

Priprava smjesa celuloznog acetata i metakrilata

Avgustinović, Renata

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:037786>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Renata Avgustinović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Renata Avgustinović

Priprava smjese celuloznog acetata i metakrilata

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan, 2018.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Elviri Vidović na predloženoj temi, stručnom vođenju rada, korisnim savjetima te strpljenju i vremenu za brojne upite prilikom izrade diplomskog rada.

Također se zahvaljujem mag. ing. cheming. Roku Blažicu na tehničkoj pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada, korisnim savjetima te ugodnom druženju kroz rad u laboratoriju.

Posebno hvala mojoj obitelji na razumijevanju, podršci i povjerenju koje su mi ukazali, tijekom svih godina studiranja.

SAŽETAK

U ovom radu ispitivane su mješavine poli(metil-metakrilata) i celuloznog acetata, PMMA/CA. Pripremljeni su tanki filmovi čistih komponenata PMMA i CA te polimerne mješavine PMMA/CA sa različitim masenim udjelima CA: 5%CA (CA5), 10% CA (CA10) i 20% (CA20) kako bi se ispitao utjecaj dodatka određene količine CA na svojstva dobivenih uzoraka. Korištene tehnike karakterizacije su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, pretražna elektronska mikroskopija; određen je kontaktni kut te barijerna i mehanička svojstva uzoraka.

Rezultati su pokazali bolja toplinska i mehanička svojstva čistog CA u odnosu na PMMA, međutim, dodatak određene količine CA u polimerne mješavine nije pridonio značajnijem poboljšanju toplinskih i mehaničkih svojstava mješavina. Priređene folije pokazuju porast hidrofilnosti s porastom udjela CA što je vjerojatno posljedica razlika u hrapavosti površine, s obzirom da istovremeno folije mješavina ne pokazuju povećanje propusnost spram vodene pare.

Ključne riječi: poli(metil-metakrilat), celulozni acetat, mješavine, hidrofobnost,

ABSTRACT

In this study, blends of poly(methyl methacrylate) and cellulose acetate, PMMA/CA were tested. Thin films of pure PMMA, CA and PMMA/CA polymeric blends with different mass ratio of CA: 5% CA (CA5), 10% CA (CA10) and 20% (CA20) were prepared to test the effect of adding a certain amount of CA on properties obtained samples. The used characterization techniques are thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy; the contact angle and the barrier and mechanical properties.

The results showed better thermal and mechanical properties of pure CA compared to PMMA, however, the addition of certain amount of CA into polymer blends had no a significant effect on improving the thermal and mechanical properties of the blends. The hydrophilicity of blends increased with increasing ratio of CA, which most likely resulted from the difference regarding the surface smoothness, having in mind that foils prepared from blends did not show better barrier properties against water vapor, at the same time.

Key words: poly(methyl methacrylate), cellulose acetate, blends, hydrophobicity

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Biopolimeri	2
2.1.1. Celuloza	3
2.1.2. Celulozni acetat (CA)	5
2.2. Poli(metil-metakrilat) (PMMA)	6
2.3. Mješavine PMMA/CA	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. MATERIJALI	10
3.2. PRIPREMA POLIMERNIH MJEŠAVINA	11
3.2.1. Prešanje uzoraka polimernih mješavina PMMA/CA	12
3.2.2. Izvlačenje folija polimernih mješavina PMMA/CA	12
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	13
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)	13
3.3.2. Infracrvena spektroskopija (IR)	13
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	14
3.3.4. Kontaktni kut	15
3.3.5. Određivanje barijernih svojstava	17
3.3.6. Univerzalna mehanička kidalica	18
3.3.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	18
4. REZULTATI I RASPRAVA	20
4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)	22
4.2. Infracrvena spektroskopija	25
4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	31
4.4. Kontaktni kut	33
4.5. Određivanje barijernih svojstava	37
4.6. Univerzalna mehanička kidalica	39
4.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	41
5. ZAKLJUČAK:	44
6. LITERATURA	46
7. ŽIVOTOPIS	49

1. UVOD

Ekološki prihvatljivi materijali dobivaju na značaju u novije vrijeme te se intenzivno proučavaju mogućnosti njihove primjene. Biopolimeri su materijali koji imaju dobre izgleda za primjenu na osnovi različitih kriterija: obnovljivost, biorazgradivost, bogata sirovinška osnova.

Celuloza i celulozni derivati odličan su primjer takvih sirovina i koriste se već 150 godina. Celulozni acetat (CA) je ester celuloze i zbog izvrsne toplinske stabilnosti, kemijske otpornosti i biorazgradivosti, najkorišteniji je obnovljivi polimer.

S druge strane, poli(metli-metakrilat) (PMMA) je sintetski polimer, jeftin, odlične preradljivosti i postojanosti oblika, amorfan, velike prozirnosti, ali biološki nerazgradiv. Kombinacija takvog polimera s biopolimerom kao što je npr. celuloza otvara mogućnost povećanja njegove ekološke prihvatljivosti uz potencijalne dodatne pozitivne učinke kao što je modifikacija primjenskih svojstava.

Polimerne mješavine obično su materijali poboljšanih svojstava u odnosu na pojedinačne komponente tako da se sve više proučavaju različite kombinacije materijala uz dodatke različitih punila i aditiva. Mješavine PMMA/CA proučavaju se za različite primjene od medicine (npr. kao nosači aktivnih tvari, kao biosenzori i slično), za membrane prilikom odjeljivanja plinova N_2 , O_2 , H_2O te brojne druge.

U ovom radu pripravljene su mješavine PMMA/CA sa različitim masenim udjelima CA, te ispitan utjecaj različitog udjela dodanog CA na polimerne mješavine. Pripremljene su mješavine sa 5, 10 i 20% CA (CA5, CA10, CA20). Karakterizacija je uključivala toplinske metode, određivanje kontaktnog kuta, barijernih i mehaničkih svojstava te morfologije pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biopolimeri

Pod pojmom biopolimeri najčešće se podrazumijevaju polimeri sintetizirani iz bioloških organizama, ali mogu biti i životinjskog porijekla. Jedno od svojstava biopolimera jest biorazgradivost, mada postoje i biopolimeri koji su nerazgradivi; kao što je polietilen dobiven iz šećerne trske. Biopolimeri mogu biti polinukleotidi (poput nukleinske kiseline DNA), polipeptidi (proteini) ili polisaharidi (polimerni ugljikohidrati). Sastoje se od dugih lanaca ponavljajućih kovalentno vezanih jedinica, kao što su nukleotidi, aminokiseline ili monosaharidi.

Proces biorazgradnje sastoji se od nekoliko koraka koji se mogu odvijati paralelno, a uključuju i klasičnu enzimsku hidrolizu. Tijekom biorazgradnje dolazi do razgradnje polimera uz smanjenje njegovih mehaničkih osobina. [1]

Mnogi biopolimeri već se proizvode komercijalno u velikom mjerilu, iako se obično ne koriste za proizvodnju plastike. Međutim, značajan doprinos ima i mala količina biopolimera koja zamijeni plastiku [2]. Kao primjere možemo navesti:

- *celuloza* je najcjenjeniji ugljikohidrat u svijetu; 40 posto svih organskih tvari je celuloza;
- *škrob* se nalazi u kukuruzu, krumpiru, pšenici, drugim biljkama. Godišnja svjetska proizvodnja škroba je veća od 30 miliona tona, a većina se koristi u izradi papira, kartona, tekstilnih stvari i ljepila;
- *kolagen* je najzastupljeniji protein koji se nalazi u organizmu. Koristi se u prehrambenoj industriji, kapsulama za lijekove i vitaminskim pripravcima te ostalim industrijskim primjenama, uključujući i fotografiju;
- *kazein* je komercijalno proizveden uglavnom od kravljeg obranog mlijeka, a koristi se u ljepilima, vezivima, zaštitnim premazima i drugim proizvodima;
- *poliesteri* su proizvedeni od strane bakterija i mogu se komercijalno proizvoditi kroz fermentacijske procese. Pronašli su primjenu u biomedicini.

Velike količine, obnovljivost i bioragradivost, čini ih atraktivnim sirovinama za bioplastiku, novu generaciju ekološki prihvatljive plastike. [3]

2.1.1. Celuloza

U novinskom zapisu iz 1889., vezano uz Svjetsku izložbu u Parizu, piše: *Sve od željeza – to je deviza današnjice. Sve od ljepenke – to je deviza sutrašnjice. K tome još i celuloza, koja se nudi u različitim varijantama, jer se može savijati, odgovara svim zahtjevima, svim prigodama i može preuzeti sve uloge.* [4]

Francuski kemičar Anselme Payen 1838. godine je opisao otpornu vlaknastu krutinu koja ostaje nakon tretiranja različitih biljnih tkiva s kiselinama i amonijakom, te nakon ekstrakcije s vodom, alkoholom i eterom. Utvrdio je elementarnom analizom da je molekularna formula $C_6H_{10}O_5$. Izraz "celuloza", za ovaj sastojak biljke, prvi put je upotrijebljen 1839. godine u izvješću Francuske akademije u radu od Payena. [5]

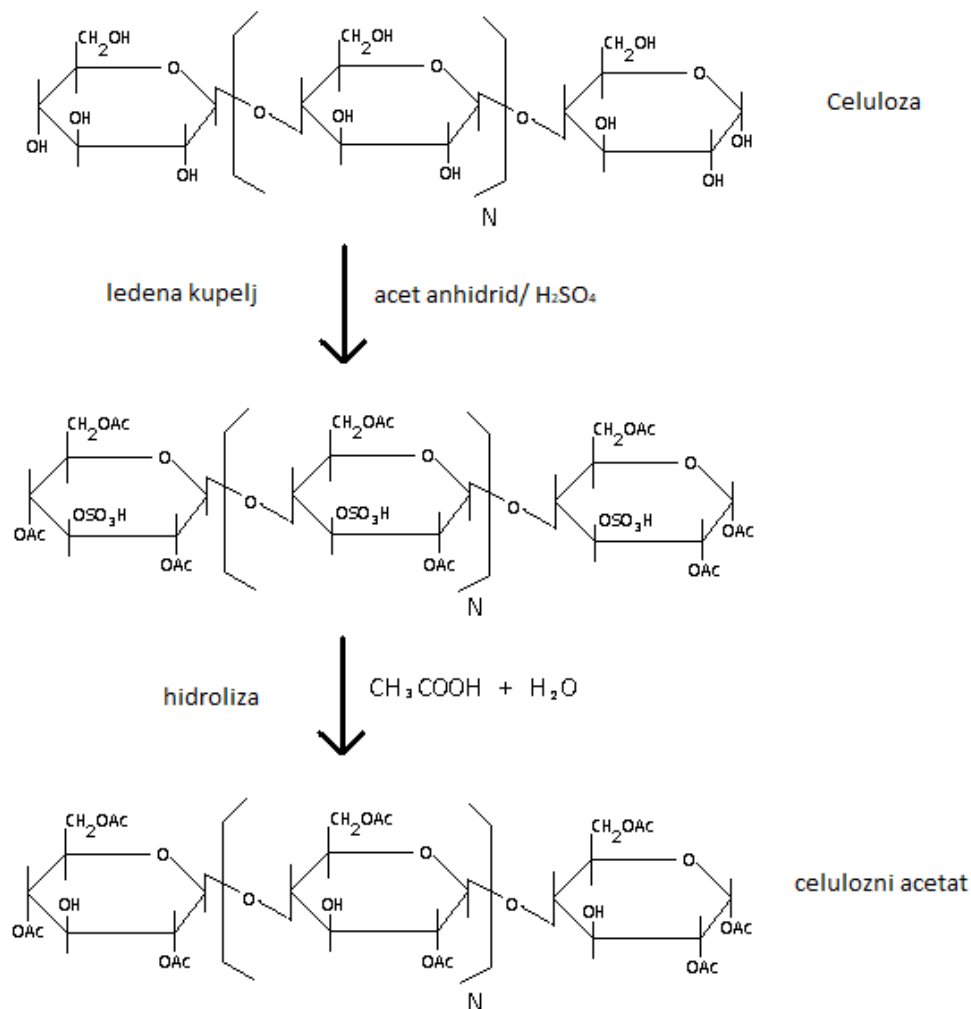
Tisuće godina prije otkrića, celuloza se koristi u obliku drva, pamuka i ostalih biljnih vlakana kao izvor energije, građevinskog materijala i odjeće. Od egipatskog papira, značajan dio ljudske kulture, oblikovan je celuloznim materijalima.

Kao kemijska sirovina, celuloza se koristi oko 150 godina. Formiranje celuloznog nitrata reakcijom s dušičnom kiselinom i odgovarajućom tehničkom sintezom prvog termoplastičnog polimernog materijala, nazvanog celuloid, (koji se koristi kao plastifikator) tvrtke Hyatt Manufacturing, 1870. godine, pokazalo je da se novi materijali mogu proizvesti na industrijskoj razini kemijskom modifikacijom celuloze. Nakon toga došlo je do povećane upotrebe sintetičkih vlakana na bazi drvene celuloze, umjesto prirodnih celuloznih vlakana, za tekstil i tehničke proizvode.

Posebnost celuloznog biopolimera rezultat je njegove specifične strukture. Celuloza je polisaharid sastavljen od dugih nizova međusobno povezanih molekula monosaharida glukoze. Za razliku od ugljikohidrata niske molekulske mase, reakcije i svojstva celuloze, određene su intermolekularnim interakcijama, reakcijama umrežavanja, duljinom lanca i raspoređivanjem funkcionalnih skupina na ponavljajuće jedinice duž polimernih lanaca. Celuloza se razlikuje od sintetičkih polimera zbog svoje posebne polifunkcionalnosti, krutosti velikog lanca i osjetljivosti prema hidrolizi. [6]

2.1.2. Celulozni acetat (CA)

Celulozni acetat (CA) je ester celuloze. Zbog izvrsne toplinske stabilnosti, kemijske otpornosti i biorazgradivosti, CA je najkorišteniji obnovljivi polimer.



