Priprava i karakterizacija polimetakrilatnih kompozita s celulozom

Vučetić, Matea

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:149:412228

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matea Vučetić

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMETAKRILATNIH KOMPOZITA S CELULOZOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ante Jukić

dr. sc. Fabio Faraguna

prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Zagreb, rujan 2018.

SAŽETAK

U ovom su radu provedena istraživanja utjecaja mikro celuloze kao punila u različitim masenim udjelima (1, 2,5 i 5 %) u polimernu maticu homopolimera poli(metil-metakrilata) i kopolimera poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil-metakrilata). Uzorci su sintetizirani radikalskom (ko)polimerizacijom u otapalu toluenu. Sintetizirani polimeri i pripadni kompoziti su osušeni i prešani, nakon čega su analizirani kromatografijom na propusnom gelu (GPC), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Temeljem rezultata analiza određen je utjecaj udjela punila na raspodjelu molekulskih masa i disperznost, toplinske prijelaze, toplinsku stabilnost te morfologiju sintetiziranih kompozita.

Ključne riječi: radikalska polimerizacija, metakrilati, kompoziti, mikro celuloza, GPC, DSC, TGA, SEM

SUMMARY

In this study the addition of micro cellulose as filler in different mass fractions (1, 2,5 and 5 %) in polymer matrix of homopolymer poly(methyl methacrylate) and copolymer poly(methyl methacrylate-*co*-(dimethylamino)ethyl methacrylate) was investigated. Samples were synthesized by radical (co)polymerization in toluene. Dry polymer samples were melt-pressed and analysed with gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM). As the result of the analyses, influence of mass fraction of filler on molar mass distribution, dispersity, glass transition temperature, thermal stability and morphology was determined.

Keywords: radical polymerization, methacrylates, composites, micro cellulose, GPC, DSC, TGA, SEM

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI DIO 3

2.1. POLIMERI 3
2.1.1. Radikalna polimerizacija 5
2.1.2. Poli(metil-metakrilat) 6
2.2. KOPOLIMERI 7
2.2.1. Radikalna kopolimerizacija 7
2.2.2. Poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil-metakrilat) 9
2.3. KOMPOZITI 10
2.3.1. Kompoziti s polimernom maticom 11
2.3.2. Celuloza kao punilo 12
2.4. SVOJSTVA POLIMERA 14
2.4.1. Molekulska masa polimera 14
2.4.2. Deformacijska stanja polimera i temperature prijelaza 16
2.4.3. Amorfni polimeri 18
2.4.4. Kemijska svojstva polimera; toplinska razgradnja 19

3. EKSPERIMENTALNI DIO 20

3.1. MATERIJALI 20
3.2. PRIPRAVA POLIMERNIH MATERIJALA 20
3.2.1. Postupak polimerizacije 21
3.2.2. Prešanje polimera 23
3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE 24
3.3.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC) 24
3.3.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC) 25
3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) 27
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) 29

4. REZULTATI I RASPRAVA 31

4.1. RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA POLIMERA I KOMPOZITA 31
4.2. TOPLINSKI FAZNI PRIJELAZI POLIMERA I KOMPOZITA 34
4.3. TOPLINSKA STABILNOST POLIMERA I KOMPOZITA 37
4.4. MORFOLOGIJA POLIMERA I KOMPOZITA 41

5. ZAKLJUČAK 44

6. POPIS SIMBOLA 46

7. LITERATURA 47

8. PRILOZI 49

9. ŽIVOTOPIS 52

1. UVOD

Današnje vrijeme je era naprednih materijala, uključujući polimerne kompozite i biorazgradive materijale. Usporedno sa rastom gospodarstva te napretkom u znanosti i tehnologiji prisutna je konstantna usmjerenost na održive tehnologije primjenom koncepata održivog razvoja i kružnog gospodarstva.

Emisije toksičnih plinova poput dioksina pri spaljivanju plastike na otvorenom, a samim tim i trovanje usjeva, kao i nerazgradivost plastike, kontinuirano utječu na porast onečišćenja okoliša. Sukladno tome, uzevši u obzir konstantno ugrožavanje uvjeta za život na Zemlji, istraživanja diljem svijeta fokusiraju se na ekološki prihvatljive materijale koji se mogu razgraditi ili bioakumulirati. Napredak u tom smjeru vodi do razvoja zelene kemije i zelenih tehnologija.

Sveprisutna celuloza zauzima oko polovine suhe tvari biljne biomase i oko polovine suhe tvari sekundarnih izvora otpada biomase. Celuloznim vlaknima se trenutno daje iznimna pozornost, najprije zbog svojstva obnovljivosti i mogućnosti spaljivanja na kraju životnog ciklusa materijala bez štetnih utjecaja po okoliš i zdravlje ljudi. Nadalje, količina ispuštenog CO_2 tijekom procesa spaljivanja je neznatna ako je usporedimo sa količinom CO_2 koju biljka iskoristi tijekom svog životnog vijeka.

Polisaharidi poput celuloze mogu se iskoristiti za mnoštvo različitih primjena; u biomedicini, tekstilnoj industriji ili automobilskoj industriji. Jedna od obećavajućih primjena je u korištenju celuloze za pripremu biokompozita. Najbitniji faktor pri utvrđivanju mehaničkih svojstava kompozitnog materijala su međusobne interakcije punilo – matica koje ovise o kemijskoj strukturi i polarnosti pojedinih vrsta. Zahvaljujući prisutnosti hidroksilnih skupina u celuloznim vlaknima njihova hidrofilnost je visoka, pa struktura kompozita s celulozom i međuvezne sile između punila i matice uvelike ovise o svojstvima materijala matice.[1] Stoga je pri razvoju kompozita sa dobrim mehaničkim, toplinskim i ekološki prihvatljivijim svojstvima potrebno uzeti u obzir mnoštvo faktora koji utječu na prikladnost takvih kompozita za upotrebu. Zadaća kemijskih inženjera u 21. stoljeću ostaje nepromijenjena: zadovoljavanje rastućih potreba čovječanstva za proizvodima i energijom, uz dodatnu brigu za očuvanje okoliša. U tome i kompozitni materijali imaju svoju ulogu.

U ovom radu sintetizirani su i analizirani homopolimer poli(metil-metakrilat) koji je zbog svoje amorfnosti, prozirnosti, stabilnosti i dobrih mehaničkih svojstava široko korišten kao

zamjena za staklo u optici, građevinarstvu, medicini, izradi namještaja i raznih predmeta, te njegov kopolimer s (dimetilamino)etil-metakrilatom.

Ispitan je utjecaj pojedinih masenih udjela celuloze kao punila u homopolimeru i kopolimeru kao maticama na prosjeke molekulskih masa, toplinske prijelaze, toplinsku stabilnost i morfologiju samog kompozita. Celuloza je dodana *in situ* tijekom procesa (ko)polimerizacije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERI

Oduvijek su doba u povijesti nazivana po materijalima koji su imali najveći utjecaj na razvoj društva; kameno, brončano i željezno doba. Najvažniji materijali modernog doba svakako su keramika, čelik i plastika, a napredak tehnologije izravno je povezan s razvojem novih materijala[2], posebice *polimera* i njihovih *kompozita*. Polimeri su kemijski spojevi, *makromolekule* sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica, *mera*. Kao takvi, nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, *monomera*, kovalentnim kemijskim vezama. Makromolekule ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj mera, već taj broj mora biti dovoljno velik da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.

Polimeri prema porijeklu mogu biti *prirodni* i *sintetski*. Mnogobrojni predstavnici polimera nalaze se u prirodi, primjerice celuloza, lignin, škrob, bjelančevine ili kaučuk, dok se danas proizvodi na stotine sintetskih polimera (*poliplasta*). To su tvorevine čija se široka primjena razvija od šezdesetih godina dvadesetog stoljeća. Sintetska vlakna i pomoćni polimerni materijali (koji se obično upotrebljavaju u obliku otopina ili disperzija u proizvodnji ljepila, lakova i premaza) također su poliplasti, ali su posebnim načinom prerade postignuta karakteristična primjenska svojstva kojima se taj materijal razlikuje od ostalih poliplasta.[3]

Prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije, polimeri se dijele na *adicijske* (lančane) i *kondenzacijske* (stupnjevite). Adicijskom ili lančanom polimerizacijom uz „otvaranje“ dvostrukih veza nastaju adicijski (lančani) polimeri. Kondenzacijskom ili stupnjevitom polimerizacijom, odnosno reakcijom funkcionalnih skupina monomera nastaju kondenzacijski (stupnjeviti) polimeri.

Po općem izgledu makromolekule mogu biti linearne, granate i umrežene. Ponavljane jedinice *linearnih* makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima dvije krajnje skupine (Slika 1.). Zbog velikog broja ponavljanih jedinica, krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.



Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula

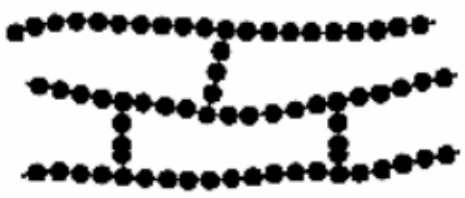
U *granatim* makromolekulama za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su obično manjeg stupnja polimerizacije (Slika 2.).



Slika 2. Shematski prikaz granatih makromolekula

Raspored i veličina bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule. Ta sličnost se gubi s velikom duljinom bočnih lanaca i pojavom ispreplitanja bočnih lanaca. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću sređenost strukture, molekule su gušće „pakovane“, što rezultira većom gustoćom. Modeli granjanja mogu biti različiti, pa tako postoje model češlja, model zvijezde i dendridi.

