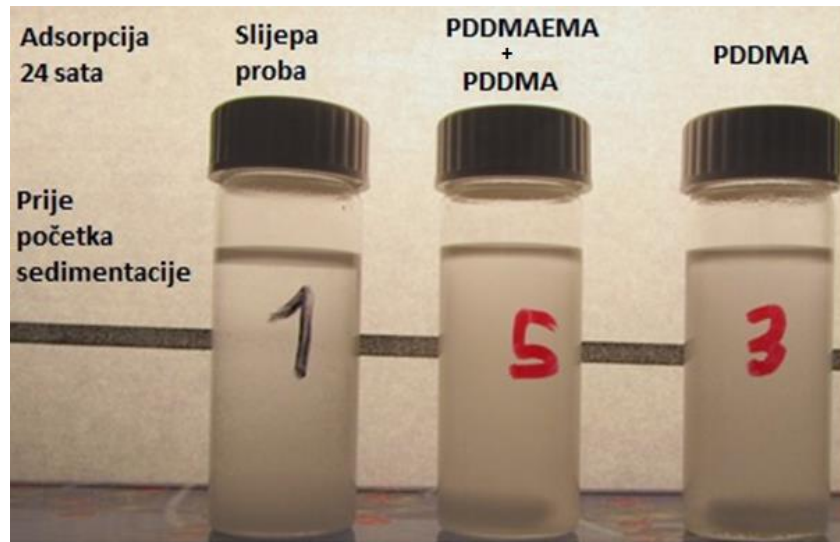
Tablica 3. Integrali signala karakterističnih protona i maseni udjeli monomera u polimeru

monomer	integral	broj karakterističnih protona u monomeru	molni udio monomera u polimeru	maseni udio monomera u polimeru
DMAEMA	1	6	45,13%	33,69%
DDMA	3,647	18	54,87%	66,31%

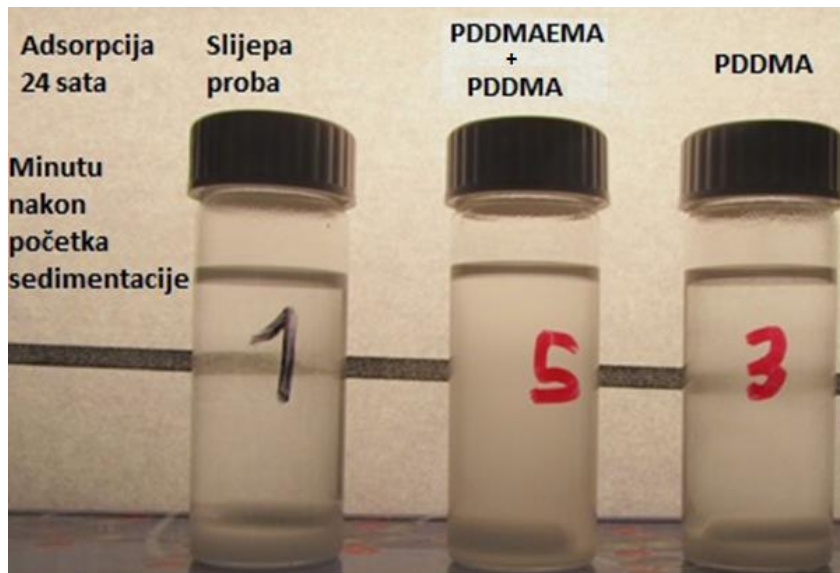
Izračunat je maseni udio DMAEMA u kopolimeru koji iznosi 33,69 mas.%. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti za DDMA i DMAEMA poznati su i u prosjeku iznose $r_1=0,75$ i $r_2=0,79$ tako da su ta dva monomera sklona idealnoj kopolimerizaciji.¹⁷ Pri polimerizaciji, maseni udio DMAEMA iznosio je 30 mas.% ukupne mase monomera stoga se izračunati maseni udio DMAEMA u kopolimeru dobro slaže sa teorijskim pretpostavkama i literaturnim podacima. Kao što je ranije navedeno, statistički kopolimeri posjeduju slabiji afinitet prema nekoj fazi zbog toga što su monomerne jedinice statistički raspoređene u polimernom klupku. Međutim, ako je udio monomera (DMAEMA) dovoljno velik i ako su međumolekulske sile jake, za očekivati je da statistička priroda kopolimera nije isključivi faktor za njegovu uporabu.

4.2 SEDIMENTACIJSKI TEST:

Na slikama od 1 do 3 prikazane su suspenzije mikroceluloze u polimernim otopinama čija je stabilnost praćena nakon 24 sata miješanja. Slike su napravljene neposredno nakon uklanjanja sa magnetske miješalice, zatim nakon minutu i deset minuta stajanja (sedimentacije).