Slika 2.1.2.1: Priprava celuloznog acetata[8]

Celulozni acetat je većinom pripravljen od drvne pulpe kroz reakciju s octenom kiselinom i acetanhidridom u prisustvu sumporne kiseline radi formiranja celuloznog triacetata. Triacetat se zatim djelomično hidrolizira do željenog stupnja supstitucije (DS). Razvijeno je nekoliko drugih sintetičkih metoda za esterifikaciju polisaharida, uključujući upotrebu ionskih kapljevina, te reakcije koje uključuju dialkilkarbodiimid, N,N- karbonildiimidazol, iminium kloride, transesterifikaciju i esterifikaciju otvaranja prstena. Još jedan nedavni razvoj je

uporaba joda kao katalizatora za esterifikaciju celuloze i škroba u prisutnosti acetanhidrida. [7]

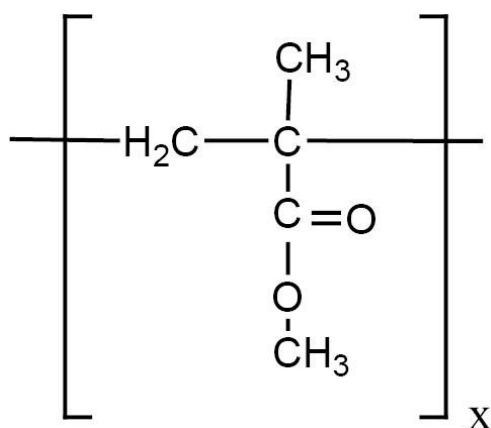
Najčešći oblik celuloznog acetatnog vlakna ima acetatnu skupinu na približno 2-2,5 od svakog tri hidroksida. Ovaj celulozni diacetat je poznat kao sekundarni acetat, ili jednostavno kao "acetat". Topljivost celuloznog acetata ovisi, između ostalog, o stupnju supstitucije (DS). CA sa stupnjem supstitucije od 2 do 2,5 je topljiv u acetonu, dioksanu i metil acetatu; viši acetilirani oblici topljivi su u diklormetanu. Octena kiselina je općenito dobro otapalo za celulozne acetate sa stupnjem supstitucije većim od 0,8. [9]

Ovisno o načinu na koji je obrađen, celulozni acetat pronalazi mnoge komercijalne primjene. Glavna primjena je u filtrima cigareta za uklanjanje čestica tijekom pušenja. Kao vlakno, celulozni acetat se koristi u tekstilima zbog svoje relativno niske cijene, kvalitete, mekoće, udobnosti, sjajnosti i prirodnog osjećaja. Materijal se također koristi za filmove, biosenzore, membrane. CA je korišten i u proizvodnji hidrogelova i pokazao je odlična svojstva. Primjenu je našao i kao sastavni dio adheziva i farmaceutika. [10]

Obzirom da je globalna proizvodnja CA za materijale u 2008. godini bila viša od 800.000 tona, važno je razumjeti utjecaj odbačenih proizvoda na bazi CA. Jačanje spoznaja o načinima razgradnje pomaže u ublažavanju njegovog utjecaja na okoliš. U početku se smatralo da CA nije biorazgradiv. Trenutno se, unutar znanstvene zajednice, CA općenito prepoznaje kao biorazgradivi polimer. [11]

2.2. Poli(metil-metakrilat) (PMMA)

PMMA je sintetski polimer. Amorfan je i velike prozirnosti. Propušta 93% bijelog i 75% ultraljubičastog svjetla što mu daje bolja optička svojstva od stakla, pa je nazvan i „organsko staklo“. Supstituenti smanjuju elastičnost molekula PMMA, a polarnost esterskih skupina ujedno povećava međumolekulne sile, uzrokujući visoku čvrstoću i površinsku tvrdoću. PMMA je dobre preradljivosti i postojanosti oblika, izuzetno je postojan na djelovanje atmosferskih utjecaja, svjetla i kisika kao i prema mikrobiološkoj razgradnji. Mehanička svojstva znatno ovise o molekulskoj masi i udjelu punila. Lošija svojstva su mu krtoća, niska temperatura uporabe, zapaljivost, a u preradi je potrebno lagano hlađenje da se izbjegnu unutarnja naprezanja. [12]



Slika 2.2.1: PMMA [13]

PMMA se može dobiti:

- a) *emulzijskom polimerizacijom*
- b) *polimerizacijom u otopini*
- c) *anionskom polimerizacijom.* [14]

PMMA nalazi svoju primjenu u raznim granama industrije:

- transportna i automobilska industrija: svjetla, vjetrobranska stakla, ploče s instrumentima, registracijske tablice, reflektori, semafori, itd.
- građevinska industrija: ekstrudirani paneli za gradnju, glaziranje, zaštitu i gradnju staklenika, koekstrudiranih preko ABS ili PVC panela za prikolice, prozorske okvire, itd.
- rasvjeta: svjetlosni filteri, kugle, difuzeri, itd.
- kućanski aparati i oprema za kućanstvo: posuđe, zdjele, čaše, itd.
- medicina: in-vitro dijagnostika, npr. epruvete za uzorke krvi, oftamologija (leće). [15]

2.3. Mješavine PMMA/CA

Mješavine celuloznog acetata i poli(metil-metakrilata) postale su zanimljivo područje znanstvenih istraživanja, te kao takve, pronašle su primjenu u različitim područjima: u medicini kao nosači aktivnih tvari; kao membrane kod odvajanja plinova O_2 , N_2 , .

Rauf S. i suradnici [16] su, potaknuti idejom o pronalasku novih nosača za enzime, usmjerili istraživanje na procjenu novog hibridnog materijala celuloznog acetata (CA) i poli(metil-metakrilata) (PMMA) za imobilizaciju glukoza oksidaze (GOD), s tim da su i jedan i drugi poznati kao izvrsni nosači za imobilizaciju enzima. Tehnike korištene za imobilizaciju enzima jedan su od ključnih čimbenika za razvoj pouzdanih biosenzora, tako da su vrlo poželjne nove sheme i novi materijali koji mogu poboljšati analitičke kapacitete senzorskih uređaja.

Membrane PMMA/CA pripravljene su otapanjem 0,4 g CA i 0,1 g PMMA u smjesi otapala aceton-kloroform (4 ml acetona + 1 ml kloroforma). Otopina je raspršena na staklenu podlogu uz pomoć raspršivača, na debljinu od 0,5 mm. Otapalo je nakon određenog vremena isparilo. Membrane su zatim stavljene u otopinu glukoza oksidaze, pripremljene u 0,1 M fosfatnom puferu (pH 6) na 25°C tijekom 24 sata, a zatim temeljito isprane s deioniziranom vodom. Na kraju postupka imobilizacije, membrane su izrezane na komade.

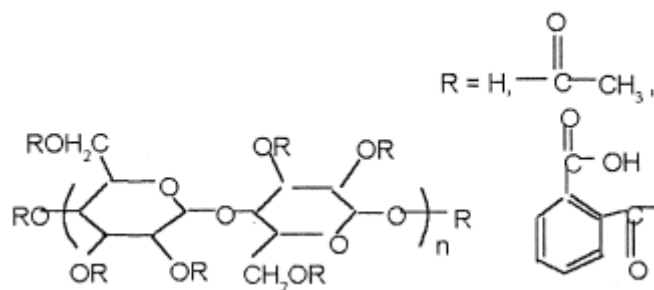
Taj rad bio je prva detaljna studija koja je karakterizirala PMMA/CA kao nosač za imobilizaciju enzima. GOD je uspješno imobiliziran na PMMA/CA. Imobilizirani enzim je osigurao izvrsnu stabilnost senzora prilikom promjene pH, temperaturne varijacije i denaturaciju uree, u usporedbi sa slobodnim enzimom. Ovakva membrana zaslužna je za učinkovite kemijske veze s enzimima, što je vrlo korisno za sprječavanje istjecanja (propuštanja) enzima, što je neophodno za dobru operativnu stabilnost. Osim toga, zbog osiguranja izvrsnog mikro okoliša pomoću membrane, imobilizirani enzim zadržao je 94% stabilnosti nakon jednog mjeseca skladištenja. Korišteni su FTIR i SEM kao tehnike za površinsku karakterizaciju membrane, nakon visokotemperaturne obrade; rezultati su pokazali bolju morfologiju površine membrane i strukture enzima pri visokoj temperaturi. Potvrđeno je da se membrana PMMA/CA može dalje koristiti za izradu biosenzora glukoze i druge biotehnološke primjene enzimskih sustava. [16]

I brojna druga istraživanja pokazala su kompatibilnost spojeva CA i PMMA. Kompatibilnost celuloznog acetata hidrogen ftalata (CAP) i PMMA ispitivana je

viskozimetrijskom metodom, ultrazvučnim ispitivanjima i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Koristili su polimere, CAP i PMMA, dobivene iz komercijalnih izvora. Struktura CAP i PMMA prikazana je na slici 2.3.1. Za viskozimetrijska mjerenja korištene su razrijeđene polimerne otopine (2% w/v). Čiste otopine CAP i PMMA i njihove mješavine s različitim udjelima 30/70, 50/50 i 70/30 pripravljene uz otapalo DMF. Mjerenja viskoznosti napravljena su pomoću Ubbelohdeovog viskozimetra na 31°C s točnošću od 0,2%. Za DSC mjerenja, pripremljeni su tanki filmovi polimera i njihovih mješavina u mikronskim debljinama. Filmovi su osušeni u vakuumu tijekom 48 sati i za njih je utvrđeno da su transparentni.

Dobiveni rezultati pokazali su da CAP tvori mješavinu s PMMA u cijelom rasponu sastava. Kompatibilnost može biti posljedica stvaranja vodikove veze između karbonilne skupine PMMA i slobodne hidroksilne skupine CAP. Kompatibilnost se nadalje predviđa iz dielektričnih mjerenja. Smatra se da se polimeri koji sadrže skupine proton donora mogu miješati s onima koji sadrže skupine proton akceptora zbog specifične interakcije kao što je vezanje vodika. Esterska skupina u PMMA je proton akceptor. [17]



Slika: 2.3.1 Celulozni acetat hidrogen ftalat (CAP) [17]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Polimeri:

Celulozni acetat (CA), Eastman, stupanj supstitucije acetatnih skupina (DS) = 1

Celulozni acetat (CA), Sigma-Aldrich, stupanj supstitucije acetatnih skupina (DS) = 2,23

Poli (metil metakrilat) (PMMA)

Otapala:

1,4 dioksan: p.a. čistoće, Zagreb, Hrvatska

Aceton: p.a. čistoće, Zagreb, Hrvatska

N,N-Dimethylformamide: p.a.čistoće, $M_r = 73,10 \text{ g mol}^{-1}$, Gram-mol, Zagreb, Hrvatska

Prvi korak u eksperimentalnom radu bio je ispitivanje topljivosti polimera PMMA i CA, različitog stupnja supstitucije acetatnih skupina, u različitim otapalima.

Dimetilformamid (DMF) je prvi korišten kao otapalo. Korišteni polimeri su PMMA i CA sa stupnjem supstitucije acetatnih skupina jednak jedinici ($CA_{DS=1}$). U ovom slučaju nije došlo do otapanja PMMA i CA, te se DMF nije koristio u daljnjem radu.

Zatim se kao otapalo ispitivao 1,4 dioksan. Korišteni polimeri su PMMA i CA sa stupnjem supstitucije acetatnih skupina jednak jedinici ($CA_{DS=1}$). Otapanje PMMA i CA u 1,4 dioksanu nije dalo željene rezultate. Proces otapanja je bio dugotrajan, a dobivene otopine nisu bile homogene, što se vidjelo nakon prešanja uzoraka, te se ni 1,4 dioksan nije dalje koristio.

Aceton je bio treće ispitano otapalo. Korišteni polimeri su PMMA i CA sa stupnjem supstitucije acetatnih skupina jednak 2,23 ($CA_{DS=2,23}$). Aceton se pokazao kao prikladno otapalo. Došlo je do otapanja svih komponenti tijekom 24 h, a dobivene otopine su omogućavale lako izvlačenje tankih folija, sa zadovoljavajućim svojstvima, potrebnih za karakterizaciju.

3.2. PRIPREMA POLIMERNIH MJEŠAVINA

Prilikom pripreme polimernih mješavina, određena masa komponenti se odvaže te se otapaju u odgovarajućem otapalu tijekom miješanja na magnetskoj mješalici.

Mješavine PMMA/CA_(DS=1) sa različitim masenim postotkom CA, otapane su u 1,4 dioksanu miješanjem na magnetskoj mješalici tijekom 24 i 48 sati. Zatim su se mješavine sušile u sušioniku pri atmosferskom tlaku, u kalupima, 24 sata pri temperaturi od 100°C, nakon čega su stavljene na sušenje u vakuum sušionik pri 90 °C i sniženom tlaku u trajanju od 24 sata. U tablici 3.2.1 prikazani su mase mješavina PMMA + 5%CA (CA5), PMMA + 10%CA (CA10) i PMMA + 20%CA (CA20). .

Mješavine PMMA/CA_(DS=2,23) sa različitim masenim postotkom CA, otapane su u acetonu miješanjem na magnetskoj mješalici tijekom 24 sata. Tanke folije pripravljene su pomoću metalnog aplikatora na teflonskoj foliji, debljine 150 µm. U tablici 3.2.2 su prikazane mase i sastavi otopina čistih CA i PMMA te polimernih mješavina PMMA + 5%CA (CA5), PMMA + 10%CA (CA10) i PMMA + 20%CA (CA20).