Bočni lanci u *umreženim* makromolekulama međusobno su povezani kovalentnim vezama. Nema osnovnog lanca, već su sve ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu (Slika 3.). Ovakvi trodimenzijski polimeri imaju bitno različita svojstva u odnosu na linearne polimere izgrađene od istih ponavljanih jedinica, netopljivi su i termostabilni.[3]



Slika 3. Shematski prikaz umrežene makromolekule

Polimeri koji imaju dvostruke veze u lancu ili glomazne bočne skupine su nefleksibilni jer se njihovi segmenti molekula ne mogu rotirati oko dvostruke veze, a bočne skupine izazivaju steričke (prostorne) smetnje. Smanjena pokretljivost molekula za posljedicu ima veću krutost polimernog materijala, ali i veću viskoznost polimerne taline, što znači da bolje ponašanje materijala pri uporabi znači i njegovu težu preradbu.

2.1.1. Radikalna polimerizacija

Radikalne polimerizacije imaju određenih prednosti u odnosu na druge reakcije polimerizacije: kinetika procesa je dobro definirana i temelji se na klasičnim pretpostavkama kinetike lančanih reakcija, a proces polimerizacije se lako provodi i u vodenom mediju, jer slobodni radikali, ukoliko je riječ o emulzijskoj polimerizaciji, ne reagiraju s molekulama vode. Na toj osnovi, osim procesa polimerizacije u masi i otopini, provode se važni tehnološki procesi polimerizacije u suspenziji i emulziji. Pritom je monomer dispergiran u vodenoj fazi, što omogućuje održavanje izotermnih uvjeta procesa, a nastali polimeri lako se odvajaju i obrađuju.[4]

Prvi stupanj u reakciji polimerizacije je početak ili *inicijacija*. Pod uvjetima procesa polimerizacije, homolitičkom razgradnjom *inicijatora*, nastaje početni, *primarni*, radikal koji potom reagira s monomernom jedinicom.

$$\mathrm{I} \xrightarrow{k_d} 2\mathrm{R}\cdot$$

$$\mathrm{R}\cdot + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_i} \cdot\mathrm{RM}_1$$

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

Inicijatori su kemijski spojevi relativno male energije disocijacije i karakterističnih kemijskih veza koji se pod uvjetima procesa polimerizacije toplinski, homolitički, razlažu uz stvaranje slobodnih radikala. Osim toplinom, razgradnja može biti izazvana i energijom zračenja, kemijskim reakcijama i sl. Važnije vrste inicijatora su peroksidi, hidroperoksidi, peresteri ili alifatski azospojevi.[4]

U idućem stupnju polimerizacije, reakciji rasta, dolazi do *propagacije* lančane reakcije, inicijacijom nastali radikal dalje reagira vežući na sebe mnogo molekula monomera velikom

brzinom, s obzirom da ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona.

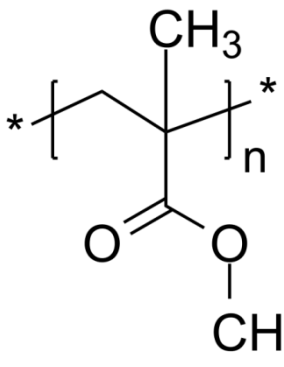
$$\cdot R_n + M \xrightarrow{k_p} \cdot R_{n+1}$$

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

Procesima radikalnih polimerizacija danas se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera i oko 75 % *plastomera* (poliplasta koji grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje).[4]

2.1.2. Poli(metil-metakrilat)

Metilne i esterske skupine u ponavljanim jedinicama poli(metil-metakrilata) (PMMA) (Slika 4.) sprječavaju njihovo pravilno slaganje, stoga je PMMA amorfan polimer velike prozirnosti.[4]



Slika 4. Struktura poli(metil-metakrilata)[5]

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, a polarnost esterskih skupina ujedno povećava međumolekulske sile, uzrokujući visoku čvrstoću i površinsku tvrdoću. Također, rotacija polarne esterske skupine ograničena je zbog interakcije s drugim skupinama, što čini PMMA viskoelastičnim tek grijanjem iznad 100 °C, kada je moguća rotacija oko C-C veze.[3] Ovaj polimer je dobre preradljivosti i postojanosti oblika, a lošija svojstva su mu krtost, niska temperatura uporabe (od 60 do 90 °C) te zapaljivost.[4]

2.2. KOPOLIMERI

S obzirom na tip ponavljanih jedinica, polimeri mogu biti *homopolimeri*, odnosno polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica i *kopolimeri*, s dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica. Svojstva kopolimera ovise o kemijskoj prirodi i udjelu pojedinih monomera, ali i o njihovom rasporedu uzduž lanca makromolekula.[3] S obzirom na raspored ponavljajućih jedinica razlikuju se: statistički, alternirajući, bločni i cijepljeni kopolimeri, shematski prikazani na Slici 5.



Slika 5. Vrste polimera s obzirom na raspored ponavljajućih jedinica

Statistički kopolimer je najzastupljenija vrsta polimera, a ponavljajuće jedinice pojavljuju se slučajnim redoslijedom. Osim dva monomera, u reakciji mogu sudjelovati i tri (terpolimeri), a rijetko i četiri.[4]

Alternirajući kopolimeri sadrže naizmjenično ponavljane jedinice u pravilnom redoslijedu.[3]

Bločni kopolimeri sadrže lančasti niz u kojem se naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica.[3]

Cijepljeni kopolimeri su granate makromolekule. Ovom tipu polimera se na dugački glavni lanac jednog tipa ponavljanih jedinica kemijski vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica.[3]

2.2.1. Radikalna kopolimerizacija

Reakcija polimerizacije kojom nastaju kopolimeri naziva se *kopolimerizacija*, a podrazumijeva istovremenu polimerizaciju dvaju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj

smjesi. Takav proces je vrlo važan s tehnološkog gledišta, jer omogućava znanstvenicima i inženjerima koji se njima bave da naprave polimerni proizvod po mjeri, sa točno određenim svojstvima. Broj mogućih kombinacija monomera gotovo je neograničen, a u tehničkoj primjeni koristi se samo pedesetak vrsta monomera kojima se proizvode odgovarajući homopolimeri i kopolimeri.

Mehanizam reakcije kopolimerizacije i brzine reakcija polimerizacije dvaju ili više monomera najčešće su potpuno različiti od radikalnih homopolimerizacija. Različiti monomeri imaju različite afinitete za podlijeganje reakciji kopolimerizacije, odnosno različite reaktivnosti, stoga se trenutačan sastav kopolimera mijenja s konverzijom. Reaktivnost polimernih radikala određena je njihovom zadnjom ponavljanom jedinicom, a reaktivniji monomer se za vrijeme kopolimerizacije troši brže, odnosno brže ugrađuje u polimerne molekule, dok manje reaktivan zaostaje u smjesi monomera.[4]

Kao i kod uobičajenih reakcija polimerizacije, brzina inicijacije je kontrolirana brzinom dekompozicije inicijatora i zato je neovisna o sastavu smjese monomera, a nastali slobodni radikal „napada“ oba monomera:

$$\cdot\mathrm{R} + \mathrm{M}_1 \rightarrow \cdot\mathrm{RM}_1$$

$$\cdot\mathrm{R} + \mathrm{M}_2 \rightarrow \cdot\mathrm{RM}_2$$

Za dva monomera postoje četiri reakcije propagacije dane sljedećim jednadžbama:

$$\cdot\mathrm{RM}_1 + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_{11}} \cdot\mathrm{PM}_1\mathrm{M}_1$$

$$\cdot\mathrm{RM}_1 + \mathrm{M}_2 \xrightarrow{k_{12}} \cdot\mathrm{PM}_1\mathrm{M}_2$$

$$\cdot\mathrm{RM}_2 + \mathrm{M}_2 \xrightarrow{k_{22}} \cdot\mathrm{PM}_2\mathrm{M}_2$$

$$\cdot\mathrm{RM}_2 + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_{21}} \cdot\mathrm{PM}_2\mathrm{M}_1$$

Omjer konstanti brzina reakcije homopolimerizacije (k_{11} ili k_{22}) i kopolimerizacije (k_{12} ili k_{21}) karakteristična je veličina reakcija kopolimerizacije i naziva se *omjer kopolimerizacijske reaktivnosti* (r):

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

S obzirom na vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti pojedinačnih monomera, reakcije kopolimerizacije mogu se sortirati u određene skupine. *Idealne kopolimerizacije* su one čije su vrijednosti r_1 i r_2 dvaju monomera međusobno jednake i iznose 1, a nastaje statistički kopolimer sa jednakim sastavom kao i smjesa monomera.[4]

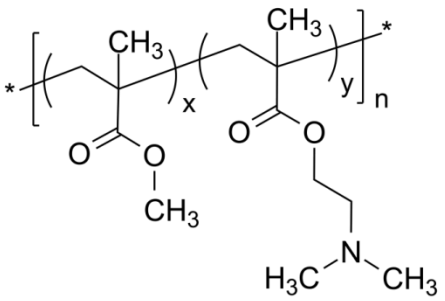
Iduća vrsta je *neidealna azeotropna kopolimerizacija,* u kojoj su r_1 i r_2 manji od 1, a sklona je stvaranju alternirajućih kopolimera i pri određenom sastavu se javlja azeotropna točka zbog koje se reakcija može provoditi do potpune konverzije uz nastajanje jednoznačnog sastava kopolimera.

Kada su omjeri $r_1>>1$ i $r_2<<1$ odvija se *simetrična kopolimerizacija*, u čijem slučaju sastav kopolimera sadrži pretežito više ponavljajućih jedinica M_1 u početnim konverzijama, zbog čega se prvi monomer više troši te pri visokim koncentracijama u smjesi monomera ostaje samo monomer M_2 koji tada stvara homopolimer.