Slika 19. Prikaz suspenzija neposredno nakon skidanja s magnetske miješalice



Slika 20. Stabilnost suspenzija minuta nakon početka sedimentacije



Slika 21. Stabilnost suspenzija deset minuta nakon početka sedimentacije

Na početku sedimentacije (slika 19), vidljivo je kako su sve suspenzije stabilne. Minutu nakon početka sedimentacije (slika 20) slijepa proba je skoro potpuno sedimentirana, a suspenzija sa PDMAEMA-30 je vidljivo stabilnija od suspenzije sa PDDMA jer je znatno mutnija. To ukazuje na veću stabilnost suspenzije sa PDMAEMA-30. Nakon deset minuta (slika 21), također je vidljiva razlika u stabilnosti PDMAEMA-30 u odnosu na PDDMA pri čemu je PDMAEMA-30 zadržao stabilnost. S obzirom na razliku u stabilnosti, možemo pretpostaviti da je veća stabilnost suspenzije s PDMAEMA-30 posljedica veće količine adsorbiranog kopolimera na mikrocelulozu u odnosu na količinu adsorbiranog PDDMA. To potvrđuje da je veći afinitet DMAEMA prema celulozi u odnosu na DDMA što je očekivano zbog polarnosti celuloze i DMAEMA.

4.3 VISKOZNOST

Prije određivanja količine adsorbiranih polimera mjerenjem viskoznosti izrađeni su baždarni dijagrami u koncentracijskom području od 0,89 mas.% do 1,07 mas.%. U tablicama 4 i 5 prikazani su rezultati mjerenja viskoznosti polimernih otopina korištenih za izradu baždarnih dijagrama.

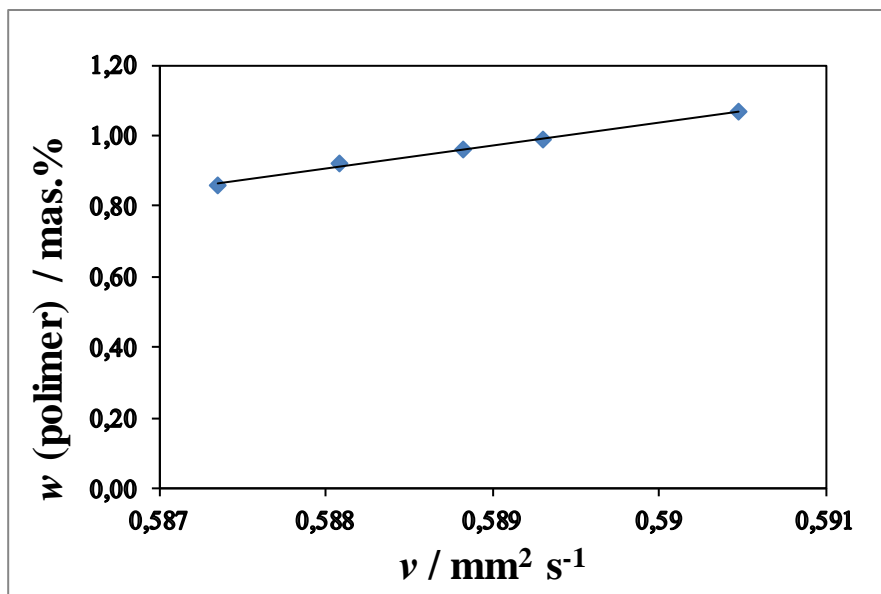
Tablica 4. Prikaz udjela PDDMA u otopini , vremena protjecanja (t) za pojedinu otopinu te pripadajuće viskoznosti (ν)

Otopina	$w(\text{PDDMA}) / \text{mas. \%}$	t / s	$\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
1	0,86	414,21	0,5873
2	0,92	414,73	0,5881
3	0,96	415,25	0,5888
4	0,99	415,59	0,5893
5	1,07	416,42	0,5905