Tablica 3.2.1. Mase polimernih mješavina PMMA/CA_(DS=1)

UZORAK	masa /g
CA5	5
CA10	12
CA20	12

Tablica 3.2.2. Sastavi čistih komponenata i polimernih mješavina PMMA/CA_(DS=2,23)

UZORAK	masa /g	wt polimerne otopine / %
PMMA	10	30
CA	10	17
PMMA + 5% CA (CA5)	10	30
PMMA + 10% CA (CA10)	10	30
PMMA + 20% CA (CA20)	10	30, 25



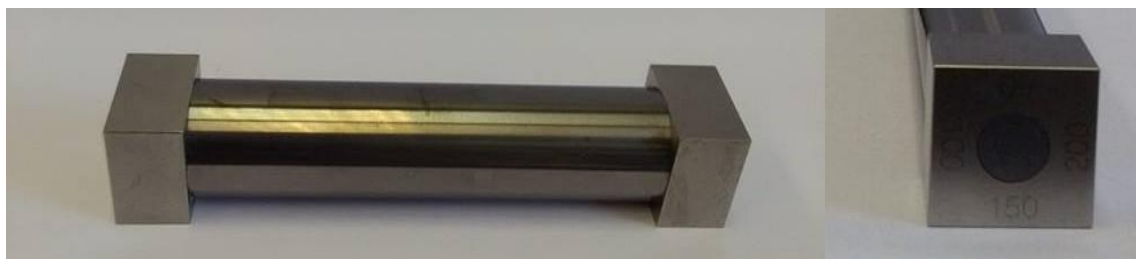
Slika 3.2.1. Otopine čistih komponenata CA i PMMA te polimerne mješavine CA5, CA10, CA20

3.2.1. Prešanje uzoraka polimernih mješavina PMMA/CA

Prešanje prethodno usitnjenih uzoraka CA sa stupnjem supstitucije 1 provodi se kako bi se pripremili uzorci pogodni za kasniju analizu. Odvagana je određena količina uzorka i stavljena u kalup obložen teflonskim folijama. Prešanje je provedeno u hidrauličkoj preši Fontune pri temperaturi od 180°C uz dvije minute predgrijavanja bez primjene tlaka i pet minuta prešanja uz silu od 117,720 kN. Hlađenje takvog uzorka provođeno je vodom u hidrauličkoj preši Dake u trajanju od tri minute. Nakon hlađenja, uzorci su izvađeni iz kalupa.

3.2.2. Izvlačenje folija polimernih mješavina PMMA/CA

Prvo su pripravljene folije čistih komponenti CA (stupanj supstitucije 2,23) i PMMA, a zatim i mješavina sa različitim masenim postotkom CA. Folije su izvlačene na teflonskim podlogama uz pomoć aplikatora (slika 3.2.2.1). Teflonske podloge su korištene kako se filmovi ne bi lijepili te olakšalo njihovo skidanje s podloge. Debljina folija je 150 μm . Optimalno vrijeme sušenja folija bilo je 25 minuta. Nakon toga folije su uklonjene sa podloge i odložene sa strane na sobnoj temperaturi kako bi se proces sušenja nastavio još 24 sata.



Slika 3.2.2.1: Prikaz aplikatora (Film-Applicator, Ser.No.90624)

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

TGA je metoda toplinske analize. Termogravimetrijom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Tom metodom mogu se dobiti informacije o toplinskoj razgradnji istraživanog sustava (početku toplinske razgradnje i gubitku mase tijekom razgradnje). Također se iz nesagorjelog ostatka može odrediti udio anorganskog punila u kompozitnim materijalima. [18]



Slika 3.3.1.1: TGA analizator

Mjerenje se provodilo u struji dušika brzinom zagrijavanja 10°C/min od sobne temperature do 600°C. Mase uzoraka iznosile su od 5-6 mg.

3.3.2. Infracrvena spektroskopija (IR)

IR spektroskopija je univerzalna metoda ispitivanja koja daje dobar uvid u strukturu materijala. Temelji se na međudjelovanju infracrvenog zračenja s tvarima. Molekule apsorbiraju infracrvenu svjetlost i tu energiju pretvaraju u vibraciju specifičnu za određenu kemijsku skupinu ili vezu. Rezultati spektroskopije prikazuju se infracrvenim spektrom. Infracrvena spektroskopija sa Fourierovom transformacijom (FTIR) omogućava snimanje

spektra u cijelom infracrvenom području u vrlo kratkom vremenu bez posebne pripreme uzorka, ako se radi o čvrstim uzorcima. Područje vrpce ispod 1000 cm^{-1} naziva se „otisak prsta“. [19]



Slika 3.3.2.1 FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR modulom

Uzorci PMMA, CA i mješavina karakterizirani su na uređaju Perkin Elmer Spectrum One uz ćeliju za ATR. Karakterizacija je provedena u području snimanja od 450 do 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1} i četiri ponovljena snimanja.

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC je najviše korištena metoda toplinske analize materijala. Mjeri toplinski tok koji je povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Metoda se zasniva na mjerenju razlike toplinskog toka između uzorka i referentne posudice.

Mjerni signal je razmjernan razlici toplinskog toka. DSC metodom moguće je odrediti staklište, talište, temperaturu taljenja i stupanj kristalizacije. Mjerenja su određena na MettlerToledo DSC823 instrumentu koji je prikazan na slici 3.3.3.1 .



Slika 3.3.3.1: Diferencijalno pretražni kalorimetar

Mjerenje je počelo zagrijavanjem uzoraka PMMA i mješavina od 25°C do konačnih 150 °C. Zatim je na toj temperaturi zadržano 2 minute, te ohlađeno do 25°C i na toj temperaturi zadržano također 2 minute. Uslijedilo je ponovno zagrijavanje uzoraka do 150°C, brzinom 10°C/min, te opet ohlađeno do 25°C, brzinom hlađenja 20°C/min. Uzorak čistog CA zagrijavan je do 230°C. Masa uzoraka pri mjerenju iznosila je 11-12 mg.

3.3.4. Kontaktni kut

Kontaktni kut predstavlja kvantitativnu mjeru vlaženja krutine kapljevino. Zasniva se na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije. Mali kontaktni kut ukazuje na međusobnu privlačnost koja snižava slobodnu energiju površine, dok veliki kontaktni kut upućuje na slabu privlačnost i višu slobodnu energiju površine. Kako bi se osigurala ravnoteža, mora postojati horizontalna ravnotežna sila s određenim kontaktnim kutom, kako opisuje Youngova jednadžba:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

u kojoj su opisane slobodne energije međupovršina kruto-kapljevina (γ_{SL}), kruto-para (γ_{SV}) i kapljevina-para (γ_{LV}).

Model harmonijske sredine (Wu model) zahtijeva mjerenje kontaktnog kuta s najmanje dvije testne kapljive (polarna i nepolarna) poznatih vrijednosti napetosti površine i njezine

disperzne i polarne komponente. Rješavanjem jednadžbe 2 dobiju se vrijednosti disperzne (γ^d) i polarne komponente (γ^p) slobodne energije površine.

$$\gamma_{lv}[1 + \cos(\theta)] = \frac{4\gamma_l^d\gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{4\gamma_l^p\gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad (2)$$

Oznake γ^d , γ^p predstavljaju disperznu i polarnu komponentu slobodne energije površine, a θ predstavlja kontaktni kut.

Drugi model za računanje kontaktnog kuta jest model geometrijske sredine (Owens-Wendt-Kaelble model). Također zahtijeva najmanje dvije testne kapljevine (polarna i nepolarna) poznatih vrijednosti napetosti površine i njezine disperzne i polarne komponente. Rješavanjem jednadžbe 3 dobiju se vrijednosti disperzne (γ^d) i polarne komponente (γ^p) slobodne energije površine.

$$\gamma_{lv}[1 + \cos(\theta)] = 2\sqrt{\gamma_l^d\gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p\gamma_s^p} \quad (3)$$

Koeficijent razlijevanja (S) je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja. Karakterizira ga razlika slobodne energije između gole (prazne) krutine, direktno u kontaktu s parama i krutine prekrivene ravnim, tankim slojem kapljevine. Računa se prema jednadžbi 4:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

Kada su vrijednosti koeficijenta razlijevanja pozitivne, dolazi do vlaženja površine krutine kapljinom, a kada su negativne, u pitanju je nevlaženje površine. [20]

Vrijednosti napetosti površina testnih kapljevina korištenih prilikom mjerenja dane su u tablici 3.3.4.1.

Tablica 3.3.4.1: Napetost površine (γ) i njezine vrijednosti disperzne (γ^d) i polarne (γ^p) komponente testnih kapljevina

Ispitna kapljevina	Napetost površine, mJm^{-2}		
	γ, mJm^{-2}	$\gamma^d, \text{mJm}^{-2}$	$\gamma^p, \text{mJm}^{-2}$
Voda	72,8	21,8	51,0
Dijodometan	50,8	50,8	0,0

Prije početka mjerenja pripremljeni su uzorci čistih komponenti CA, PMMA i mješavina, u obliku trakica kako bi se lakše stavile na staklene podloge te na stalak uređaja. Metodom viseće kapi (*engl. sessile drop*) određivan je kontaktni kut između uzoraka i testnih kapljevina, vode i dijodometana. Mjerenja su određena goniometrom (slika 3.3.4.1). Za svaki uzorak, kontaktni kut je određen najmanje 5 puta te je izračunata srednja vrijednost kontaktnog kuta.



Slika 3.3.4.1: Goniometar

3.3.5. Određivanje barijernih svojstava

Za određivanje barijernih svojstava ispitana je propusnost uzoraka na vodenu paru. Propusnost na vodenu paru (PVP) je rjeđe ispitivana kod polimernih mješavina, za razliku od ostalih plinova kao što su ugljični dioksid, kisik ili dušik.

Prilikom ispitivanja PVP, korištena je aparatura po Herfeldu. Herfeldov aparat sastoji se od čašice s metalnim čepom, okruglog oblika, promjera 36 mm. U čašicu se ulije oko 50 ml vode, stavi uzorak u obliku tankog filma na otvor te se čašica zatvori. Aparat se postavlja u eksikator sa sulfatnom kiselinom na 24 i 48 sati. Propusnost se računa prema izrazu 5:

$$\text{Propusnost vodene pare (PVP)} = m_0 - [(m_2 + m_3)/2] \quad (5)$$

gdje je, m_0 – masa aparata s vodom na početku; m_2 - masa aparata s vodom nakon 24 sata; m_3 - masa aparata s vodom nakon 48 sati.



Slika 3.3.5.1: Aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

3.3.6. Univerzalna mehanička kidalica

Univerzalna mehanička kidalica služi za ispitivanje rastezne čvrstoće, kidanja, odvajanja, relaksacije i histereze. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima.[21] Kidalica korištena za analizu je ZWICK/ROEL UTM 1445.

Uzorci za mjerenje pripremljeni su rezanjem filmova na trake širine oko 1 cm i dužine 12 cm, a mjereno područje je iznosilo 10 cm. Mjerenje je bilo provođeno na sobnoj temperaturi. Za svaki uzorak ponovljena su najmanje 3 mjerenja, iako bi bilo poželjno napraviti najmanje 5 ponovljenih mjerenja, ali zbog velike krtosti uzoraka, to nije bilo moguće.

3.3.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (*engl.* Scanning electron microscopy - SEM) omogućava proučavanje površine uzoraka. Princip rada SEM se temelji na detektiranju sekundarnih elektrona koji su vrlo brojni i malih energija. Pomoću sistema elektromagnetskih leća elektroni se usmjeravaju prema površini uzorka, a razlučivanje i dubina prodiranja (od nekoliko nm do nekoliko μm) ovise o naponu, materijalu uzorka i veličini spota (presjek snopa na mjestu dodira s uzorkom). Stvoreni signal koristi se za kontrolu stvaranja slike na ekranu katodne cijevi pomoću modulacije jačine osvjetljenja zrake u skladu s podacima na ekranu. Uzorci koji se analiziraju SEM tehnikom moraju biti vodljivi, kao što su metali, radi analize sekundarnih elektrona s površine. Organski uzorci koji nisu vodljivi trebaju se

prethodno prekriti tankim slojem zlata ili drugog metala raspršivanjem i vakuum uparavanjem. [22]

Prije same analize, uzorci su prekriveni tankim slojem zlata vakuum uparavanjem. Uređaj koji je korišten u analizi uzoraka prikazan je na 3.3.7.1 .



Slika 3.3.7.1: Pretražni elektronski mikroskop [23]

4. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon prešanja dobivenih uzoraka, čiji je postupak opisan u eksperimentalnom dijelu, uočava se nehomogena struktura uzoraka (slika 4.1) te takvi uzorci nisu bili prikladni za karakterizaciju te se dalje nisu koristili.



Slika 4.1: Uzorak nakon prešanja

Daljnji postupak rada uključivao je korištenje acetona kao otapala i polimera, PMMA i $CA_{(DS=2,23)}$. Došlo je do bržeg otapanja komponenti, te je omogućeno lakše izvlačenje tankih filmova koji su bili potrebni za karakterizaciju. Nakon što su dobivene željene folije sa odgovarajućim svojstvima, pristupilo se karakterizaciji takvih uzoraka. Na slikama 4.2 - 4.6 prikazane su dobivene folije prije nego što su skinuti sa teflonskih podloga.