Postoji i *alternirajuća kopolimerizacija* kod koje su vrijednosti r_1 i r_2 obje jednake nuli, a prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo sa monomerom druge vrste, pa nastaje alternirajući kopolimer ekvimolarnog sastava.[4]

2.2.2. Poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil-metakrilat)

Poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil metakrilat) je statistički kopolimer. Sadrži tercijarne amino skupine (Slika 6.), a pokazuje pH osjetljivost i amfifilnost. Ovaj polimer može se sam sastaviti u micele sa hidrofobnom jezgrom (MMA) i hidrofilnom (DMAEM) vanjskom ljuskom. Istraživanja su pokazala da micele ovog polimera imaju veliki potencijal kao sustavi za transport lijekova.[6]

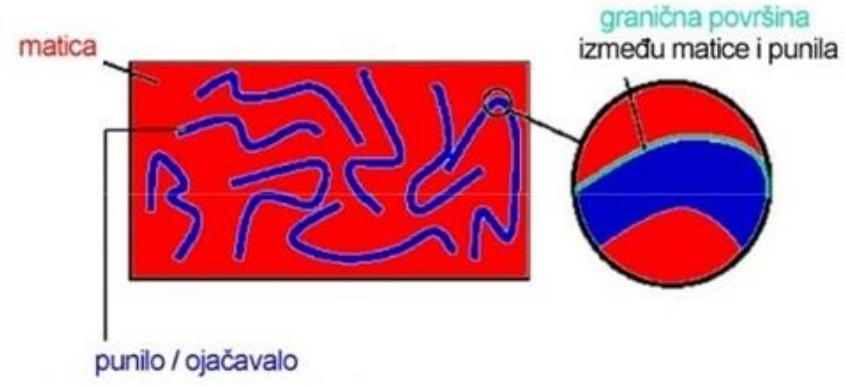


Slika 6. Struktura poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil-metakrilata)[7]

2.3. KOMPOZITI

Kompoziti ili *kompozitni materijali*, kako im samo ime kaže (lat. *compositus* – sastavljen) su proizvedeni umjetnim spajanjem dvaju ili više „jednostavnih“ materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih. U nastojanju da iz dostupnih materijala izvuku što više, ljudi su ih još od davnina kombinirali kako bi dobili novi materijal koji bi sjedinio poželjna svojstva svojih sastavnica ili ih pak nadilazio svojim novim svojstvima. Tako su mezopotamski graditelji glinu za suncem sušene opeke miješali sa slamom, koja je prvo poznato ojačavalo za kompozite. Čamci pleteni od trstike premazivani su katranom radi vodonepropusnosti, a stoljećima kasnije tkanina je impregnirana lanenim ulje za kabanice i jedrilje, poznatije pod nazivom voštano platno. S vremenom se raspon kompozitnih materijala proširio i danas obuhvaća materijale svih vrsta, koji svoju primjenu nalaze od kućanskih potrepština, preko osobne elektronike, vozila i sportske opreme do vrhunske vojne, zračne i svemirske tehnike. [8]

Kompoziti se sastoje od dvije ili više *faza*, jedne *kontinuirane* i jedne ili više *diskontinuiranih*. Faza je homogeni dio sustava koji ima ujednačena fizikalna i kemijska svojstva, a ako u sustavu postoji više od jedne faze, svaka od njih ima različita svojstva. Na granici koja odvaja dvije faze dolazi do diskontinuirane i nagle promjene fizikalnih i kemijskih svojstava. Faza je kontinuirana ako se kroz sve njezine dijelove može proći bez prelaženja u drugu fazu, a diskontinuirana ako su neki njezini dijelovi u potpunosti odvojeni od ostatka faze drugom fazom. Stoga kontinuirana faza kompozita, *matica*, obuhvaća diskontinuiranu fazu *punilo* (Slika 7.). Da bi materijal bio kompozitni, granica između kontinuirane i diskontinuirane faze mora biti jasno izražena i vidljiva makroskopski ili mikroskopski. [8]



Slika 7. Shematski prikaz kompozita

Osim matice i punila, za kompozit je važna i granična površina između tih dviju faza. Mehnička svojstva kompozita odraz su međudjelovanja faza od kojih se sastoji, a sva međudjelovanja događaju se na *graničnoj površini*. Fizikalna i mehanička svojstva granične površine su jedinstvena i razlikuju se od svojstava matice i punila, a drži se da je beskonačno tanka, odnosno debljina i volumen su joj približno nula, iako je njeno značenje bitno jer omogućava prijenos naprezanja između dvije faze.

Bez obzira na svoju strukturu i sastav, kompoziti se proizvode da bi se poboljšala ili uskladila postojeća svojstva materijala, te postigla nova svojstva kakva pojedina sastavnica ne posjeduje. Tako se dodavanjem punila može povećati žilavost, čvrstoća ili otpornost na habanje materijala matice ili pak smanjiti njezina propusnost za plinove ili kapljevine. Promjenom udjela punila može se kontinuirano mijenjati određeno svojstvo kompozita, a promjenom dimenzija faza mogu se postići potpuno nova svojstva, pa se npr. iz krtih materijala mogu dobiti žilavi kompoziti posljedično smanjenju veličine faznih područja. Ponekad je glavna uloga punila jednostavno sniziti konačnu cijenu materijala. Tako se vrlo jeftino punilo dodaje razmjerno skupoj matici u što većem udjelu dok se njezina uporabna svojstva zadržavaju u granicama prihvatljivosti. [8]

2.3.1. Kompoziti s polimernom maticom

Kompoziti se najčešće dijele prema materijalu matice, stoga postoje polimerni, metalni i keramički kompoziti. Donedavno su polimerne matice bile isključivo *duromerne*, tj. očvrsnute smole, ali od polovice 1980-ih sve više se razvijaju i primjenjuju kompoziti s plastomernim maticama.

Plastomerni polimeri razmjerno se odnedavno rabe kao matice kompozitnih materijala. Prepreka ranijoj primjeni bila je velika viskoznost polimernih talina, zbog čega se takve kompozite nije moglo proizvoditi na postojećoj opremi za kompozite s duromernom maticom. Kako nije poželjno mijenjati cijelu proizvodnu liniju zbog promjene materijala s kojim se radi, problem se rješava predgrijavanjima ili primjenom viših temperatura i tlakova, što onda poskupljuje proizvodnju. Usprkos tim zaprekama, sve češće se odabiru upravo plastomerne matice, ponajprije jer omogućavaju postizanje željenih primjenskih svojstava. Prednosti plastomera u usporedbi s duromerima su njihova veća žilavost ili duktilnost (razvlačivost), kao i mogućnost ponovnog oblikovanja i oporabe te kraće vrijeme preradbe.

Ponovno oblikovanje i oporaba kompozita s plastomernom maticom složenije je nego za čiste plastomere. Kod ponovnog oblikovanja treba voditi računa o zadržavanju homogene razdiobe punila, a kod oporabe punilo često treba odvojiti od matice. Iako je upravo oporabljivost, a samim time i manji utjecaj na okoliš, jedan od bitnih razloga širenja primjene plastomernih kompozita, njihova preradba troši više energije (zbog visokih temperatura i tlakova). [8]

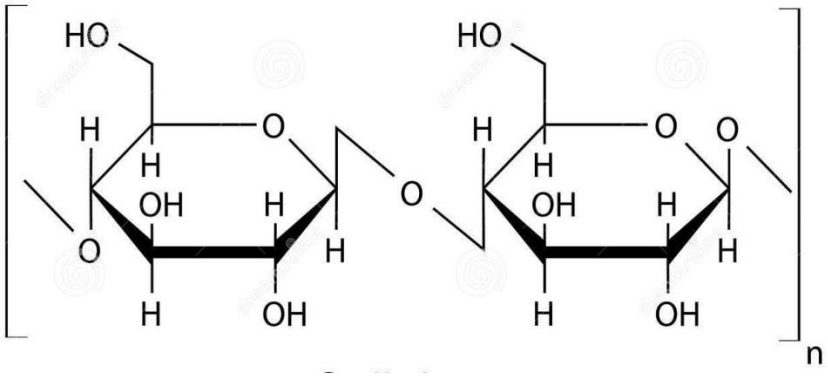
2.3.2. Celuloza kao punilo

Punila se dodaju polimernoj matici da bi se povećala njezina gustoća, modul elastičnosti, pritisna i savojna čvrstoća kompozita. Iako punila nisu aktivna ojačavala, ipak mogu pridonijeti poboljšanju mehaničkih svojstava zbog smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca koji su u dodiru s punilom. Punila također mogu povećati tvrdoću i toplinsku stabilnost materijala, smanjiti toplinsku ekspanziju i puzanje materijala samim smanjenjem udjela polimera u materijalu, promijeniti toplinsku i električnu vodljivost matice ili poboljšati površinska svojstva kao što su hrapavost, klizavost ili opip. Punila mogu djelovati i kao antioksidansi, lubrikanti, pigmenti, toplinski, foto- i bio- katalizatori, usporivala gorenja i antistatici, a kompoziti ojačani biljnim vlaknima mogu se u potpunosti oporabiti spaljivanjem.[8] Dodatci moraju biti vrlo djelotvorni u poboljšavanju željenih svojstava, ne smiju hlapiti ili difundirati prema površini i stvarati agregate ili kristalne nakupine.