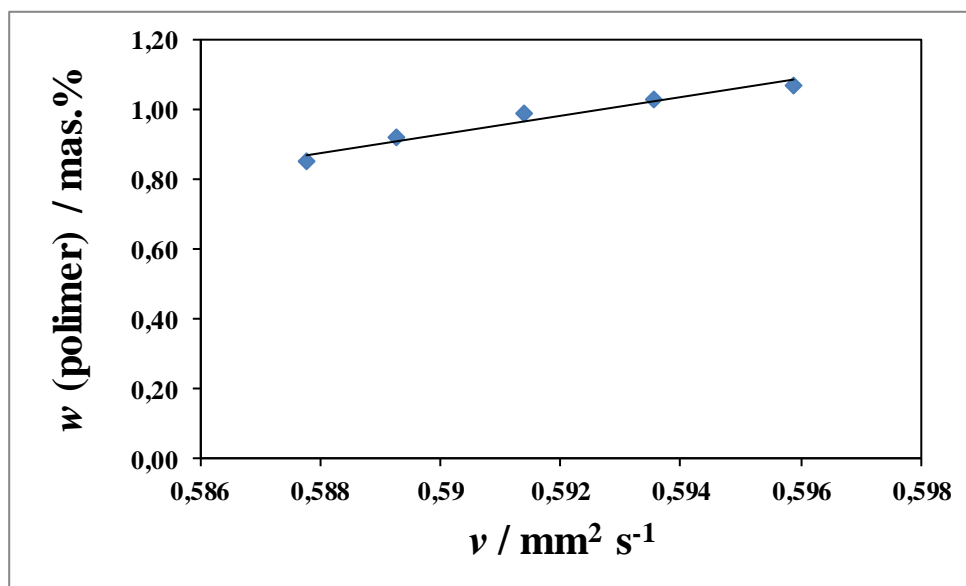
Tablica 5. Prikaz udjela PDMAEMA-30 u otopini , vremena protjecanja (t) za pojedinu otopinu te pripadajuće viskoznosti (ν)

Otopina	$w(\text{PDMAEMA-30}) / \text{mas. \%}$	t / s	$\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
1	0,85	414,5	0,5878
2	0,92	415,57	0,5893
3	0,99	417,06	0,5914
4	1,03	418,59	0,5936
5	1,07	420,23	0,5959

Iz dobivenih podataka konstruirani su baždarni dijagrami prikazani na slikama 22 i 23 koji u odnos stavljaju viskoznost otopine i maseni udio polimera u otopini.



Slika 22. Baždarni dijagram za PDDMA



Slika 23. Baždarni dijagram za PDMAEMA-30

Prosječno kvadratno odstupanje (R^2) za PDDMA iznosi 0,9966 a za PDMAEMA-30 0,9568. Iz vrijednosti R^2 vidljivo je da je ovisnost viskoznosti o masenom udjelu polimera približno linearna stoga se linearna regresijska jednadžba može koristiti za određivanje masenog udjela polimera u otopini mjerenjem viskoznosti otopine.

U tablicama 6 i 7 prikazane su vrijednosti viskoznosti otopina nakon adsorpcije polimera na mikrocelulozu. Početna koncentracija obje otopine iznosila je 1,07 mas.%.

Tablica 6. Vrijeme miješanja suspenzija, vrijeme protjecanja (t), izmjerena viskoznost otopine (v) i izračunata koncentracija (PDDMA)

Vrijeme miješanja suspenzije / h	t / s	$v / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$w(\text{PDDMA}) /$ mas. %
1	417,3	0,5917	1,15%
4	417,57	0,5921	1,18%
8	418,37	0,5932	1,25%
14	418,7	0,5937	1,28%
24	418,26	0,5931	1,24%

Tablica 7. Vrijeme miješanja suspenzije, vrijeme protjecanja (t), izmjerena viskoznost otopine (v) i izračunata koncentracija (PDMAEMA)