Slika 4.2: Foliya PMMA



Slika 4.3. Foliya CA



Slika 4.4: Foliya CA5



Slika 4.5.: Foliya CA10

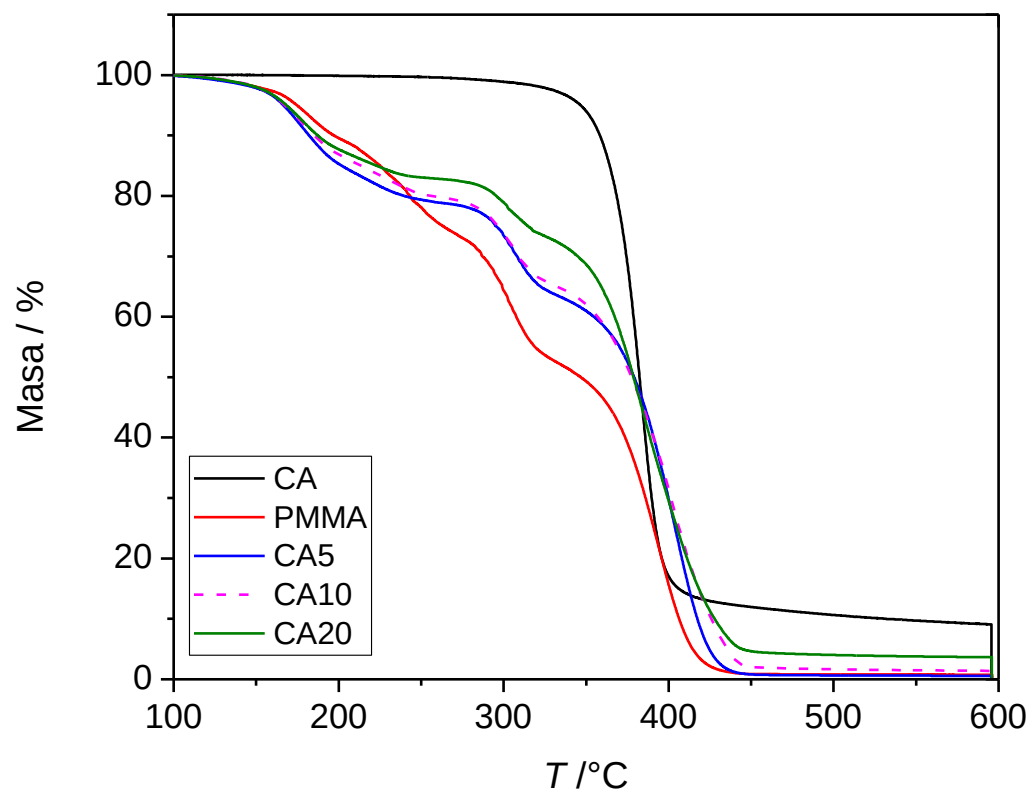


Slika 4.6: Folija CA20

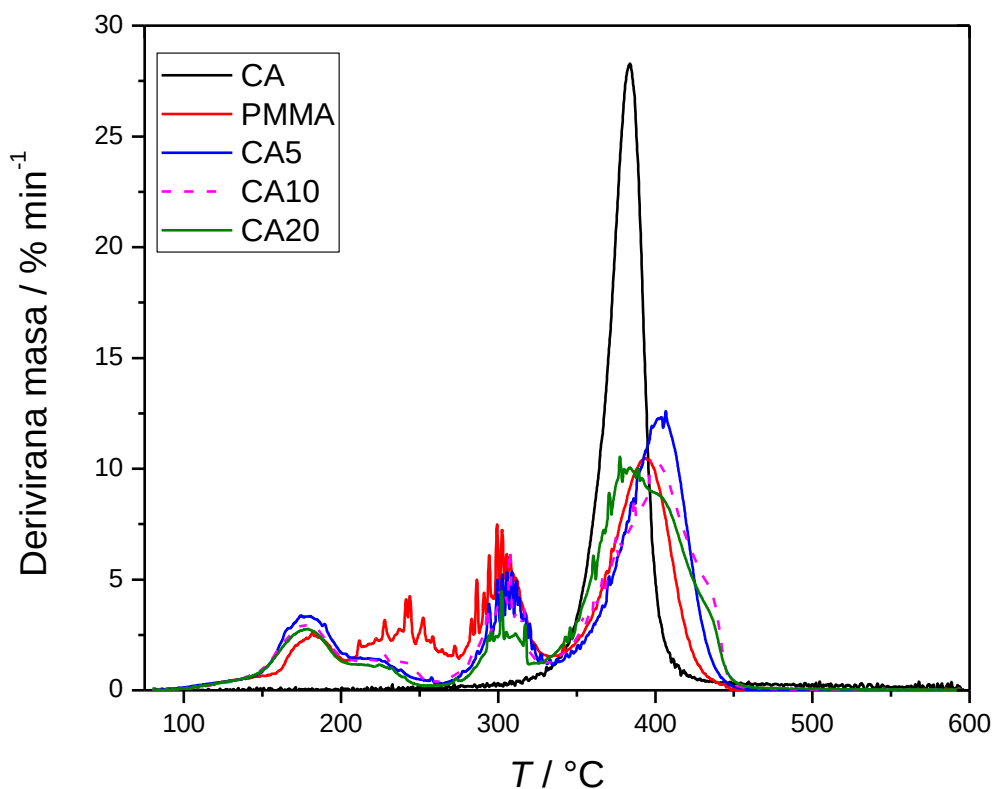
KARAKTERIZACIJA UZORAKA

4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska stabilnost CA, PMMA i polimernih mješavina PMMA + 5% CA (CA5), PMMA + 10% CA (CA10) i PMMA + 20% CA (CA20) prateći promjenu mase uzorka s temperaturom. Na slici 4.1.1. i 4.1.2. prikazane su TGA i DTGA krivulje. U tablici 4.1.1 prikazane su temperature pri gubitku 5% i 20% mase uzorka, te ostatak mase na kraju mjerenja.



Slika 4.1.1: TGA krivulja za čisti CA i PMMA te polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20



Slika 4.1.2: DTGA krivulja za čisti CA i PMMA te polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20

Tablica: 4.1.1 Rezultati termogravimetrijske analize za čisti CA i PMMA te polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20

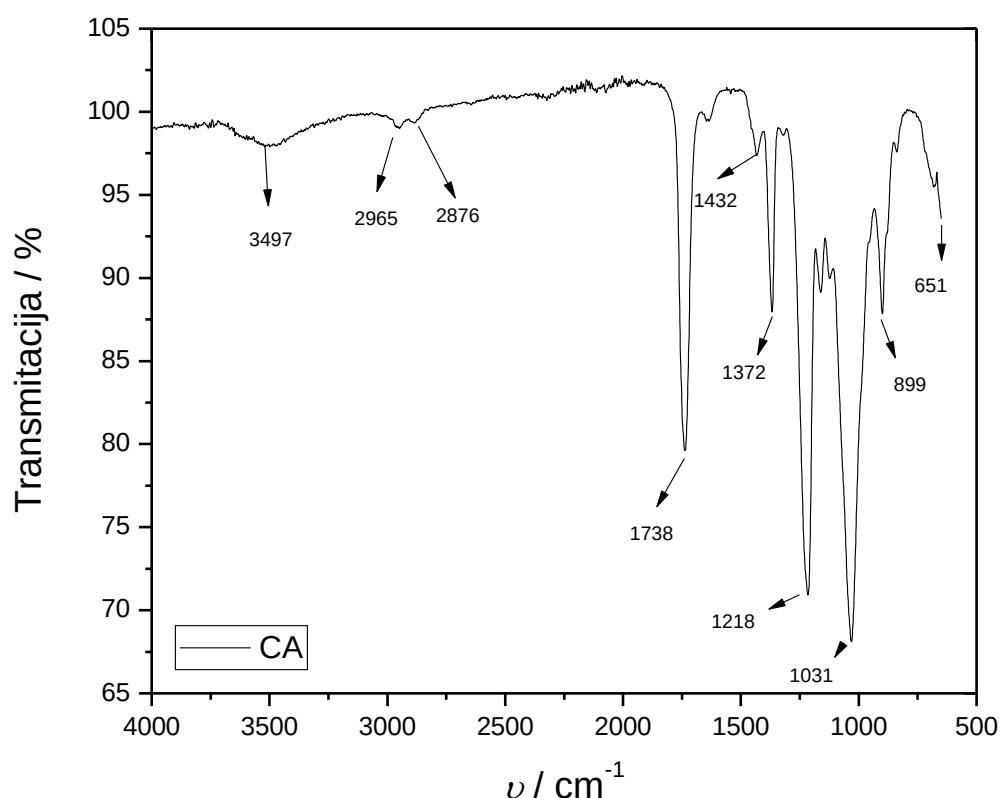
UZORAK	$T, ^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 5\%$)	$T, ^\circ\text{C}$ ($\Delta m = 50\%$)	$\Delta m, \% \text{ (kraj)}$
CA	364,50	382,31	8,913
PMMA	174,69	364,59	0,760
CA5	166,48	379,08	2,237
CA10	167,53	377,43	1,391
CA20	168,23	378,61	3,624

Prema DTGA krivuljama vidi se da se CA raspada u jednom stupnju, a PMMA u tri stupnja. Polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20 se raspadaju u tri stupnja. Iz provedene termogravimetrijske analize vidljivo je da je početak razgradnje čistog CA na 364°C, a PMMA na 174°C, što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost CA. Početak razgradnje kod polimernih mješavina je pri 166 – 168 °C, što je ispod vrijednosti čistih komponenata. S druge strane temperatura 50 %-tnog gubitka mase uzorka kod mješavina se nalazi između

temperatura čistog CA i PMMA. Na osnovi provedenih mjerenja može se zaključiti da dodani CA ne poboljšava značajnije toplinska svojstva PMMA. Povećanje udjela CA u polimernim mješavinama ne utječe znatno na toplinsku stabilnost mješavina.

4.2. Infracrvena spektroskopija

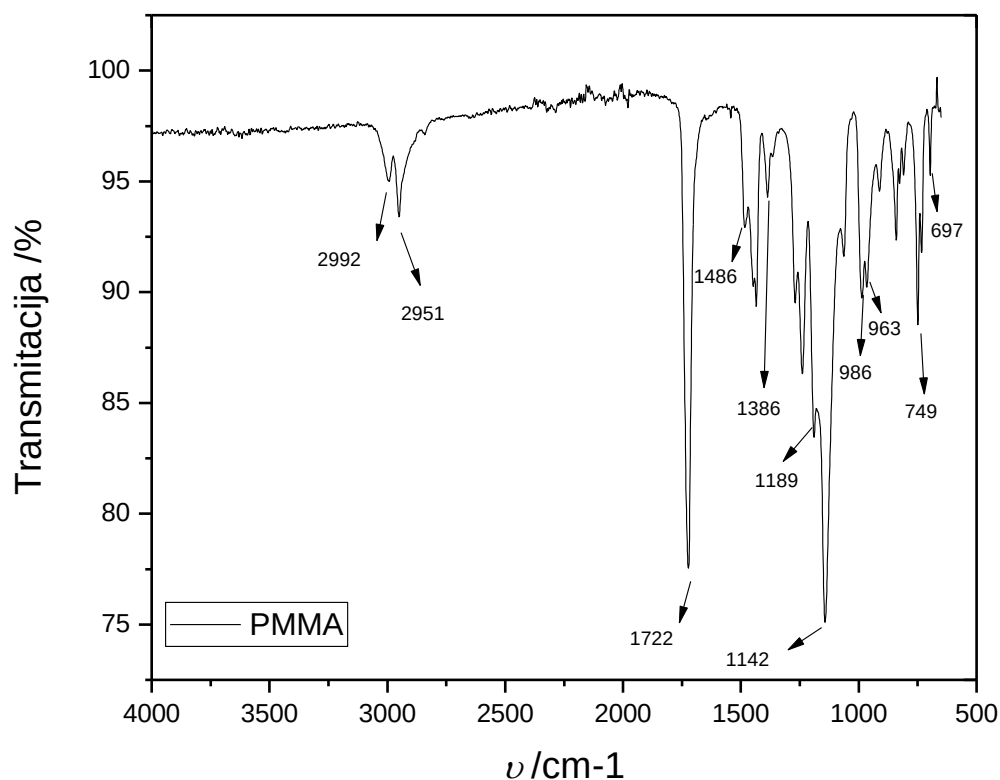
Infracrvenom spektroskopijom istražena je struktura uzoraka čistog CA i PMMA te polimernih mješavina sa različitim udjelom CA. Na slici 4.2.1. prikazani su infracrveni spektri sa karakterističnim vrpca.