U novije se vrijeme razvoj umjetnih kompozitnih materijala inspirira prirodnim rješenjima. Takav je pristup poznatiji pod nazivom *biomimetika*, a može se definirati kao sakupljanje dobrih konstrukcijskih rješenja iz prirode. Priroda je stvorila materijale i konstrukcije zapanjujuće funkcionalnosti, heterogenosti i stabilnosti čiji su temeljni principi konstruiranja često vrlo jednostavni, a funkcionalnost rješenja određena je načinom na koji su posloženi strukturni elementi i materijali.[9] Posljedično niskoj cijeni i rastućoj primjeni standardnih i tehnoloških polimera, uporaba prirodnih vlakana pri razvoju kompozita postaje neophodna. Tehnološka primjena takvih kompozita najčešća je u automobilskoj i ambalažnoj industriji.[10]

Još je 1838. godine Anselme Payen predložio da se supstanca koja se pojavljuje u staničnoj stijenci velikog broja biljaka nazove *celuloza.* Celuloza je linearna makromolekula, a svaka druga ponavljajuća jedinica je zarotirana za 180° oko glavne osi lanca u odnosu na prethodnu jedinicu. Ovaj polisaharid sadrži do tisuće β-1,4 povezanih jedinica D-glukoze (Slika 8.). Zbog prisutnost hidroksilnih skupina formira se mnoštvo vodikovih veza između atoma vodika i kisika, intra- i inter- molekularno. Zato su celulozni lanci čvrsto povezani i stvaraju

mikrovlakna velike vlačne čvrstoće.[11] Molekulska struktura celuloze je odgovorna za njenu supramolekularnu strukturu i većinu fizikalnih i kemijskih svojstava.



Slika 8. Struktura celuloze

Celuloza je teško topljiva, odnosno netopljiva u vrućoj vodi, a otapa se u vodenim otopinama anorganskih kiselina, budući da su to otapala koja mogu razoriti postojeće jake vodikove veze. Ima dobra mehanička svojstva, stoga je dovoljno jaka da se iz nje izrađuju vlakna za odjeću, kao i konopci te papir. Različitim se postupcima izdvaja iz biljaka, koje se za tu svrhu uzgajaju na plantažama. Celulozna vlakna se tako mogu dobiti iz sjemenke pamuka, omotača stabljike lana, konoplje, jute i drva (bukva, smreka i dr.). Da se dobije čista celuloza, potrebno je provesti niz mehaničkih, fizikalnih i kemijskih procesa obrade. Zbog većeg broja lako reaktivnih mjesta na celuloznom lancu (hidroksilnih skupina), celulozu je moguće modificirati, pri čemu se dobiju novi materijali znatno izmijenjenih svojstava s potpuno novim područjem primjene. Celuloza ima veliko značenje u povijesti polimera budući da se koristila za dobivanje prvih sintetskih polimera, kao što su celulozni nitrat, celulozni acetat i rayon. Celulozni derivati široku su primjenu pronašli kao veziva u industriji boja i lakova.[2]

Miješanje biopolimera u polimernu maticu prepoznato je kao način za smanjivanje plastičnog otpada. Međutim, takvo miješanje može dovesti do separacije faza uslijed nekompatibilnosti između hidrofilnog biopolimera i najčešće hidrofobnog polimera te posljedične redukcije mehaničkih svojstava. Celuloza je uzeta u obzir kao obećavajući materijal za takvu primjenu s obzirom na svoju dostupnost i nisku cijenu, a velika je prednost njena mogućnost uporabe u različitom rasponu oblika.[1] Prednosti i mane industrijske primjene celuloznih materijala navedene su u Tablici 1.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci korištenja celuloznih materijala[11]

PREDNOSTI	NEDOSTACI
Biorazgradivost	Polarnost i hidrofilnost
CO_2 neutralnost	Temperaturna ograničenja
Dostupnost	Mogućnost higroskopnosti
Niska cijena	
Velika specifična snaga i modul elastičnosti	
Mala gustoća	
Relativno reaktivna površina	

2.4. SVOJSTVA POLIMERA

Polimeri su viskoelastična tijela, a ovisno o vanjskim uvjetima, temperaturi i naprezanju mogu se ponašati kao elastična tijela ili viskozne kapljevine. Viskoelastičnost je tipična za većinu polimernih materijala, izuzev polimera koji pokazuju samo viskoelastičnu deformaciju ili samo viskozno tečenje. Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: prosječna molekulska masa, raspodjela molekulskih masa, stupanj reda kod amorfnih polimera i stupanj kristalnosti. Mehanička svojstva polimera koji sadrži dodatke, odnosno kompozita, ovisit će o vrsti punila, kompatibilnosti punila s polimerom, veličini čestica punila, raspodjeli tih čestica i dr.[3]

2.4.1. Molekulska masa polimera

Svojstva polimera uvelike ovise o molekulskoj masi i njezinoj razdiobi, stoga je ona ključno svojstvo koje govori o mogućnostima proizvodnje, prerade i primjene polimera. Zbog svoje su duljine veći polimerni lanci jače međusobno isprepleteni. Veća isprepletenost ograničava pokretljivost polimernih molekula, što za posljedicu ima veću krutost polimera u čvrstom stanju i veću viskoznost taline. S porastom duljine makromolekuskog lanca rastu i međumolekuske sile koje su posljedica brojnih sekundarnih veza između susjednih lanaca. Zbog tih međumolekulskih sila plastomeri se u čvrstom stanju ponašaju kao da su umreženi i imaju dobra mehanička svojstva, ali se ne mogu prerađivati. Naime, sekundarne veze su u pravilu za red veličine slabije od kovalentnih veza u lancu i lakše se kidaju.[12] Tako zagrijavanjem veze popuštaju i plastomeri se tale, a hlađenjem se veze ponovno uspostavljaju i talina se skrućuje.[8]

Velika većina sintetičkih polimera se ne sastoji od molekula određene mase; oni su neuniformni, *disperzni*, stoga govorimo o *prosjecima* molekulske mase polimera. U uzorku disperznog polimera mogu se pronaći molekule različitih veličina i u različitim udjelima, a njihove relativne molekulske mase mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko miljuna. Iako se uzorku definira prosjek molekulske mase, raspodjela molekulskih masa nije idealno simetrična, pa je moguće da dva uzorka različitih polimera s istim prosjecima molekulskih masa imaju u potpunosti različita svojstva. Zato, da bi se u potpunosti okarakterizirao određeni polimer potrebno je poznavati njegove prosjeke molekulskih masa kao i točnu raspodjelu molekulskih masa.[13] Molekulska masa kopolimera ovisi i o ukupnoj brzini reakcije polimerizacije i veličini prijenosa lančane rekacije na prisutne monomere, inicijator i otapalo.[3]

Najčešće korišteni prosjeci relativnih molekulskih masa su:

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

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

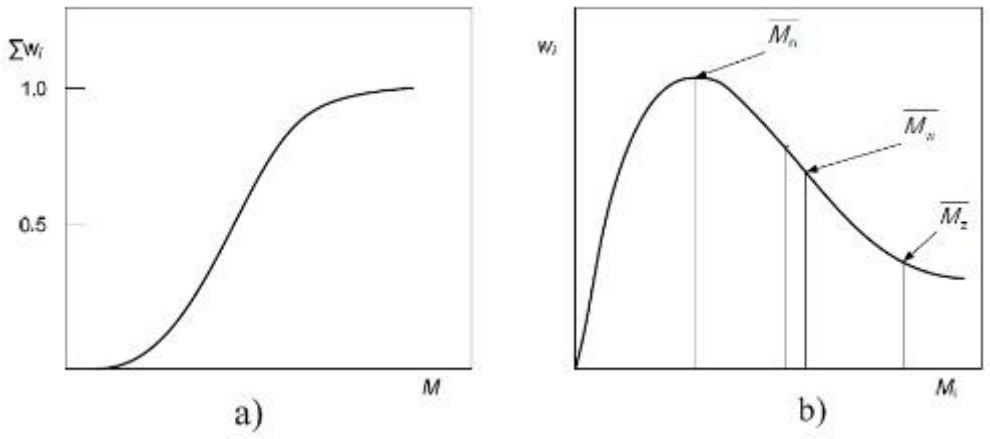
Maseni prosjek, $\overline{M_w}$, najčešće se određuje metodom mjerenja intenziteta rasipanja svjetlosti polimernih otopina. Intenzitet rasipanja svjetlosti proporcionalan je volumenu, odnosno masi molekule, što znači da veće molekule jače rasipaju svjetlost. Zbog toga će veće molekule više utjecati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

$$\overline{M_w} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

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

$$\overline{M_z} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

Raspodjela molekulskih masa se najčešće prikazuje grafički, u integralnom i diferencijalnom obliku. Integralnom krivuljom se prikazuje udio molekula manjih od definirane molekulske mase i karakterističnog je oblika S-krivulje, a diferencijalna krivulja prikazuje udio molekula odgovarajuće molekulske mase (Slika 9.). Krivulje raspodjele molekulskih masa polimera su u pravilu unimodalne, asimetrične, strmije u području manjih molekulskih masa i s „repom“ u području većih molekulskih masa.