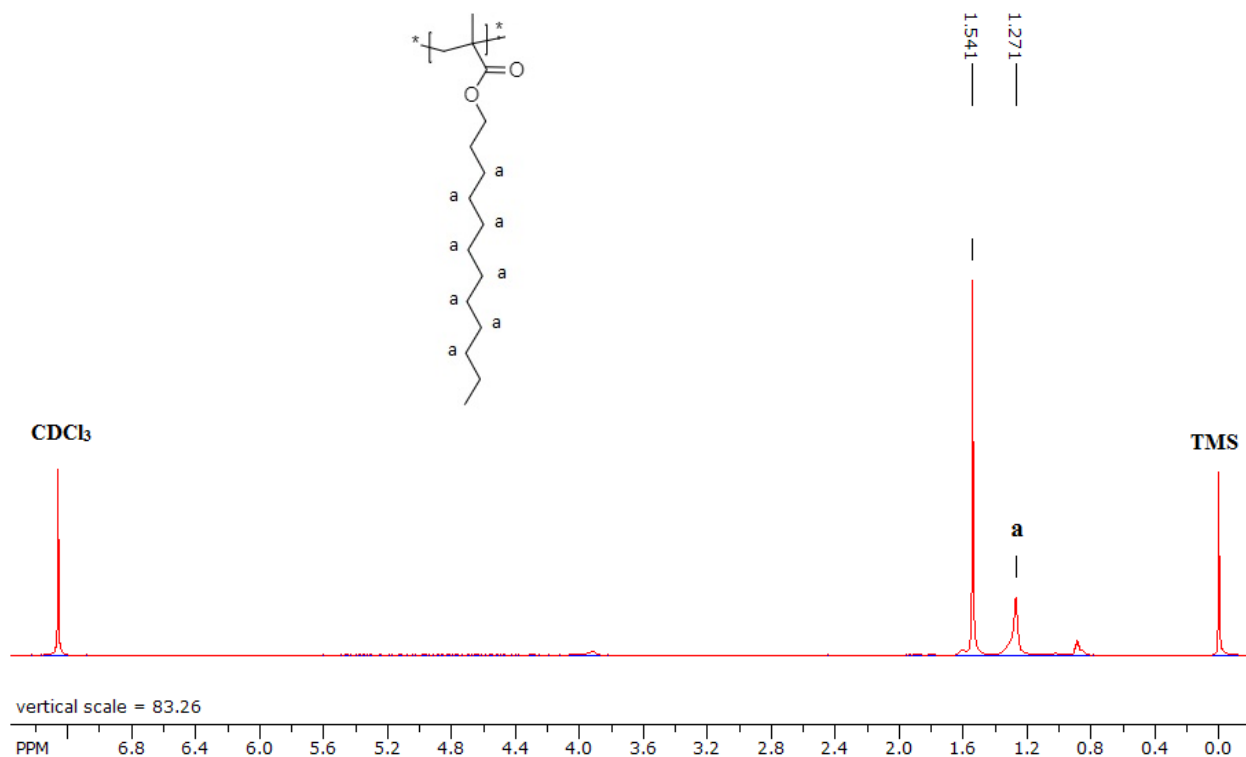
Vrijeme miješanja suspenzije / h	t / s	$v / \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	$w(\text{PDMAEMA-30}) /$ mas. %
1	420	0,5955	1,08%
4	419,53	0,5949	1,06%
8	419,31	0,5946	1,05%
14	419,23	0,5945	1,05%
24	419,6	0,5950	1,06%

Suprotno očekivanom, viskoznost otopina PDDMA nakon kontakta sa mikrocelulozom raste. Početna koncentracija polimerne otopine prije adsorpcije je 1,07 % a nakon adsorpcije izračunate su veće koncentracije. Duljim vremenom kontakta sa mikrocelulozom raste i viskoznost odnosno koncentracija otopine. Viskoznost otopina PDMAEMA-30 raste za vrijeme miješanja od sat vremena odnosno pada za dulja vremena miješanja. Pad koncentracije polimera u odnosu na