Slika 4.2.1.: Infracrveni spektar CA

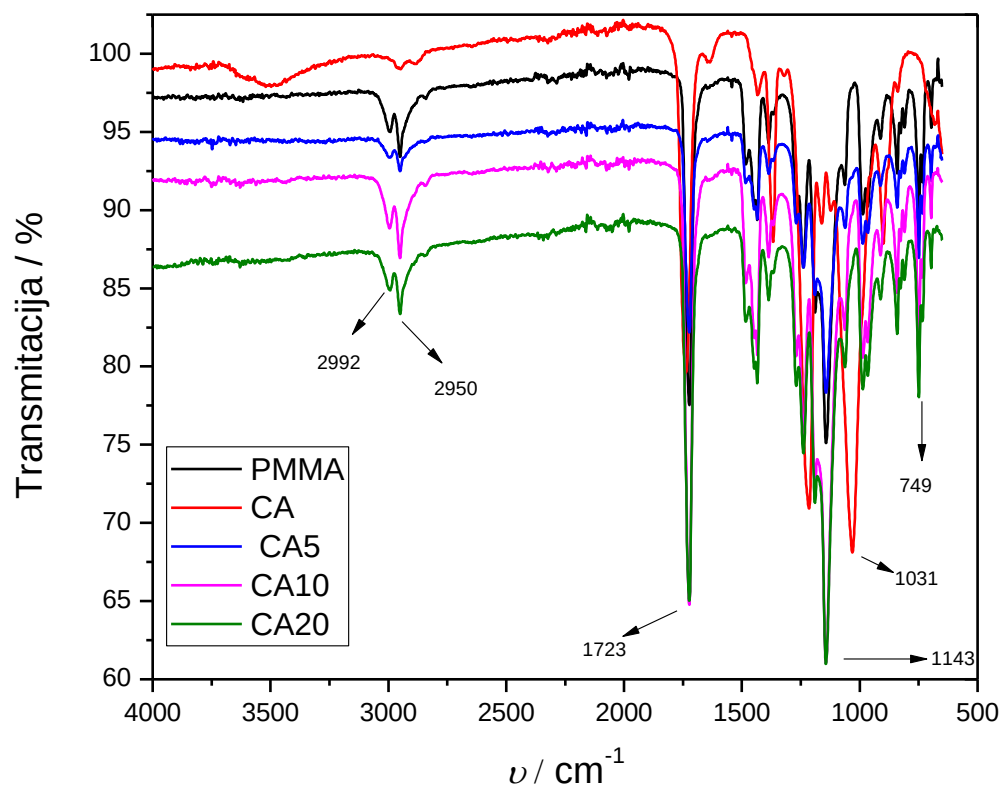
Kod čistog CA uočava se karakteristična vrpca acetilne grupe kod 1738 cm^{-1} koja odgovara vibracijama karbonilne skupine (C=O). Na višim valnim brojevima, pri 2965 i 2876 cm^{-1} nalaze se vibracije alkana, a 3497 cm^{-1} odgovara istezanjima OH skupine. Vrpca karakteristična za metilnu skupinu nalazi se na valnom broju 1372 cm^{-1} , a na broju 1432 cm^{-1} vrpca od CH i CH₃. Na 1218 cm^{-1} prisutna je vrpca C-O skupine.[10] Snažna vrpca koja se javlja pri 1031 cm^{-1} karakteristična je za >CH-COO skupinu. U literaturnim podacima, kod

nižih valnih brojeva od 651 cm^{-1} , nalaze se vrpce povezane sa istezanjima OH skupine [16, 24], međutim, u mjerenjima provedenim na našim uzorcima, taj dio vrpce nije zabilžen.

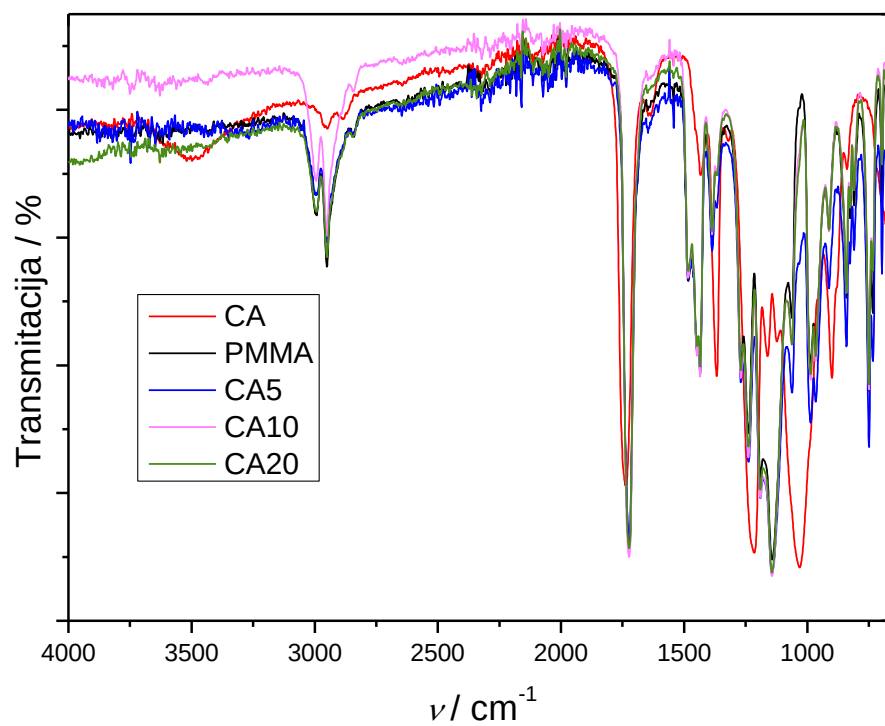


Slika 4.2.2.: Infracrveni spektar PMMA

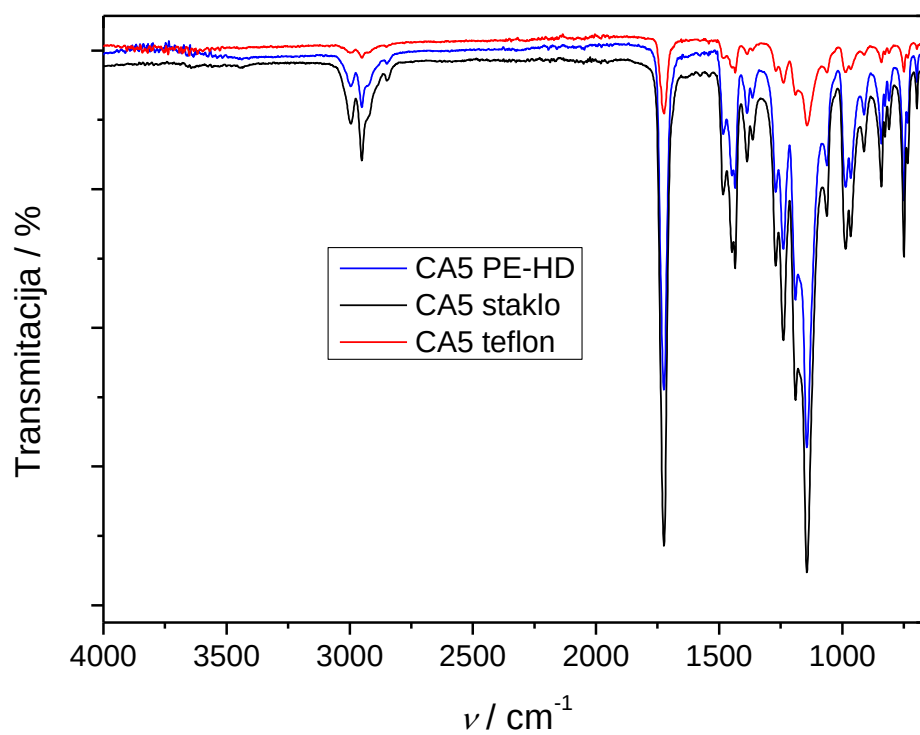
Na infracrvenom spektru čistog PMMA vrpce karakteristične vidljive su vrpce oko 2992 cm^{-1} i 2951 cm^{-1} koje odgovaraju simetričnim istezanjima i savijanjima u alkalinima. Vrpca pri 1722 cm^{-1} karakterizira karbonilnu skupinu ($\text{C}=\text{O}$). Vrpca karakteristična za metilnu skupinu nalazi se na valnom broju 1386 cm^{-1} , a na broju 1486 cm^{-1} vrpca od CH i CH_3 . Valni brojevi 963 cm^{-1} i 697 cm^{-1} također pripadaju simetričnim istezanjima i savijanjima CH_3 skupine. Signali na 1189 cm^{-1} i 1142 cm^{-1} označavaju vibracije C-O skupine. [24]



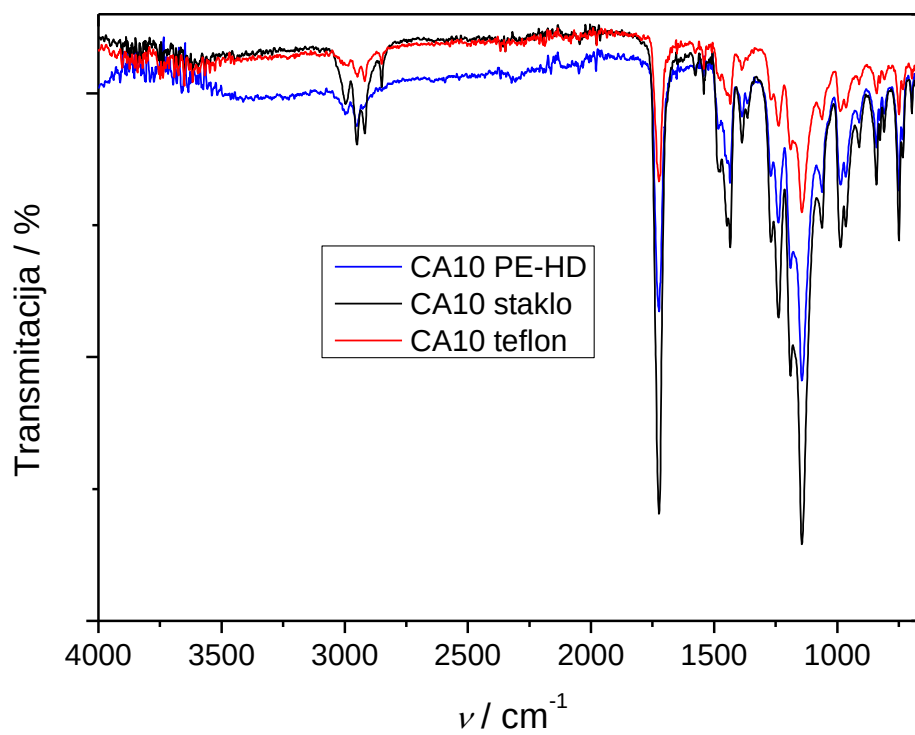
Slika 4.2.3. Infracrveni spektar za čiste komponente (CA, PMMA) te njihove mješavine



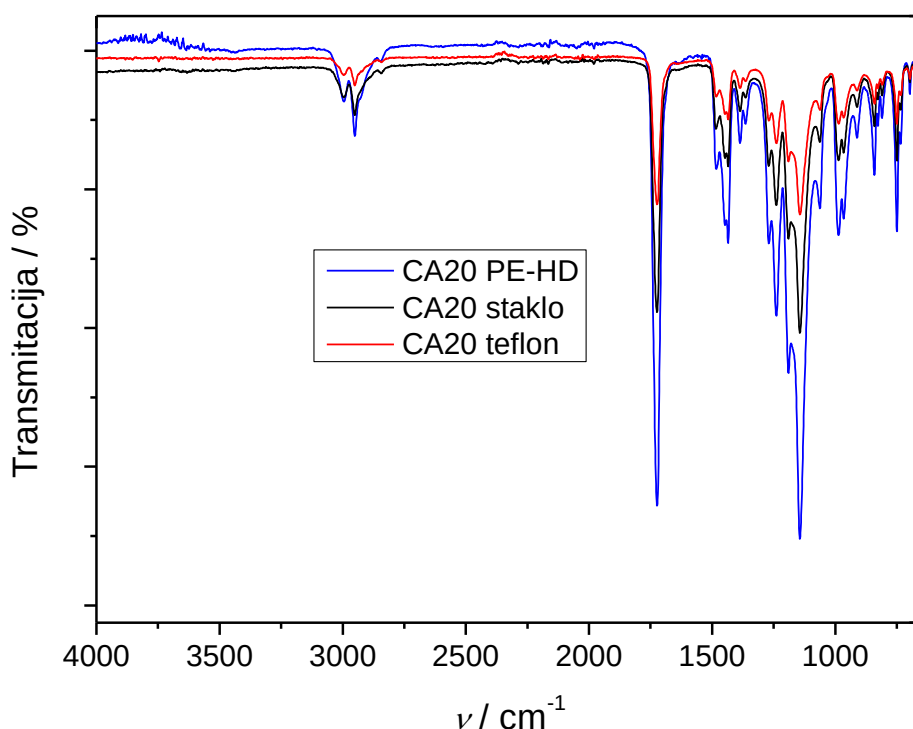
Slika 4.2.4. Normalizirani infracrveni spektar za čiste komponente (CA, PMMA) te njihove mješavine



Slika 4.2.5 Infracrveni spekter za uzorak CA5 pripremljen na različitim podlogama



Slika 4.2.6 Infracrveni spektar za uzorak CA10 pripremljen na različitim podlogama

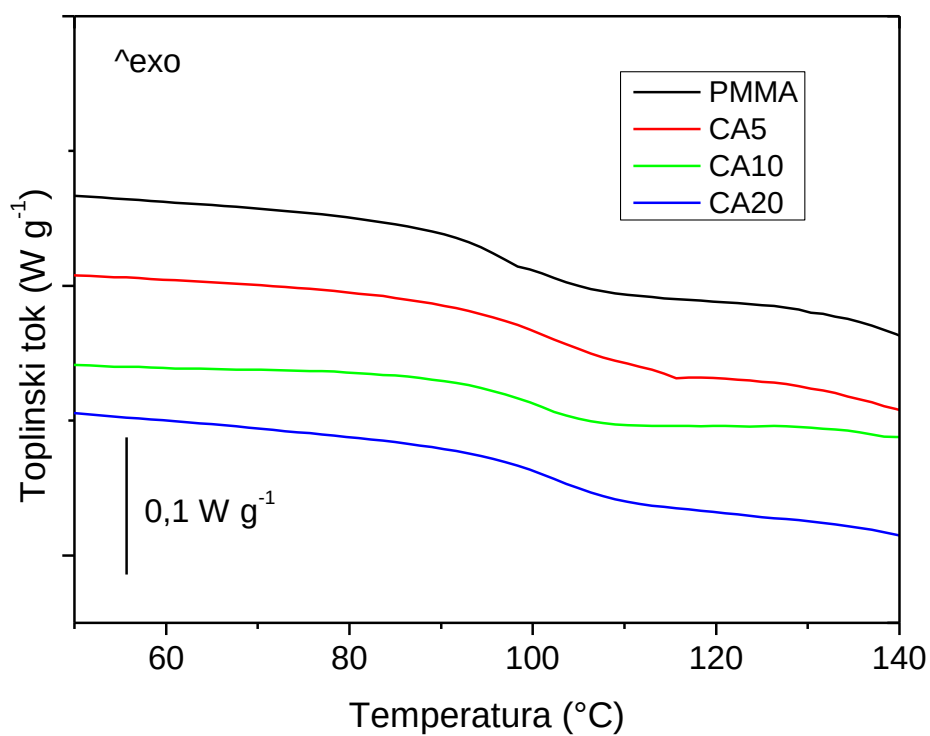


Slika 4.2.7 Infracrveni spektar za uzorak CA20 pripremljen na različitim podlogama