Slika 11. Raspodjela molekulskih masa polimera: a) Integralna krivulja, b) Diferencijalna krivulja[14]

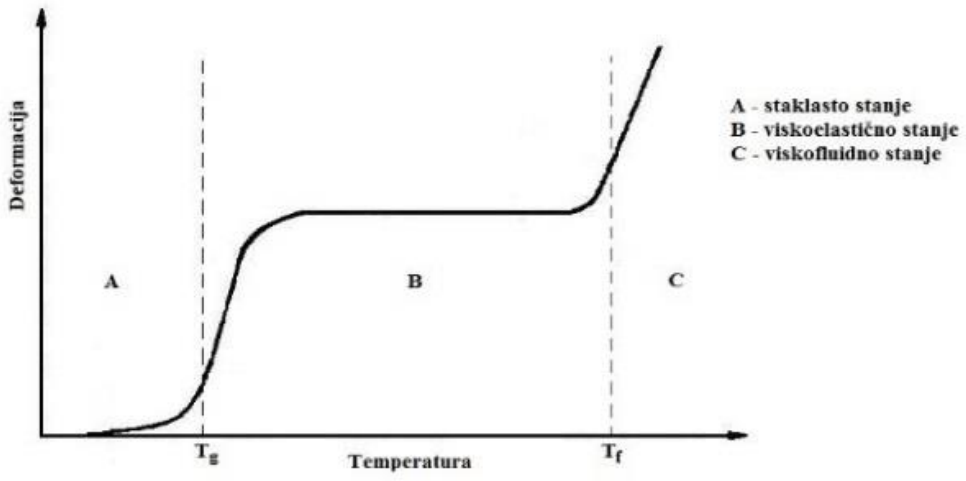
Mjera širine relativne raspodjele se naziva *disperznost,* a definirana je kao omjer masenog i brojčanog prosjeka raspodjele:

$$Đ = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$$

2.4.2. Deformacijska stanja polimera i temperature prijelaza

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva. Zbog veličine makromolekula, količina topline potrebna za održavanje sustava u plinovitom stanju je tako velika da prije dolazi do kidanja kemijskih veza i kemijske razgradnje nego do prijelaza u plinovito stanje. Da bi se ostvarilo tekuće stanje, molekule moraju biti pokretljive. Ukoliko su one vezane kemijskim ili jakim fizičkim vezama to je moguće postići tek kidanjem tih veza. Prema tome, moguća su dva fazna stanja polimera: čvrsto i tekuće. Međutim, polimere nije moguće u potpunosti opisati tim stanjima. Polimeri u čvrstom stanju mogu biti *kristalni* i *amorfni,* a isto tako i u tekućem gdje su vrlo viskozni. Fizička stanja polimera posljedica su gibljivosti

kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi, moguća su tri fizička stanja polimera: *staklasto* ili *kristalno, viskoelastično* ili *gumasto* i *viskofluidno* ili tekuće. Ta se fizička ili deformacijska stanja polimera mogu prikazati termomehaničkom krivuljom koja predstavlja odziv materijala na djelovanje temperature (Slika 12.).[3]



Slika 12. Termomehanička krivulja polimera

Pri dovoljno niskim temperaturama amorfni polimer je u staklastom stanju; makromolekule su „zamrznute“ i one ili njihovi segmenti se ne mogu gibati. Zagrijavanjem raste energija makromolekula, segmenti se počinju koordinirano gibati i polimeri prelaze iz staklastoga u viskoelastično ili gumasto stanje. Temperatura pri kojoj dolazi do tog prijelaza naziva se *staklište* ili temperatura staklastog prijelaza, a označava se kao T_g.[8]

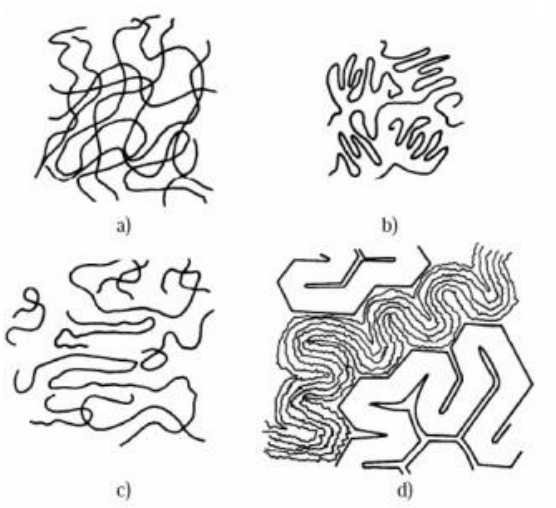
Polimer je u viskoelastičnom stanju podatan, pa ga se može i obrađivati. Polimerni lanac postaje fleksibilan, što rezultira promjenom konformacije makromolekule. Daljnjim zagrijavanjem pri određenoj temperaturi dolazi do gibanja čitavih molekula i prijelaza iz viskoelastičnoga u viskofluidno stanje. Kristalasti polimeri uza staklište imaju i *talište* (T_m), a omjer intenziteta promjena pri jednoj i drugoj temperaturi je pokazatelj omjera amorfne (staklište) i kristalne (talište) faze u polimeru.

U viskofluidnom stanju, zbog povećanog toplinskog utjecaja, prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula. Pri tome se makromolekula ne premješta kao kruta tvorevina, već klizi u okruženju drugih makromolekula.[3]

2.4.3. Amorfni polimeri

Kad se talina polimera počne hladiti, pokretljivost makromolekula se smanjuje. Ako je hlađenje sporo, polimerni lanci i segmenti zauzimaju položaje minimalne energije, slažući se tako u pravilne strukture – *kristalite*. Polimerni lanci u pravilu ne mogu postići potpuno kristalnu strukturu, nego polimerne kristalite okružuju amorfna područja. Veći udio kristalne faze u polimeru omogućava njegovu gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost. Dakle, ako se talina polimera naglo ohladi, slučajni raspored molekula se „zamrzava“ i nastaje čvrsti amorfni polimer. Takva struktura se zna nazivati i pothlađenom kapljevinom zbog sličnosti strukture s talinom, a paralela se može povući i s anorganskim staklom.[8]

Odutnost bilo kakvog pravilnog poretka molekula te visoka entropija sustava odlike su amorfnih polimernih struktura. Pojavljuju se u staklastom ili gumastom stanju ukoliko su im makromolekulni lanci poprečno povezani. Makromolekule u amorfnom stanju obično se opisuju modelom statističkog klupka, a razvijeni su i drugi modeli koji opisuju tipove zbijenije nadmolekulne strukture i različite stupnjeve savijanja lanca (Slika 13.).[3]



Slika 13. Nadmolekulna stuktura amorfnog polimera: a) Model statističkog klupka, b) Konformacija statistički savijenog lanca, c) Model resastih micela od savijenih lanaca, d) Model vijugave strukture[3]

2.4.4. Kemijska svojstva polimera; toplinska razgradnja

Polimeri su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i postupno se razgrađuju bez obzira što se poduzima da se to spriječi. Sklonost razgradnji, kao i brzina razgradnje, specifičnosti su svakog polimera, a ovise i o okolini u kojoj se upotrebljavaju. Posljedice razgradnje su otvrdnjavanje, povećanje krhosti, obojenost te općenito pogoršanje mehaničkih, električnih, reoloških i ostalih svojstava.

Toplinska razgradnja je posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Može se odvijati različitim reakcijskim mehanizmima, a rezultira nastajanjem niskomolekulnih proizvoda, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama, granatih i umreženih struktura. Reakcije toplinske razgradnje slijede Arrheniusovu zakonitost.

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza, što rezultira smanjenjem molekulne mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata, stoga je ovaj proces ireverzibilan. Ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma:

1. cijepanje osnovnog lanca,
2. cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih za osnovni polimerni lanac i
3. ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).

Kojim će se kemijskim procesom polimer razgrađivati ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj strukturi te o agensu koji izaziva razgradnju. Intenzitet razgradnog procesa ovisi o kemijskim i fizikalnim značajkama polimera. Općenito se amorfna područja razgrađuju puno brže od kristalnih jer su im molekule manje uređene i struktura im je više otvorena. Krivulja toplinske razgradnje polimera prikazuje se kao ovisnost gubitka mase polimera zagrijavanog određenom brzinom o trenutačnoj temperaturi (*termogravimetrijska krivulja*). Pri temperaturi iznad 400 °C brzina razgradnje većine polimera jako je velika i potpuna je kroz par minuta.[3]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Monomeri:

Metil-metakrilat, MMA, 99 %, stabiliziran, M = 100,12 g mol^{-1} (Acros Organics)

2-(Dimetilamino)etil-metakrilat, 98 %, M = 157,21 g mol^{-1} (Aldrich)

Otapalo:

Toluen, M = 92,14 g mol^{-1} (Lach-Ner)

Inicijator:

Tert-butil peroksi-2-etilheksanoat, Trigonox 21S, 70 mas. % otopina u ulju, M = 216,3 g mol^{-1} (Akzo Chemie)

Punilo:

Mikroceluloza, MCC, veličine čestica 2-10 μm.

3.2. PRIPRAVA POLIMERNIH MATERIJALA

Radikalskom polimerizacijom u toluenu kao otapalu sintetizirano je osam uzoraka, od čega jedan homopolimer metil-metakrilata (MMA), te tri pripadajuća kompozita s različitim udjelima celuloze, jedan kopolimer metil-metakrilata (MMA) i (dimetilamino)etil-metakrilata (DMAEM) i tri pripadajuća kompozita s različitim udjelima celuloze (MCC), pripremljeni sukladno Tablici 2.