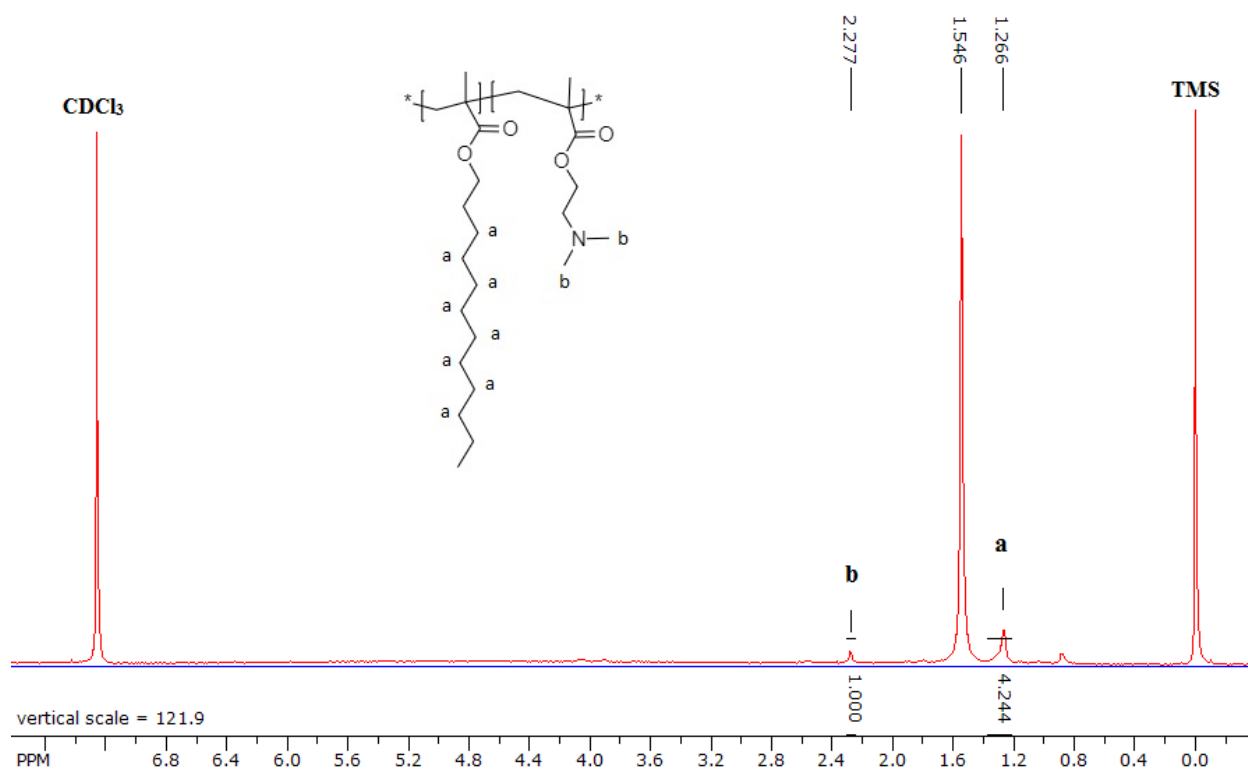
početnu otopinu nije dovoljno velik da bi se mogla kvantitativno odrediti masa adsorbiranog polimera. Moguće objašnjenje je da su pri miješanju suspenzije prisutna dva procesa. Prvi proces (adsorpcija polimera) odgovoran je za smanjenje koncentracije otopine odnosno smanjenje viskoznosti. Drugi proces (nije definiran) odgovoran je za povećanje viskoznosti otopine a time i porast izračunate koncentracije. Kako bi se eliminirala mogućnost isparavanja toluena a time i povećanje koncentracije otopine, bočice sa suspenzijama vagane su prije i nakon miješanja. Zbog neznatne razlike u masi prije i nakon miješanja, može se zaključiti da drugi proces nije isparavanje toluena iz suspenzije. Moguće je da dolazi do upijanja toluena u celulozu odnosno bubrenja celuloze a time i porasta koncentracije otopine. Richter i suradnici istraživali su bubrenje celuloze u benzenu i došli su do zaključka da celuloza upija određenu količinu benzena koja dosta ovisi o načinu na koji je celuloza obrađena.¹⁸ Točni mehanizam kojim se nepolarni aromatski spojevi upijaju još nije poznat. S obzirom na sličnu prirodu benzena i toluena može se zaključiti da je upijanje toluena u celulozu jedan od mehanizama koji pridonosi povećanju koncentracije polimerne otopine nakon kontakta sa mikrocelulozom. Zbog nepoznavanja drugog procesa, nije moguće kvantitativno odrediti količinu adsorbiranog polimera na mikrocelulozu mjerenjem viskoznosti otopine prije i nakon adsorpcije polimera.

4.4 NMR SPEKTROSKOPIJA

Na slici 24 i 25 prikazani su ^1H NMR spektri uzoraka 24-h MCC-PDDMA i 24-h MCC-PDMAEMA