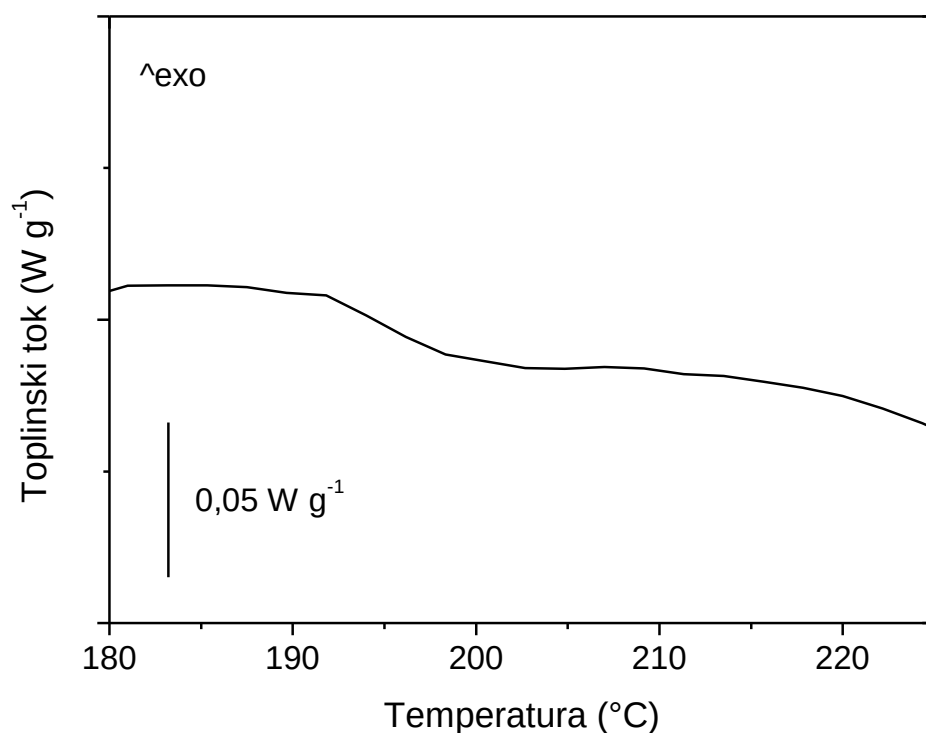
Kada se uspoređuju spektri čistih komponenata sa polimernim mješavinama CA5, CA10 i CA20, na prvi pogled se čini kako se spektri svih mješavina podudaraju sa spektrom čistog PMMA (Slika 4.2.3). Malo detaljnija analiza spektara, nakon provedene normalizacije prema signalu C=O skupine (Slika 4.2.4.), pokazuje da se u području otiska prsta bilježe male razlike u intenzitetu i položaju pojedine vrpce (1100, 1000, 750 i 700 cm^{-1}). S druge strane u spektrima mješavina gubi se široka vrpca oko 3500 cm^{-1} karakteristična za OH skupine CA. Također, premda se vrpce karboksilnih skupina značajno razlikuju u CA (1738 cm^{-1}) i PMMA (1722 cm^{-1}) u spektrima mješavina nema značajnijeg pomaka i taj se signal javlja pri ~1723 cm^{-1} . Snimljeni spektri ukazuju na to da se u vanjskom sloju priređenih folija pretežito smještaju molekule PMMA. Kako bi se utvrdilo može li se na taj proces utjecati odabirom različitih podloga, osim početnog teflonske, odabrane su još staklena i polietilenska podloga. Naknadno snimljeni FTIR spektri tako priređenih folija ne razlikuju se značajno u odnosu na spektre dobivene snimanjem uzoraka sušenih na teflonskoj podlozi (Slike 4.2.5-4.2.7) te se može reći da podloga ne utječe na raspodjelu faza.

4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je u 5 koraka. Iz dobivenih krivulja određena je temperatura staklastog prijelaza i toplinski kapacitet (ΔC_p). Na slici 4.3.1 prikazane su krivulje 5. segmenta tj. drugog zagrijavanja uzoraka PMMA i mješavina CA5, CA10 i CA20 do 150°C dok je na slici 4.3.2. prikazan DSC termogram za čisti CA. U tablici 4.3.1 prikazane su vrijednosti staklišta i toplinskog kapaciteta za čiste komponente PMMA i CA te mješavine CA5, CA10 i CA20.



Slika 4.3.1 DSC termogram za čisti PMMA te mješavine CA5, CA10, CA20



Slika 4.3.2 DSC termogram za čisti CA

Tablica 4.3.1. Vrijednosti staklišta za čiste komponente PMMA i CA te mješavine CA5, CA10 i CA20

UZORAK	Staklište (T_g) $^{\circ}\text{C}$	ΔC_p , $\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$
PMMA	97,1	0,976
CA	193,8	0,906
CA5	100,9	0,987
CA10	101,5	0,135
CA20	101,6	0,106

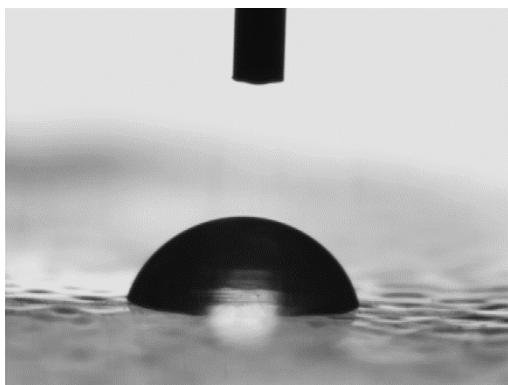
Vrijednost staklišta za PMMA iznosi 97,1 $^{\circ}\text{C}$, odnosno, za CA 193,8 $^{\circ}\text{C}$, dok se staklišta mješavina nalaze između vrijednosti čistih komponenti, oko 101 $^{\circ}\text{C}$. Uočava se da nema znatne razlike u staklištima kod mješavina prilikom dodatka različitih udjela CA, što ukazuje da količina CA dodanog u mješavinu, nema značajnog utjecaja na promjenu temperature staklastog prijelaza mješavina. Rao i suradnici [17] ispitivali su kompatibilnost mješavine celuloznog acetata hidrogen ftalata (CAP) i PMMA, te vrijednosti koje su očitili iz DSC

endoterma imaju sličan trend kao vrijednosti dobivene za naša mjerenja. Staklište čistog PMMA iznosilo je 92°C te je niže od staklišta čistog CAP čija je dobivena vrijednost bila 142°C , a vrijednosti staklišta mješavina nalazile su se između vrijednosti čistih komponenti, kako su i pretpostavljali. [17]

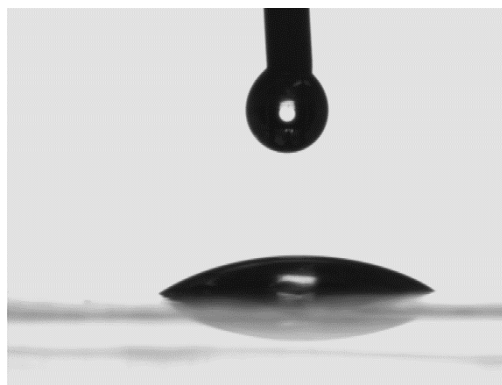
Vrijednosti specifičnog toplinskog kapaciteta (ΔC_p), zabilježene tijekom drugog ciklusa grijanja uzoraka, čistog PMMA i CA su vrlo bliske, $0,976 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ za PMMA, odnosno, $0,906 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ za CA. Zanimljivo je da je ΔC_p mješavine CA5 znatno je veći u odnosu na specifični toplinski kapacitet druge dviju mješavina. Njegova vrijednost bliska je ali viša i od vrijednostima čistih komponenata PMMA i CA. Dodavanjem 10 % i 20 % CA dolazi do znatnog pada vrijednosti ΔC_p što ukazuje na veliku razliku glede uređenosti segmenata amornog područja.

4.4. Kontaktni kut

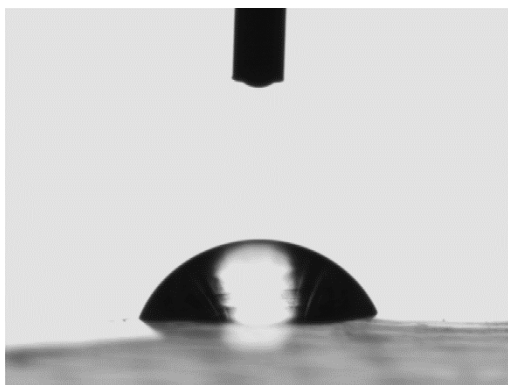
Na slikama od 4.4.1. a) - e) prikazani su kontaktni kutevi čistih komponenata PMMA i CA te polimernih mješavina s različitim masenim udjelom CA. U tablici 4.4.1 prikazane su vrijednosti kontaktnih kuteva ispitivanih uzoraka, a u tablici 4.4.2 izračunata disperzijska (γ_s^d), polarna (γ_s^p) i ukupna (γ_s) slobodna površinska energija prema Owens-Wendtovom i Wuovom matematičkom modelu.



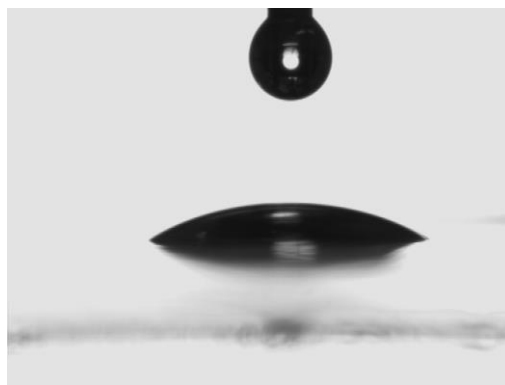
a) PMMA s vodom



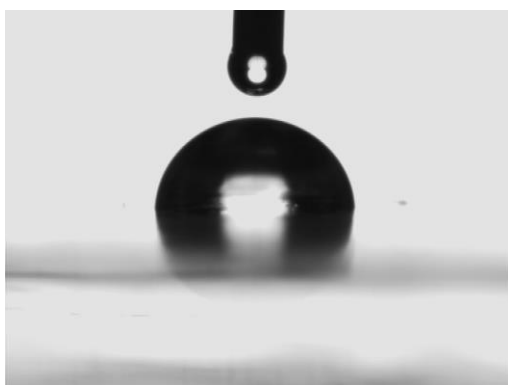
PMMA s dijodometanom



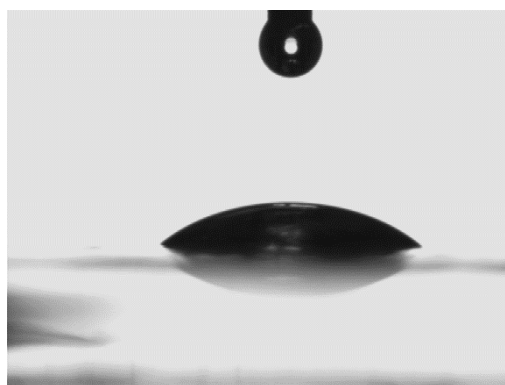
b) CA s vodom



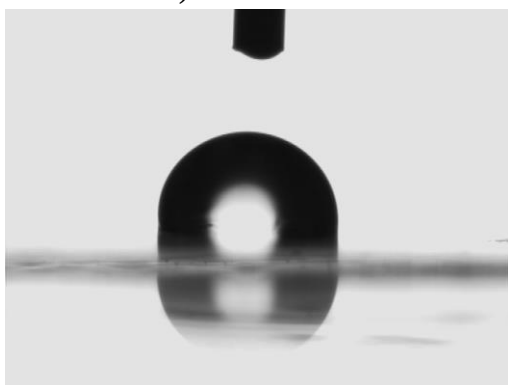
CA s dijodometanom



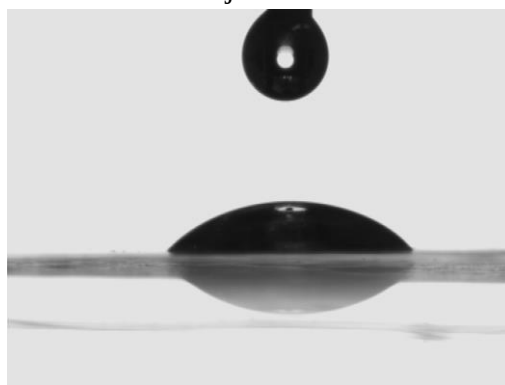
c) CA5 s vodom



CA5 s dijodometanom



d) CA10 s vodom



CA10 s dijodometanom



e) CA20 s vodom

CA20 s dijodometanom

Slika 4.4.1.: Kontaktni kutevi ispitivanih uzoraka s vodom i dijodometanom

Tablica 4.4.1.: Kontaktni kutevi ispitivanih uzoraka

UZORAK	KONTAKTNI KUT, °	
	Voda	Dijodometan
PMMA	$83,47 \pm 2,96$	$34,35 \pm 2,02$
CA	$66,99 \pm 0,82$	$35,79 \pm 2,66$
CA5	$84,89 \pm 1,66$	$34,13 \pm 1,06$
CA10	$74,25 \pm 1,01$	$34,22 \pm 1,66$
CA20	$71,58 \pm 1,61$	$33,40 \pm 3,15$

Prema dobivenim vrijednostima, uočava se da je kontaktni kut s vodom kod čistog PMMA veći nego kod CA, što ukazuje na veću hidrofobnost PMMA.