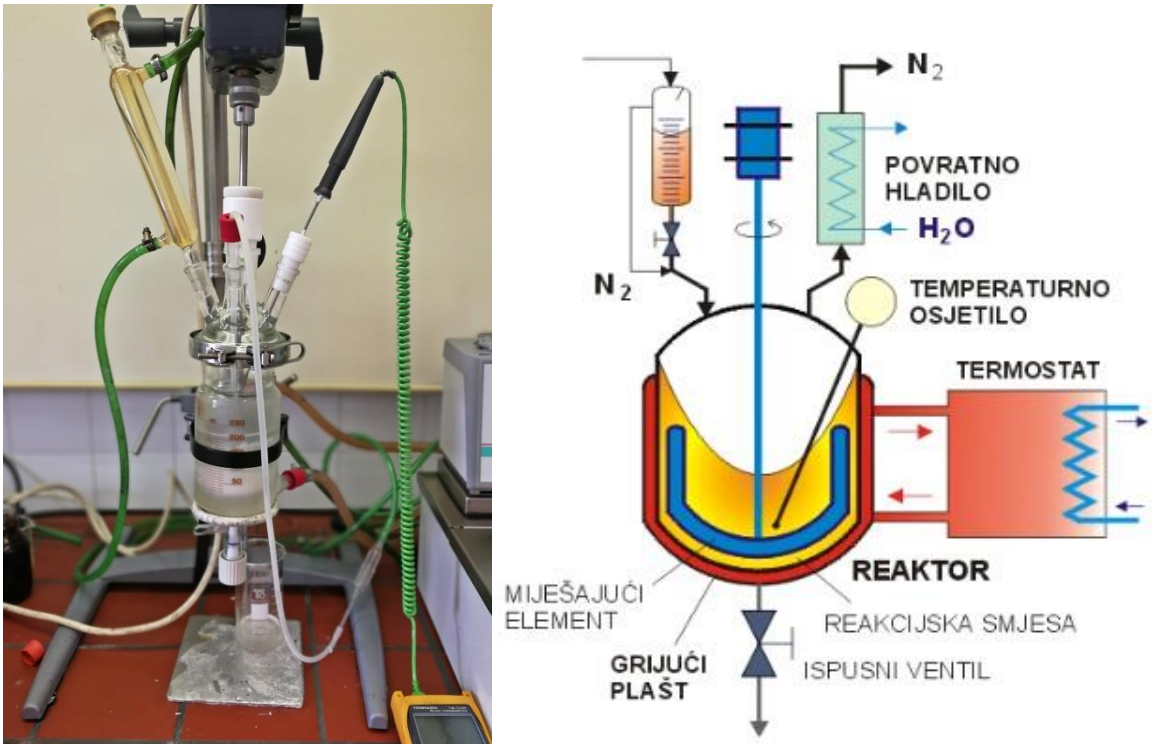
U nastavku će se koristiti skraćeni nazivi polimera u obliku **MxAy**, gdje **M** označava monomer MMA, a **A** monomer DMAEM. Monomer se u tom slučaju označava kao M100, a kopolimer u obliku MxAy, gdje x i y označavaju množinski udio pojedinog monomera u početnoj smjesi. Kompoziti su označeni kao **MxAyCz**, gdje **C** označava prisutnost MCC, a z predstavlja maseni udio punila.

Tablica 2. Oznake uzoraka, sastav početne smjese i odvage monomera za sintezu

Redni broj	Oznaka	x (MMA) / -	x (DMAEM) / -	w (MCC) / -	m (MMA) / g	m (DMAEM) / g	m (MCC) / g
1.	M100	1	0	0	20	0	0
2.	M100C1	1	0	0,01	29,70	0	0,03
3.	M100C2,5	1	0	0,025	24,38	0	0,62
4.	M100C5	1	0	0,05	23,75	0	1,25
5.	M90A10	0,9	0,1	0	17,03	2,98	0
6.	M90A10C1	0,9	0,1	0,01	21,07	3,68	0,25
7.	M90A10C2,5	0,9	0,1	0,025	20,75	3,62	0,63
8.	M90A10C5	0,9	0,1	0,05	20,23	3,52	1,25

3.2.1. Postupak polimerizacije

Postupak polimerizacije proveden je u kotlastom reaktoru sa popratnom opremom (Slika 14.)



Slika 14. Fotografija i shema aparature za polimerizaciju

Korišten je stakleni reaktor volumena 250 mL s dvostrukom stijenkom kroz koju cirkulira ulje kao prijenosnik topline iz termostata. S reaktorom su povezani Liebigovo hladilo kroz koje struji voda, temperaturno osjetilo te cijev za dovod dušika kako bi se stvorila inertna

atmosfera. Reakcijska smjesa neprekidno je miješana sidrastim miješalom brzine vrtnje 200 min^{-1}. Reakcija je vođena pri izotermnim uvjetima (97,5 ± 0,5 °C).

Monomeri i punilo su odvagani prema zadanim udjelima, tako da ukupna masa smjese iznosi 20, 25 ili 30 g, ovisno o pokusu. U smjesu je dodavan toluen kao otapalo u količini od 20 ili 25 g, također ovisno o pokusu. Inicijator (70 mas. % otopina) čija masa iznosi 1 % ukupne mase monomera pomiješan je sa 6 g toluena i u obrocima dodavan u reaktor.

Nakon odvage zadanog udjela celuloze, suspenzija je dodatno homogenizirana s ultrazvučnom špicom snage 1000 W u trajanju od 2 minute (Slika 15.).



Slika 15. Ultrazvučna komora

Monomer, odnosno smjesa monomera zajedno s otapalom unijeti su u reaktor pomoću staklenog lijevka. Nakon što je dostignuta radna temperatura u reaktoru, kapaljkom je dodan prvi obrok (1/4 ukupne količine) inicijatora i zabilježeno vrijeme početka reakcije. Ostala tri obroka dodana su u razmaku od pola sata, nakon čega se reakcijska smjesa miješala dodatnih 90 minuta pri 97,5 °C. Nakon završetka reakcije, dobivena smjesa se izlijeva u teflonske kalupe i stavlja u sušionik pri temperaturi 80 °C, a potom dodatno u vakuumski sušionik na 2 sata pri temperaturi 110 °C (Slika 16.) kako bi se uklonilo eventualno zaostalo otapalo.



Slika 16. Vakuumski sušionik

3.2.2. Prešanje polimera

Kako bismo proveli analizu diferencijalno pretražnom kalorimetrijom, termogravimetrijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom, potrebno je pripraviti ispitne epruvete u obliku pravokutnih pločica, odnosno traka. Nakon usitnjavanja, po otprilike 10 g pojedinog polimera stavljeno je u metalni kalup i prešano na preši Fontune (Slika 17.) pri temperaturi od 180 °C u trajanju od 5 min s predgrijavanjem od 2,5 min, te potom hlađeno na hidrauličkoj preši Dake (Slika 18.).



Slika 17. Preša Fontune



Slika 18. Hidraulička preša Dake

3.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Kromatografija na propusnom gelu (GPC)

Raspodjela molekulskih masa sintetiziranih polimera odnosno brojčani ($\overline{M_n}$), maseni ($\overline{M_w}$) i z-prosjek ($\overline{M_z}$), te disperznost ($Đ$) kao mjera strukturne heterogenosti sustava određeni su kromatografijom na propusnom gelu.

Kromatografija na propusnom gelu (GPC), ili, kako se još naziva, kromatografija isključenja po veličini (SEC) je metoda kojom se molekule u uzorku odvajaju na temelju njihove veličine ili molekulske mase. Osnovni dio instrumenta je razdjelna kolona u kojoj se nalazi porozni gel s određenom raspodjelom veličine pora (Slika 19.).



Slika 19. Skica GPC uređaja

Stacionarnu fazu čini otapalo koje se nalazi u porama gela, dok je mobilna faza isto otapalo koje konstantnim protokom cirkulira kroz kolonu. Koncentracije polimera na izlazu iz sustava prate se mjerenjem prikladnih fizikalnih svojstava otopina, poput indeksa loma ili apsorpcije elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom području. Odziv detektora povezan je s

koncentracijom makromolekula, a funkcija je vremena eluiranja (V_e). Ovisnost molekulske mase o vremenu eluiranja, $M = f(V_e)$ određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molekulskih masa.

Metoda se temelji na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo eksperimentalno određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine polimerne molekule, odnosno skupine molekula, kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija. Molekule najvećih molekulskih masa, zbog velikih dimenzija prolaskom kroz kolonu teže ulaze u pore punila, kraće se zadržavaju i prve napuštaju sustav.[14]

Mjereni uzorci pripremljeni su otapanjem ~30 mg polimera u tetrahidrofuranu (THF) u omjeru 1:150.

Mjerenja su provedena na uređaju PL-GPC 20, Polymer Laboratories (Slika 20.), koji kao otapalo pri analizi koristi THF. U uređaju se nalaze dvije serijski spojene kolone ispunjene poli(stiren-*ko*-divinilbenzen) kopolimernim gelom veličine čestica 3-100 μm, a opremljen je refraktometrijskim osjetilom i izravno povezan sa računalom kojim se njime upravlja i provodi prikupljanje i obrada podataka.[14] Brzina protjecanja je 1 mL min^{-1}.



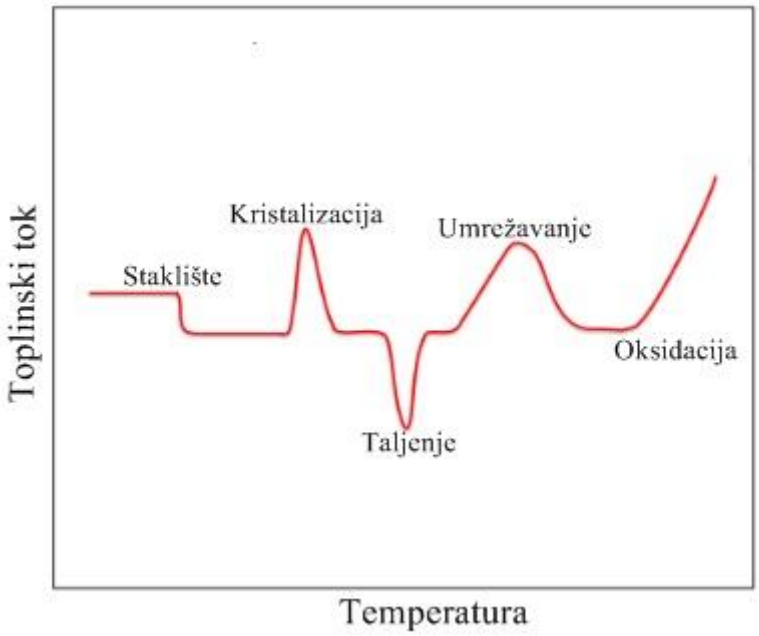
Slika 20. Uređaj za GPC analizu

3.3.2. Diferencijalno pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalno pretražna kalorimetrija je toplinska metoda kojom se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala prilikom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi.