Slika 24. 24-h MCC-PDDMA NMR spektar



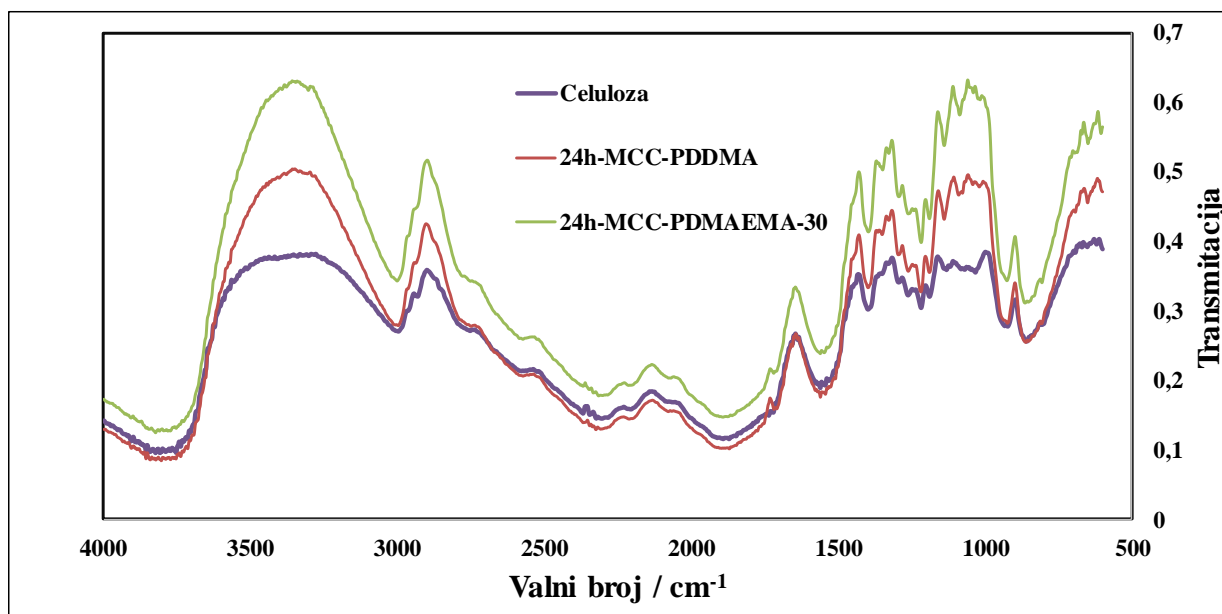
Slika 25. 24-h MCC-PDMAEMA NMR spektar

S obzirom da se na mikrocelulozu adsorbira razmjerno mala količina polimera na spektrima su vidljivi karakteristični signali ali su oni slabo izraženi. Na slici 24 prisutan je signal na 1,27 ppm koji odgovara protonima dodecilne skupine dok se na slici 25 uočava signal na 1,27 ppm koji odgovara protonima dodecilne skupine i signal na 2,28 ppm koji odgovara metilnim skupinama DMAEMA vezanim na dušikov atom u kopolimeru. Detekcija signala polimera na uzorcima FMC kvalitativni je dokaz adsorpcije polimera na mikrocelulozu.

4.5 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (FTIR)

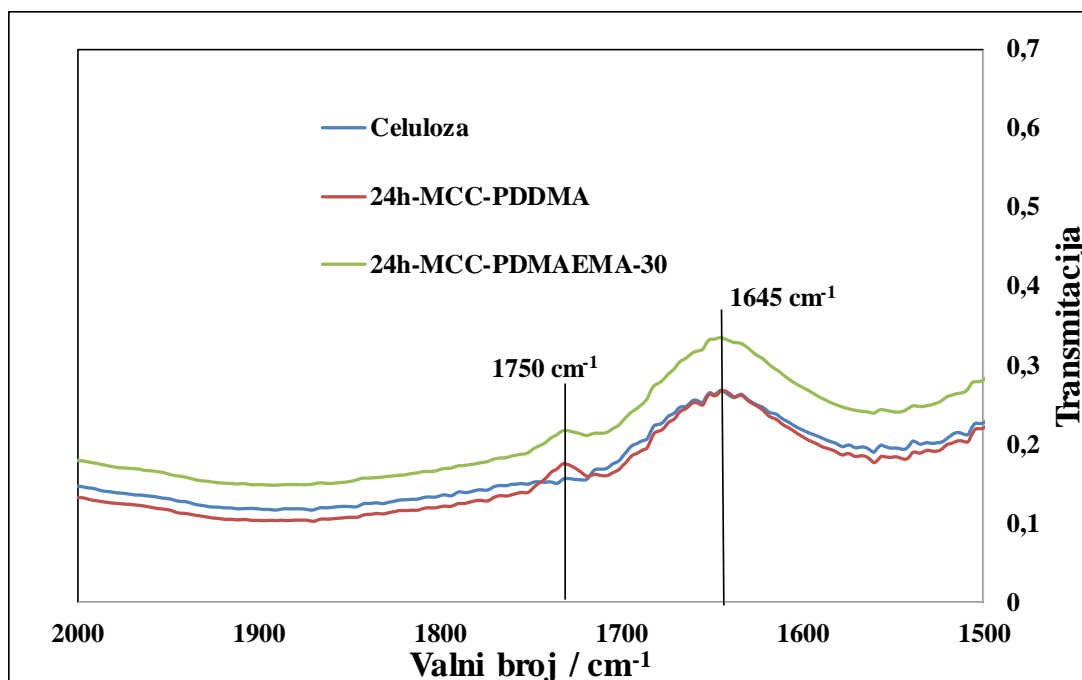
S obzirom da se na mikrocelulozu adsorbira razmjerno mala količina polimera, njegova detekcija je problematična. U oba polimera postoji karbonilna skupina koja nije prisutna u strukturi celuloze, stoga bi detekcija karbonilne skupine bila dokaz adsorpcije polimera. Karbonilna

skupina daje vrlo jaki signal pri oko 1750 cm^{-1} ¹³, zbog toga je upravo njena detekcija najvjerojatnija s obzirom na malu količinu prisutnog polimera. Na slikama 26 i 27 prikazani su infracrveni spektri uzoraka mikroceluloze i fizikalno modificirane celuloze (24h-MCC-PDMAEMA-30 i 24h-MCC-PDDMA)