U slučaju mješavine CA5, u mjerenju s vodom, ne postoji znatna promjena vrijednosti kontaktnog kuta u odnosu na čisti PMMA, dok je kod preostale dvije mješavine izražen jasan trend pada vrijednosti kontaktnog kuta sa povećanjem udjela CA. Kada je u pitanju druga testna kapljevina, dijodometan, vrijednosti kontaktnih kuteva su bliske vrijednostima čistog CA i PMMA.

Tablica 4.4.2.: Vrijednosti disperzijske (γ_s^d), polarne (γ_s^p) i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije prema Owens-Wendtovom i Wuovom matematičkom modelu

UZORAK	MODEL	$\gamma^d, \text{mJm}^{-2}$	$\gamma^p, \text{mJm}^{-2}$	γ, mJm^{-2}
PMMA	<i>OW</i>	42,33	2,02	44,35
	<i>WU</i>	42,65	6,60	49,25
CA	<i>OW</i>	41,66	8,24	49,90
	<i>WU</i>	42,03	13,96	55,99
CA5	<i>OW</i>	42,43	1,67	44,10
	<i>WU</i>	42,74	6,02	48,76
CA10	<i>OW</i>	42,39	4,95	47,34
	<i>WU</i>	42,70	10,50	53,20
CA20	<i>OW</i>	42,76	5,92	48,68
	<i>WU</i>	43,05	9,80	52,85

Tablica 4.4.2. prikazuje vrijednosti disperzijske (γ_s^d), polarne (γ_s^p) i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije prema Owens-Wendtovom i Wuovom matematičkom modelu. Vrijednosti dobivene računanjem prema Wuovom matematičkom modelu su više u odnosu na vrijednosti izračunate prema Owens-Wendtovom modelu što se slaže sa literaturom. [20].

Vidljivo je da su vrijednosti disperzijske komponente jako bliske i kada su u pitanju čisti CA i PMMA te kod polimernih mješavina. Kod polarne komponente uočljiva je razlika u vrijednostima, tj. vrijednosti CA5, CA10 i CA20 nalaze se između vrijednosti čistih komponenata, a takav trend vidi se i kod ukupne slobodne površinske energije.

Koefcijent razlijevanja (S), koji se računao prema izrazu 4, iznosi $-5,71 \text{ mJm}^{-2}$ i ukazuje na nevlaženje površine uzoraka testnim kapljevina, tj. na slabije interakcije između komponenata [20].

4.5. Određivanje barijernih svojstava

Barijerna svojstva određena su pomoću Herfeldove aparature. Ispitivala se propusnost vodene pare kroz folije, debljine 150 μm , čistih komponenata CA i PMMA te njihovih mješavina. Mase aparata s vodom na početku mjerenja, te nakon 24 sata i 48 sati dane su u tablici 4.5.1.

Tablica 4.5.1: Vrijednosti: m_0 – masa aparata s vodom na početku; m_2 – masa aparata s vodom nakon 24 sata; m_3 - masa aparata s vodom nakon 48 sati.

UZORAK	m_0 /g	m_2 /g	m_3 /g
PMMA	182,7084	182,3580	182,0264
CA	182,5687	181,3125	180,1033
CA5	184,8058	184,4827	184,1549
CA10	182,4701	182,2116	181,9577
CA20	184,2422	184,0245	183,7713

Propusnost vodene pare izračunata je prema izrazu 5, a rezultati su priloženi u tablici 4.5.2.

Tablica 4.5.2: Vrijednosti propusnosti vodene pare za uzorke čistog CA i PMMA te njihovih mješavina

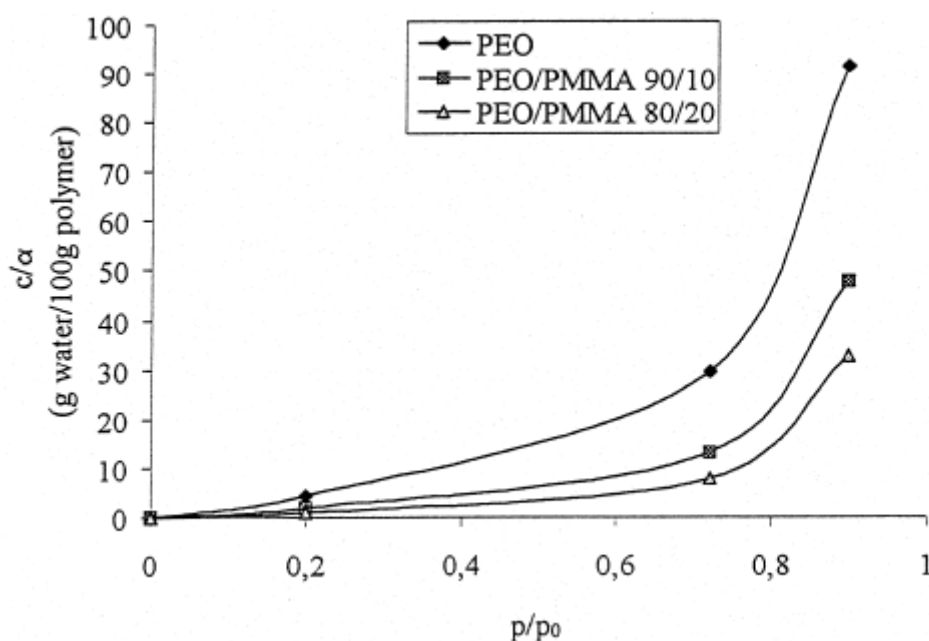
UZORAK	<i>Propusnost vodene pare (PVP)/ g</i>
PMMA	0,5162
CA	1,2921
CA5	0,4870
CA10	0,3855
CA20	0,3443

Prema dobivenim rezultatima uočava se jasna razlika između vrijednosti propusnosti vodene pare (PVP) dobivenih za čisti PMMA i čisti CA. PVP za PMMA iznosi 0,5162 g, dok za CA iznosi 1,2921 g. Rezultati upućuju na veću hidrofobnost PMMA, odnosno da PMMA ima izraženija barijerna svojstva u odnosu na CA naspram vodene pare.

Suprotno od očekivanog, CA nije povećao hidrofilnost PMMA. U mješavinama su zabilježene PVP vrijednosti od 0,3443 do 0,4870 g što ukazuje čak na blago povećanje hidrofobnosti u mješavinama. U objašnjenju tog fenomena mogu pomoći rezultati FTIR

spektroskopije gdje je utvrđeno kako se na vanjskoj površini dominantno nalazi PMMA (bez obzira na tri različite površine na kojima su priređivanje folije: staklo, PE i teflon).

Prema literaturnim podacima dobivenim prilikom ispitivanja barijernih svojstava polimernih folija pripremljenih od celuloznog acetata, celuloznog acetopropionata (CAPr) i celuloznog acetobutirata (CAB), PVP rasla je u smjeru $CAB < CAPr < CA$. Vrijednosti su iznosile između 0,269 g do 0,464 g s određenim standardnim odstupanjima. [25] Prednost folija od čistog CA jest što CA ne zadržava čestice prašine na površini pa su kao takve prikladne za pakiranje, ali ih ograničava velika propusnost vodene pare te se ne mogu koristiti kao ambalaža za tvari koje lako isparavaju. [26] S druge strane imamo PMMA čija je PVP znatno manja. Ta svojstva ispitivana su i u mješavinama polietilen oksid/PMMA (PEO/PMMA) gdje je potvrđena mala vrijednost PVP i hidrofbnost kod PMMA. Graf na slici 4.5.1 prikazuje koncentraciju vode u PEO, te mješavinama PEO/PMMA90/10 i PEO/PMMA80/20 u funkciji parcijalnog tlaka vodene pare [27]. Na grafu se vidi da se udio vode u mješavinama znatno smanjuje dodatkom PMMA i ovisan je o količini dodanog PMMA.

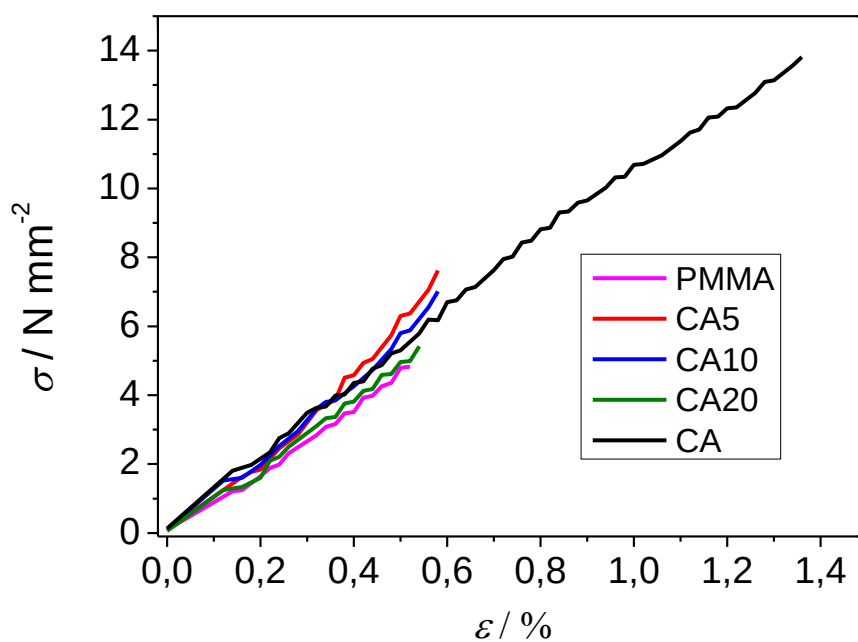


Slika 4.5.1 Koncentracija vode u PEO, te mješavinama PEO/PMMA90/10 i PEO/PMMA80/20 u funkciji parcijalnog tlaka vodene pare [27]

4.6. Univerzalna mehanička kidalica

Provedbom vlačnog testa karakterizirana su mehanička svojstva filmova čistih komponenata (CA, PMMA) te njihovih mješavina kako bi se uvidio utjecaj dodatka različitih udjela CA na ponašanje uzoraka pod djelovanjem sile. Rezultati vlačnog testa prikazani su na slici 4.6.1. Zbog krhkosti pripremljenih uzoraka za pojedine uzorke napravljeno je manje od 5 mjerenja. Iz krivulje naprezanje-istezanje vidljivo je da kod čistih komponenata dolazi do loma uzorka nakon elastične deformacije pri čemu prekidno istezanje i naprezanje za PMMA iznosi 0,52 % i 4,8 MPa. Prema literaturnim podacima naprezanje standardne ispitne epruvete (debljina epruvete 4 mm) PMMA iznosi 65 MPa, a istezanje iznosi 4,33 % [28] dok vrijednost naprezanja za tanki PMMA film debljine 1 μm iznosi oko 1,8 MPa te istezanje iznosi oko 4,4 %.[29] Usporedbom rezultata vlačnog testa pripremljenog PMMA filma s literaturnim podacima vidljivo je da je vrijednosti naprezanja nešto veća od vrijednosti naprezanja za film debljine 1 μm . Osim toga, naprezanje za pripremljeni tanki film PMMA manje je od naprezanja za standardnu ispitnu epruvetu. Može se pretpostaviti da je razlika u vrijednosti naprezanja navedenih uzoraka posljedica razlike u debljini uzoraka. Kod CA prekidno istezanje iznosi 1,36 %, a naprezanje iznosi 13,8 MPa. Čisti CA film pokazuje znatno bolja mehanička svojstva u odnosu na PMMA film s obzirom da je prekidno istezanje i naprezanje CA znatno veće. Kao i kod čistog PMMA, uzorci mješavina PMMA/CA lome se nakon elastične deformacije. Nadalje, sve pripremljene mješavine pokazuju nešto veće prekidno naprezanje u odnosu na čisti PMMA dok je vrijednost prekidnog istezanja mješavina bliska vrijednosti za čisti PMMA. Osim toga, povećanjem udjela CA u mješavini prekidno naprezanje mješavina (blago) se smanjuje u odnosu na čisti PMMA.

Iz podataka za istezanje i naprezanje izračunat je Youngov modul koji je prikazan u tablici 4.6.1.