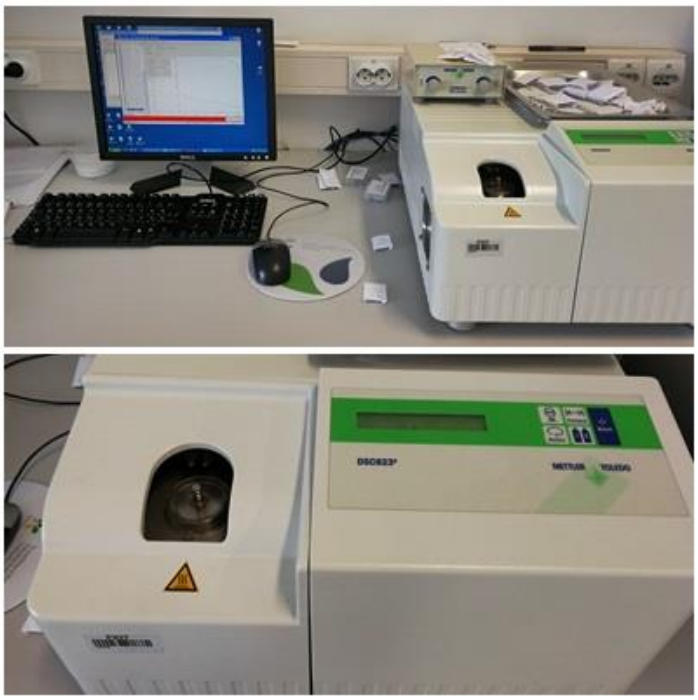
Aluminijske posudice s mjernim i referentnim uzorkom stavljaju se na termoelektrični disk na za to predviđena mjesta. Nakon unošenja primjerenog programa za analizu, instrument registrira razliku temperatura nastalu zbog nekog egzotermnog ili endotermnog procesa u ispitivanom uzorku, podešava ulazni signal snage kako bi ćelije tijekom mjerenja bile u temperaturnoj ravnoteži. Instrument također kontinuirano registrira promjenu snage kao funkciju trenutne vrijednosti temperature ispitivanog uzorka. Mjerni signal je razmjeran razlici toplinskog toka.[3]

DSC analizom mogu se odrediti različite fizikalne promjene (Slika 21.), poput temperature staklastog prijelaza T_g, temperature taljenja T_m, temperature kristalizacije T_k, specifični toplinski kapacitet c_p i toplina reakcije ΔH. Moguće je i pratiti kemijske procese poput kristalizacije, umrežavanja, oksidacije ili razgradnje, kao i kinetiku kemijske reakcije, a moguće je i ustvrditi kompatibilnost polimernih mješavina.



Slika 21. Opći DSC termogram

Za provedbu mjerenja izvagani su uzorci prešanih polimera mase 10-15 mg i zapakirani u aluminijske posudice odgovarajućih dimenzija. Pri mjerenju uzoraka korišten je uređaj DSC823 MettlerToledo prikazan na Slici 22.



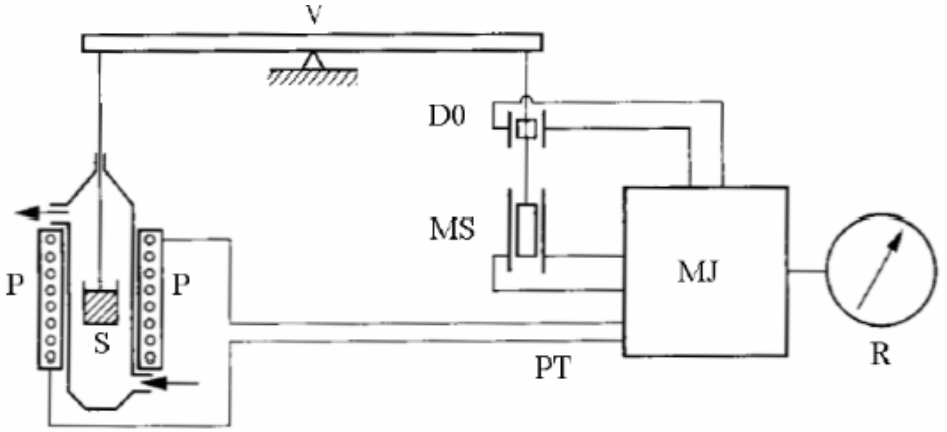
Slika 22. DSC uređaj

Uzorci su grijani sa sobne temperature (25 °C) do 160 °C brzinom od 10 °C min^{-1}, potom 2 min izotermno na 160 °C, nakon čega su hlađeni do -20 °C brzinom od 10 °C min^{-1} i zadržani izotermno 2 min. Uslijedilo je drugo zagrijavanje brzinom od 10 °C min^{-1}, od -20 do 160 °C, koje je i analizirano.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda toplinske analize pomoću koje se mjeri količina i brzina promjene mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Pomoću TGA mogu se utvrditi različiti fizikalni i kemijski procesi koji se događaju unutar materijala tijekom zagrijavanja, kao što su razgradnja, oksidacija itd.[15]

Analiza se provodi termogravimetrom (Slika 23.). Takav uređaj sastavljen je od nosača uzorka spojenog s termovagom i pećnice koja osigurava kontrolirano zagrijavanje uzorka u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi.[16]



Slika 23. Shematski prikaz termogravimetra

Na jednom kraku vage (V) nalazi se ispitivani uzorak (S) umetnut u termopeć (P). Uslijed promjene mase uzorka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora (D0 – detektor nulte točke, MS – magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ – modularna jedinica, R – registracijski uređaj, PT – programiranje temperature). Takvim načinom mjerenja je promjena jakosti struje izravno proporcionalna promjeni mase ispitivanog uzorka.[3]

Uzorci za TGA odvagani su u rasponu 10-15 mg, a mjerenja su provedena na instrumentu TGA Q 500 2910 (TA Instruments) u struji dušika (Slika 24.), uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} u temperaturnom području od sobne temperature do 500 °C.



Slika 24. Uređaj za TGA

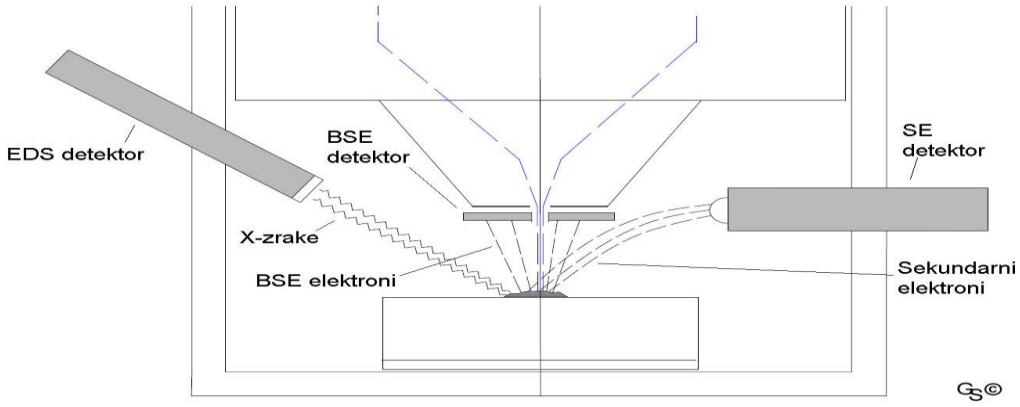
Rezultati TGA mogu biti prikazani kao gubitak mase u ovisnosti o temperaturi ili vremenu (TG krivulja) ili kao brzina gubitka mase u ovisnosti o temperaturi, što predstavlja

diferencijalnu krivulju (DTG krivulja). TG krivulja prokazuje manje ili više oštrih gubitaka mase uzorka koji su međusobno razdvojeni platoima konstantne mase. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena.[16]

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronska mikroskopija za stvaranje slike koristi snop elektrona koji u vakuumu imaju svojstva vala, iako je njihova valna duljina 100 000 puta manja od valne duljine svjetlosti. Zbog svojih prednosti ispred ostalih mikroskopa, vrlo brzo su postali nezamjenjiv alat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Ovakva vrsta mikroskopije može ostvariti uvećanje od 17 do 1 000 000 puta. Jedna od najčešće korištenih vrsta za karakterizaciju površine materijala elektronske mikroskopije je pretražna elektronska mikroskopija, ili skraćeno SEM. Primjena SEM omogućava analizu morfologije i kemijskog sastava analiziranog uzorka. Neke od mnogih prednosti koje takva analiza nudi su povećana rezolucija – sposobnost da se „vide“ veoma mali objekti, zatim dubina polja – sposobnost da objekti različite „visine“ na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.[17]

Princip rada ovakvog uređaja shematski je prikazan na Slici 25. Prilikom udarca elektrona o površinu uzorka dolazi do raspršenja rendgenskih zraka, povratno raspršenih elektrona i sekundarnih elektrona, stvarajući efekte koji se koriste za dobivanje slike i analizu uzorka.