Slika 26. Infracrveni spektar MCC, 24h-MCC-PDMAEMA-30 i 24h-MCC-PDDMA

S obzirom da nas zanima područje oko 1750 cm^{-1} na slici 27 prikazan je isti spektar sa smanjenim rasponom područja valnih brojeva. Također su označeni valni brojevi maksimuma transmitacije.



Slika 27. Infracrveni spektar MCC, 24h-MCC-PDMAEMA-30 i 24h-MCC-PDDMA sa smanjenim rasponom područja valnih brojeva

Uzorci 24h-MCC-PDMAEMA-30 i 24h-MCC-PDDMA imaju transmitaciju na 1645 cm^{-1} i na 1760 cm^{-1} dok uzorak MCC ima transmitaciju samo na 1645 cm^{-1} . Prva široka vrpca odgovara signalu hidroksilne skupine i očekivana je u svim uzorcima s obzirom na prisutnost celuloze. Druga vrpca je oštra i nalazi se na 1760 cm^{-1} što je dovoljno blizu vrijednosti 1750 cm^{-1} karakterističnoj za karbonilnu skupinu. Iz infracrvenog spektra vidljivo je kako MCC ne pokazuje transmitaciju na 1760 cm^{-1} jer celuloza ne sadrži karbonilne skupine u svojoj strukturi. Uzorci 24 H MCC-PDMAEMA-30 i 24 H MCC-PDDMA pokazuju transmitaciju u području 1760 cm^{-1} što je kvalitativni dokaz adsorpcije polimera na mikrocelulozu.

NMR spektroskopijom određivan je udio DMAEMA u PDMAEMA-30 te je ustanovljeno da je maseni udio u kopolimeru 33,69 %. Statistički kopolimeri posjeduju slabiji afinitet prema celulozi zbog toga što su monomerne jedinice statistički raspoređene u polimernom klupku odnosno ne dolaze svi monomeri DMAEMA u kontakt sa celulozom kao što bi to bio slučaj kod bločnog kopolimera. Zbog jakih interakcija između DMAEMA i celuloze, koje su posljedica polarnosti spojeva i jakih vodikovih veza, statistička priroda kopolimera nije ograničavajući faktor za njegovu upotrebu.

Sedimentacijskim testom praćene su stabilnosti suspenzija mikroceluloze u otopinama polimera u toluenu. Za vrijeme adsorpcije od 24 sata vizualnom metodom utvrđeno je da suspenzije sa PDMAEMA-30 posjeduju bolju stabilnost nego suspenzije sa PDDMA. To ukazuje na veću stabilnost suspenzije sa PDMAEMA-30 što je vjerojatno posljedica veće količine adsorbiranog polimera. Suspenzija sa PDDMA nije pokazala dobru stabilnost stoga je malo vjerojatno da će se dobra svojstva FMC postići adsorpcijom PDDMA.

Mjerenjem viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina u području oko 1 mas.% ustanovljena je linearna ovisnost masenog udjela polimera o viskoznosti. Zbog toga što su prosječna kvadratna odstupanja (R^2) za PDDMA 0,9966 a za PDMAEMA-30 0,9568 linearna regresijska jednadžba može se koristiti za određivanje masenog udjela polimera u otopini mjerenjem viskoznosti otopine. Mjerenjem viskoznosti polimernih otopina nakon kontakta sa mikrocelulozom u trajanju od 1, 4, 8,16 i 24 sata ustanovljen je porast viskoznosti otopine kod PDDMA odnosno porast pa blagi pad viskoznosti kod PDMAEMA-30. Zbog toga što su izračunate koncentracije otopina nakon adsorpcije više (PDDMA) odnosno nedovoljno smanjene (PDMAEMA-30) mjerenjem viskoznosti ne može se odrediti masa adsorbiranog polimera. Do takvog ponašanja dolazi zbog nepoznatog procesa koji povećava viskoznost odnosno koncentraciju polimerne otopine za vrijeme adsorpcije. Mjerenjem mase reakcijske smjese prije i nakon adsorpcije ustanovljeno je da nepoznati proces nije isparavanje toluena iz smjese. S obzirom na literaturne podatke, jedan od mogućih procesa je upijanje toluena odnosno bubrenje celuloze toluenom¹⁸.