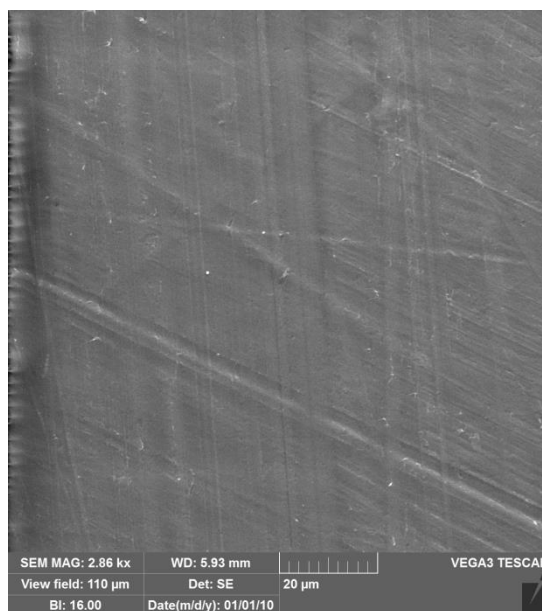
Slika 4.6.1 : Krivulja istežanje-naprežanje za PMMA i CA te polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20

Tablica 4.6.1: Rezultati testa mehaničkom kidalicom za čiste komponente PMMA i CA te polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20

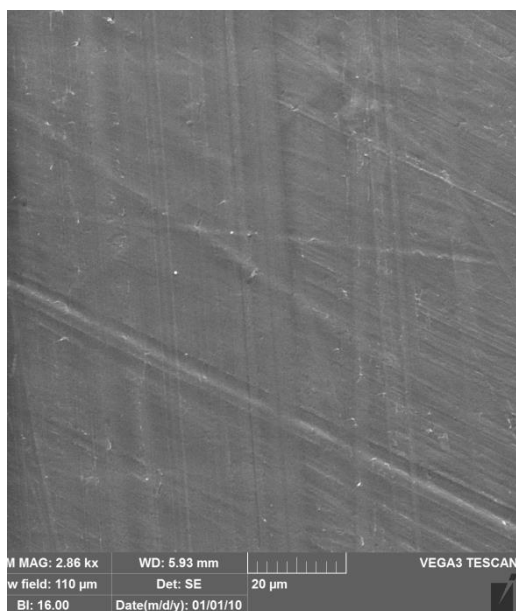
UZORAK	Čvrstoća materijala		Youngov modul
	σ, Nmm^{-2}	$\epsilon, \%$	E, Nmm^{-2}
PMMA	4,8	0,52	923,1
CA	13,8	1,36	1014,7
CA5	7,6	0,58	1310,3
CA10	7,0	0,58	1206,9
CA20	5,42	0,54	1003,7

4.7. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

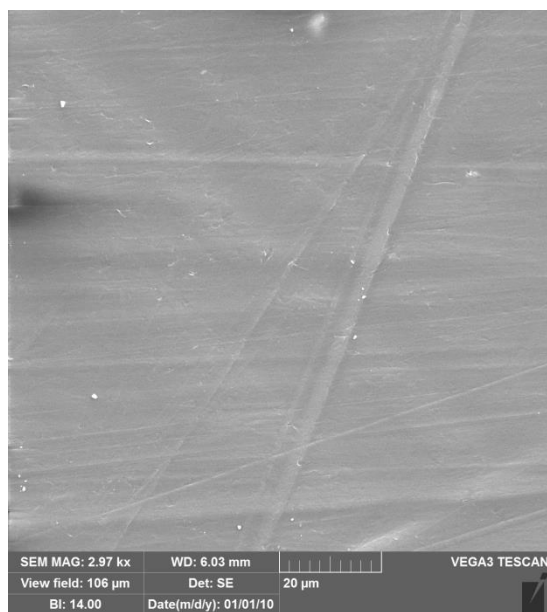
Morfologija ispitivanih uzoraka određena je skenirajućim elektronskim mikroskopom. Na slikama od 4.7.1. – 4.7.5. prikazani su mikrografi za čiste komponente PMMA i CA te za polimerne mješavine CA5, CA10 i CA20.



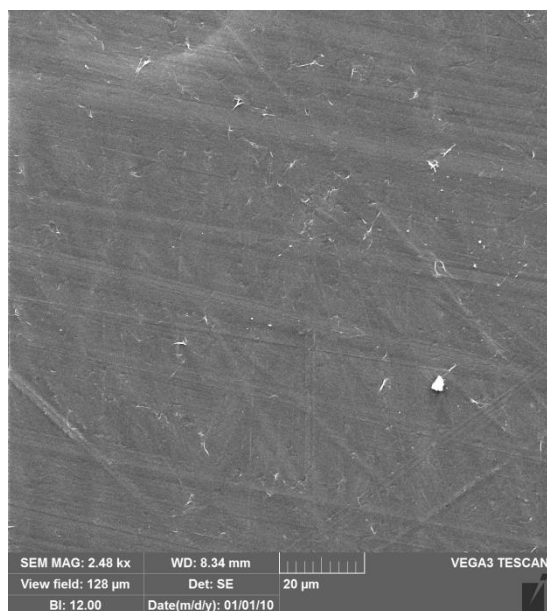
Slika: 4.7.1 SEM mikrograf za uzorak celuloznog acetata (CA)



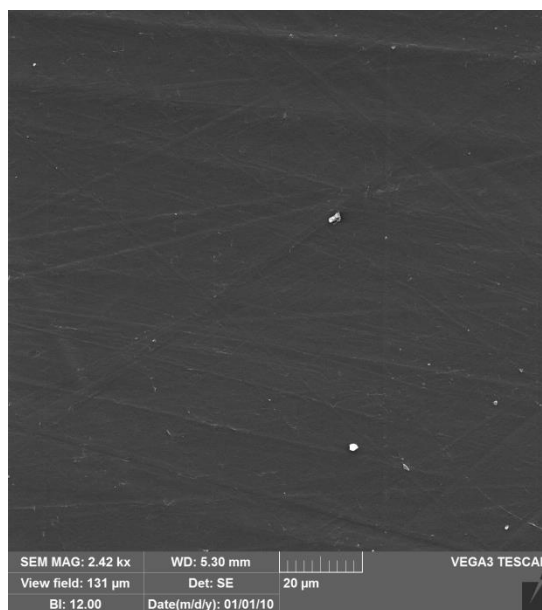
Slika 4.7.2. SEM mikrograf za uzorak poli (metil metakrilata) (PMMA)



Slika 4.7.3 SEM mikrograf za uzorak polimerne mješavine CA5



Slika 4.7.4. SEM mikrograf za uzorak polimerne mješavine CA10



Slika 4.7.5. SEM mikrograf za uzorak polimerne mješavine CA20

Rezultati SEM-a pokazali su da je površina uzoraka čistih komponenata PMMA i CA, te polimernih mješavina CA5, CA10 i CA20, glatka te da nema faznih odjeljivanja na površini. Ne uočava se značajna razlika u površinama sa dodatkom različitih udjela celuloznog acetata. Prisutne su nečistoće na filmovima u obliku čestica prašine i rupice nastale mehaničkim oštećenjima.

5. ZAKLJUČAK:

U ovom radu pripravljene su mješavine poli(metil-metakrilata) s masenim udjelima 5% (CA5) 10% (CA10) i 20% (CA20) celuloznog acetata. Izvučeni su tanki filmovi i karakterizirani FTIR spektroskopijom, toplinskim metodama, određen je kontaktni kut, barijerna i mehanička svojstva, te je ispitana morfologija uzoraka pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa.

- Termogravimetrijskom analizom čistih uzoraka PMMA i CA ustanovljena je bolja toplinska stabilnost CA u odnosu na PMMA. Mješavine CA5, CA10 i CA20 imaju lošija toplinska svojstva u odnosu na čiste komponente, te dodatak CA ne povećava toplinsku stabilnost mješavina.
- Infracrvenom spektroskopijom istražena je struktura uzoraka. U spektrima CA i PMMA zabilježena su karakteristične vrpce od kojih je karbonilna skupina prisutna kod oba uzorka oko 1738, odnosno 1722 cm^{-1} ; metilna skupina oko 1432 cm^{-1} , odnosno, 1486 cm^{-1} i oko 2990 cm^{-1} . Kod čistog CA 3497 cm^{-1} odgovara istezanjima OH skupine. Ta vrpca nije prisutna kod čistog PMMA. U spektrima mješavina CA5, CA10 i CA20 opaža se velika sličnost sa spektrom PMMA. Vjerojatno je to posljedica preferencijalnog smještanja molekula PMMA u vanjskom sloju priređenih folija. Priprema folija na različitim podlogama nije pokazala zamjetan utjecaj tih podloga na raspodjelu sastavnica smjese PMMA i CA.
- Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je u 5 koraka. Iz dobivenih krivulja prilikom drugog ciklusa grijanja uzoraka određeno je staklište i specifični toplinski kapacitet. Vrijednost staklišta za CA znatno je veća od staklišta čistog PMMA, dok se staklišta mješavina nalaze između vrijednosti za čiste komponente. Rezultati analize su pokazali da dodatak CA ne utječe znatno na promjenu staklišta kod polimernih mješavina.
- Ispitivanjem kontaktnog kuta čistih polimera i mješavina s testnim kapljevina – vodom i dijodometanom, dobiven je uvid u slobodne energije površine uzoraka kao i u hidrofobnost, odnosno hidrofilnost uzorka. PMMA pokazuje veću hidrofobnost naspram CA. Istovremeno, priređene smjese pokazuju različit utjecaj dodatka CA. S obzirom da su rezultati FTIR analize pokazali da se na površini folija priređenih iz mješavina preferencijalno smještaju molekule PMMA moguće je da su vrijednosti kontaktnih kutova posljedica hrapavosti folija. Vrijednosti slobodne površinske energije polimernih mješavina, nalaze se između vrijednosti čistih komponenata.

Negativni koeficijent razlijevanja ukazuje na nevlaženje površine uzoraka, tj na slabije interakcije između komponenata.

- Barijerna svojstva određena pomoću Herfeldove aparature pokazala su da, suprotno od očekivanog, CA nije povećao hidrofilnost PMMA. Objašnjenje daju rezultati FTIR spektroskopije, odnosno vanjski sloj folija sastavljen od PMMA.
- Rezultati vlačnog testa pokazali su da se uzorci mješavina PMMA/CA lome nakon elastične deformacije. S povećanjem udjela CA u mješavini prekidno naprezanje i istezanje neznatno se povećavaju u odnosu na vrijednost istezanja PMMA filma.
- Rezultati pretražnog elektronskog mikroskopa pokazali su da su površine uzoraka glatke, te da nema faznih odjeljivanja na površinama. Ne uočava se značajna razlika u površinama mješavina s dodatkom različitog udjela CA.

6. LITERATURA

1. Grupa autora: „Biomaterijali“, Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umjetnosti, 2010
2. Ingrid Lukić, Biopolimeri, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
3. http://www.sda-uk.org/materials/popups/plastics/what_are_biopolymers.htm , (22.04.2018)
4. Kunststoffe-ein Werkstoff macht Karriere, izdavač Glenz W., Otto Krätz, So fing es an, Carl Hanser Muenchen Wien 1985.
5. a) A. Payen, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1838, 7, 1052; A. Payen, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1838, 7, 1125;
b) K. Hess, Zellst. Pap. 1938, 18, 302 – 305
6. Dieter Klemm, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, Andreas Bohn; Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 3358 – 3393
7. H.N. Cheng, Michael K. Dowd, G.W. Selling, Atanu Biswas; Synthesis of cellulose acetate from cotton byproducts; Carbohydrate Polymers 80 (2010) 449–452
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose_acetate#/media/File:Cellulose_acetate_preparation.png (10.03.2018)
9. Steffen Fischer, Katrin Thummler, Bert Volkert, Kay Hettrich, Ingeborg Schmidt, Klaus Fischer; Properties and Applications of Cellulose Acetate; Macromol. Symp. 2008, 262, 89–96
10. Roberta R.M. de Freitas, André M. Senna, Vagner R. Botaro; Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate; Industrial Crops & Products 109 (2017) 452–458
11. Juergen Puls, Steven A. Wilson, Dirk Holter; Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review; J Polym Environ (2011) 19:152–165
12. Zvonimir Janović, Polimerizacije i polimeri, Zagreb, 1997.
13. https://www.google.hr/search?q=pmma&rlz=1C1GGRV_enHR751HR751&source=lms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi-r5f77ebaAhVoMJ0KHbglB2IQ_AUICigB&biw=1366&bih=662#imgsrc=XuD8lJgobeJWvM (10.03.2018)
14. Ljerka Kratofil Krehula, Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanja, 2014/2015.

15. <http://www.resinex.hr/proizvodi/altuglas.html> (15.06.2018)
16. S. Rauf, A. Ihsan, K. Akhtar, M.A. Ghauri, M. Rahman, M.A. Anwar, A.M. Khalid, Glucose oxidase immobilization on a novel celluloseacetate–polymethylmethacrylate membrane, *Journal of Biotechnology* 121 (2006) 351–360
17. V. Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, Studies on the compatibility and specific interaction in cellulose acetate hydrogen phthalate (CAP) and poly methyl methacrylate (PMMA) blend, *Polymer* 40 (1999) 7167–7171
18. Jelena Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, Interna skripta za vježbe FKIT, Zagreb, 2006
19. Jelena Macan, *Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom*, Disertacija, Zagreb, 2006
20. Sanja Lučić Blagojević, Mirela Leskovac, *Fenomeni površina i adhezija*, nastavni materijali, FKIT, 2015/2016
21. V. Tomašić, M. Rogošić, S. Kurajica, G. Matijašić, *Katalog opreme*, FKIT, Sveučilišna tiskara, Zagreb, 2007
22. 18. Sanja Lučić Blagojević, Mirela Leskovac, *Inženjerstvo površina*, Interna skripta, Zagreb
23. SEM-FKIT.pdf (25.07.2018)
24. Pradeep Das, C. N. Saikia, N. N. Dass; Thermal Behavior of Some Homogeneously Polymethyl Methacrylate (PMMA)- Grafted High L-Cellulose Products; 2004; 3471-3478
25. O. L. Sprockel. W. Prapaitrakualn, D P. Shivanand; Permeability of Cellulose Polymers: Water Vapour Transmission Rates; *J. Pharm. Pharmacol.* 1990,42: 152-157
26. Zlata Hrnjak Murgić, *predavanja Ambalažni polimerni materijali*, 2016/17, Zagreb
27. A. Elberaichi, A. Daro, C. David, Water vapour transport in polyethylene oxide/polymethyl methacrylate blends; *European Polymer Journal* 35 (1999) 1217-1228
28. A.Siot; R.Léger; C.Longuet; B.Otazaghine; A.S.Caro-Bretelle; N.Azéma; Dispersion control of raw and modified silica particles in PMMA. Impact on mechanical properties, from experiments to modelling; *Composites Part B: Engineering* **157** (2019) 163-172

29. Kotsilkova R., Todorova P., Ivanova E., Kaplas T., Svirko Y., Paddubskaya A., Kuzhird P., Mechanical properties investigation of bilayer graphene/poly(methyl methacrylate) thin films at macro, micro and nanoscale, Carbon 100 (2016) 355-366