NMR spektroskopijom indirektno je dokazana prisutnost polimera na FMC tako što su polimeri desorbirani u deuteriranom kloroformu u zatim je otopina analizirana na NMR-u. U oba uzroka (24-h MCC-PDDMA i 24-h MCC-PDMAEMA) detektirani su karakteristični signali protona dodecilnog lanca PDDMA što je ujedno i kvalitativni dokaz prisutnosti polimera.

Infracrvenom spektroskopijom i korištenjem DRIFT eksperimenta direktno je dokazana prisutnost polimera na FMC. Uzorci 24-h MCC-PDMAEMA-30 i 24-h MCC-PDDMA pokazuju transmitaciju u području 1760 cm^{-1} što je karakteristični signal karbonilne skupine prisutne u polimerima ali ne i u čistoj mikrocelulozi (MCC).

6 KRATICE

FMC- fizikalno modificirana celuloza

DP-celuloza- celuloza određenog stupnja polimerizacije

MCC- mikroceluloza

¹H NMR- nuklearna magnetska rezonanca vodikovog izotopa procija

FTIR- Infracrvena spektroskopija Furierove transformacije

PAT- površinski aktivna tvar

DDMA- dodecil metakrilat

DMAEMA- dimetilaminoetil-metakrilat

PDDMA- homopolimer dodecil metakrilata

PDMAEMA-30- kopolimer dodecil metakrilata i dimetilaminoetil-metakrilata

24-h MCC-PDMAEMA-30 - Fizikalno modificirana celuloza koja je u kontaktu sa polimernom otopinom PDMAEMA-30 bila 24 sata

24-h MCC-PDDMA- Fizikalno modificirana celuloza koja je u kontaktu sa polimernom otopinom PDDMA bila 24 sata

7 LITERATURA

1. Habibi, Y., Lucia, L., Rojas, O., Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.*, **110** (2010)3479-500. 10.1021/cr900339w.
2. Berwyn H. T., The Production of Chemical Cellulose from Wood, *J. Chem. Educ.* **35** (10)(1958)493-498, DOI: 10.1021/ed035p493
3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016310169> (pristupljeno 12.8.2018)
4. Battista, O. A., Smith, P., A Microcrystalline Cellulose, *Ind. Eng. Chem.* **54** (9)(1962)20-29 DOI: 10.1021/ie50633a003
5. Pereira, N. L., Bras, J., García, A., Belgacem, N., Curvelo, A., Subcritical Water: A Method for Green Production of Cellulose Nanocrystals. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3**(11)(2015)2839-2846. 150918105934008. 10.1021/acssuschemeng.5b00762.
6. Šoljić Jerbić I., *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, Interna skripta za studente, FKIT, Zagreb, 2013.
7. Rogošić M., *Polimerizacijsko inženjerstvo, nastavni tekstovi*, FKIT, Zagreb, 2013.
8. Maček, P., Ovisnost dinamičko mehaničkih svojstava alkil-metakrilatnih kopolimera o sastavu i debljini sloja, *Diplomski rad*, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2014).
9. Blažić, R., *Rashladni nanofluidi poboljšanih svojstava*, *Završni rad*, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2014).
10. Sakakibara, K., Yano, H., Tsujii, Y., Surface Engineering of Cellulose Nanofiber by Adsorption of Diblock Copolymer Dispersant for Green Nanocomposite Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(37)(2016) 24893-24900.
11. <https://derekcarsavvy-chemist.blogspot.com/2016/03/spectroscopic-techniques-2-infrared-ir.html> (pristupljeno 14.8.2018)
12. <https://www.thermofisher.com/us/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-diffuse-reflectance-drifts.html> (pristupljeno 9.3.2018)
13. Pavia, L., Kriz, V., *Introduction to spectroscopy*, 4rd Ed.; Brooks/Cole, Belmont, CA 2009.

14. <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-3b.html>
(pristupljeno 15.8.2018)
15. Nakayama, Y. Introduction to Fluid Mechanics; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1999.
16. Glasnović, A., Sander, A., Interna skripta iz kolegija Prijenos tvari i energije, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2013).
17. Šoljić, I., Jukić, A., Janović, Z., Terpolymerization Kinetics of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate/Alkyl Methacrylate/Styrene Systems, Polym. Eng. Sci., **50** (3) (2010) 577-584.
18. Richter, G. A., Herdle, L. E., Wahtera W. W. Cellulose Swelling Measured by Benzene Retention, industrial and engineering chemistry, Ind. Eng. Chem., **49**(5)(1957) 907-912.