Slika 25. Princip rada SEM

Elektrone povratnog raspršenja detektira BSE detektor i koristi ih za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka, dok sekundarne elektrone detektira SE detektor i koristi ih za proučavanje morfologije uzorka. Na EDS detektoru, za određivanje kemijskog sastava uzorka, registriraju se kvanti energije ili x-zrake.[18]

Analiza je provedena na uređaju Tescan Vega III Easyprobe (Slika 26.) s volframovom žarnom niti i rasponom radnog napona ubrzanja 5-30 kV. Raspon povećanja ovog uređaja je od 100 – 100 000 puta, a maksimalna nazivna razlučivost 3 nm.[19]

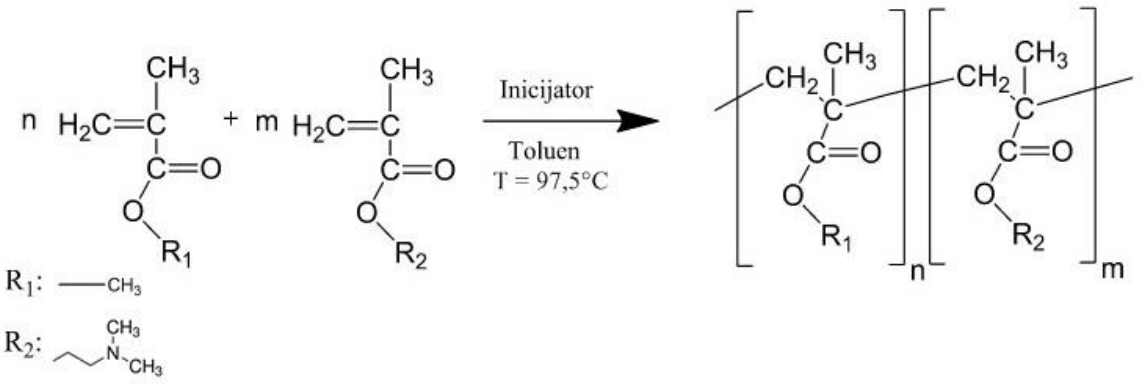


Slika 26. Uređaj za SEM

4. REZULTATI I RASPRAVA

Provedene su radikalske polimerizacije u otapalu kojima su sintetizirani homopolimer metil-metakrilata (MMA) – poli(metil-metakrilat), kopolimer MMA s (dimetilamino)etil-metakrilatom (DMAEM) u zadanim masenim omjerima te pripadajući kompoziti s 1, 2,5 i 5 % masenim udjelom celuloze.

Općenita reakcija kopolimerizacije metil-metakrilata s funkcionalnim ili višim alkil-metakrilatima, korištena u ovom radu, prikazana je na slici 27.



Slika 27. Reakcija kopolimerizacije

Sintetizirani polimeri su nakon sušenja i prešanja ispitani kromatografijom na propusnom gelu (GPC), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

4.1. RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA POLIMERA I KOMPOZITA

Kromatografijom na propusnom gelu određeni su brojčani ($\overline{M_n}$), maseni ($\overline{M_w}$) i z-prosjeci ($\overline{M_z}$) raspodjele, te disperznost ($Đ$) kako bi se odredio utjecaj udjela celuloze na raspodjelu molekulskih masa prilikom polimerizacije. U tablicama 3. i 4. dani su rezultati GPC analize, pri čemu **N** označava neprešani uzorak.

Tablica 3. Rezultati GPC analize za homopolimer i pripadajuće kompozite

Redni broj	Uzorak	M_n / kg mol^{-1}	M_w / kg mol^{-1}	M_z / kg mol^{-1}	$Đ$ / -
1.	M100	21	57	160	2,70
2.	M100-N	21	49	87	2,35
3.	M100C1	22	54	99	2,38
4.	M100C1-N	24	56	102	2,32
5.	M100C2,5	31	72	135	2,37
6.	M100C2,5-N	30	72	133	2,37
7.	M100C5	31	79	154	2,58
8.	M100C5-N	32	79	153	2,52

Tablica 4. Rezultati GPC analize za kopolimer i pripadajuće kompozite

Redni broj	Uzorak	M_n / kg mol^{-1}	M_w / kg mol^{-1}	M_z / kg mol^{-1}	$Đ$ / -
1.	M90A10	35	83	153	2,38
2.	M90A10C1	48	95	159	1,99
3.	M90A10C1-N	45	101	184	2,26
4.	M90A10C2,5	47	94	157	2,01
5.	M90A10C2,5-N	42	96	178	2,27
6.	M90A10C5	32	57	85	1,77
7.	M90A10C5-N	32	56	83	1,73

Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako prešanje nema značajnijeg utjecaja na promjenu u molekulskim masama istih uzoraka. Ipak, za kompozit M90A10C2,5 je vidljiva nešto veća razlika (12 %) između prešanog i neprešanog uzorka, pri čemu su prosjeci molekulskih masa neprešanog uzorka niži.

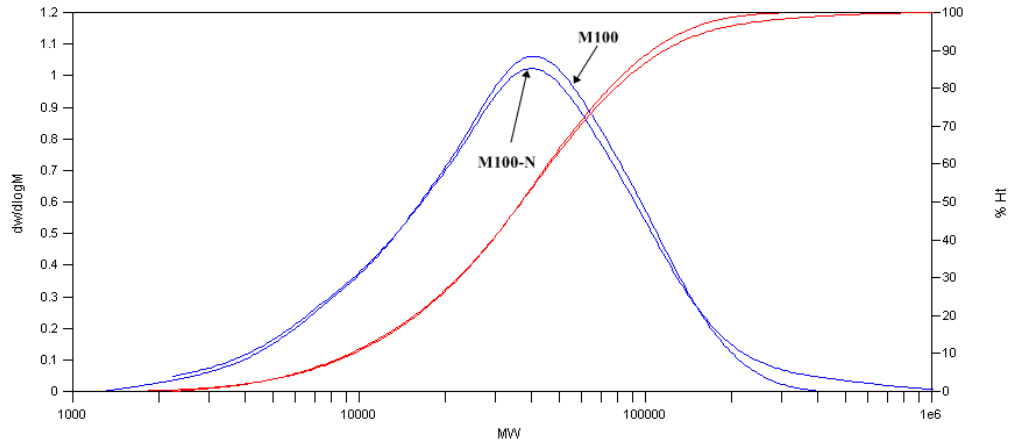
Brojčani i maseni prosjeci molekulskih masa povećavaju se s povećanjem udjela MCC u kompozitu s homopolimerom. Uzrok tome je vjerojatno reakcija MCC s inicijatorom, uslijed čega se stvaraju polimeri dužih lanaca. Naime, reakcijom MCC s inicijatorom smanjuje se broj radikala primarnog inicijatora te nastaju makro-radikali koji polimerizacijom daju dulje lance.[20] Rezultati za kopolimer i pripadajuće kompozite pokazuju drukčiji trend promjene prosjeka molekulskih masa s udjelom MCC od homopolimera i pripadajućih kompozita. Ističe se kompozit M90A10C5, čiji su prosjeci molekulskih masa niži od svih uzoraka s manjim udjelom MCC, pa čak i od samog kopolimera.

Molekulske mase kompozita kopolimera veće su od molekulskih masa kompozita homopolimera, što možemo pripisati povećanju udjela komonomera veće molekulske mase

(DMAEM) u sustavu, dok je disperznost niža u odnosu na kompozite homopolimera. Ipak, disperznosti svih kompozita su manje od vrijednosti homopolimera i kopolimera, što znači da imaju užu raspodjelu molekulskih masa.

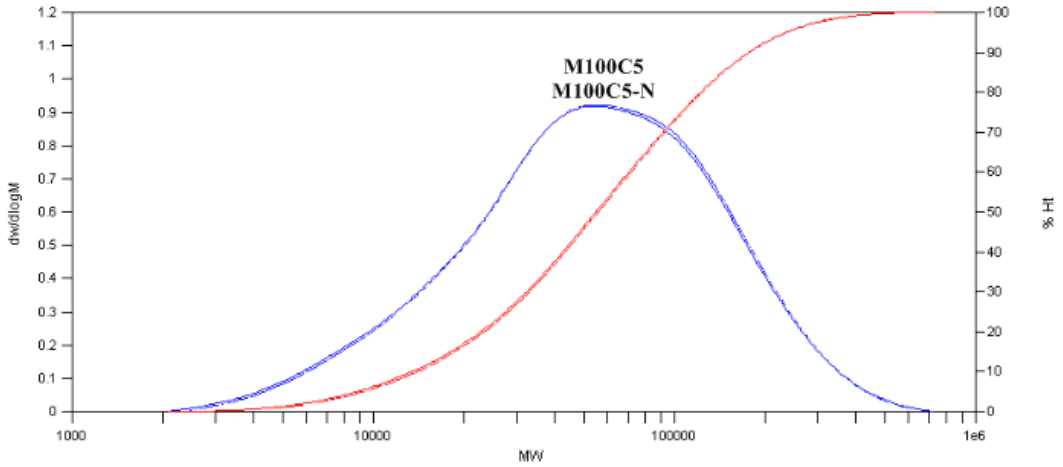
Uzorci M90A10C1 i M90A10C2,5 imaju vrlo slične vrijednosti svih molekulskih prosjeka, što nam ukazuje na to da celuloza u malim količinama ima isti utjecaj na tijek polimerizacije.

Na slici 28. prikazana je usporedba krivulja raspodjele molekulskih masa prešanog i neprešanog homopolimera M100 i M100-N, koji od svih uzoraka pokazuje najveća odstupanja od brojčanih vrijednosti masenih prosjeka molekulskih masa. Ipak, diferencijalna krivulja (plavo) pokazuje razmjerno zanemariv pomak.



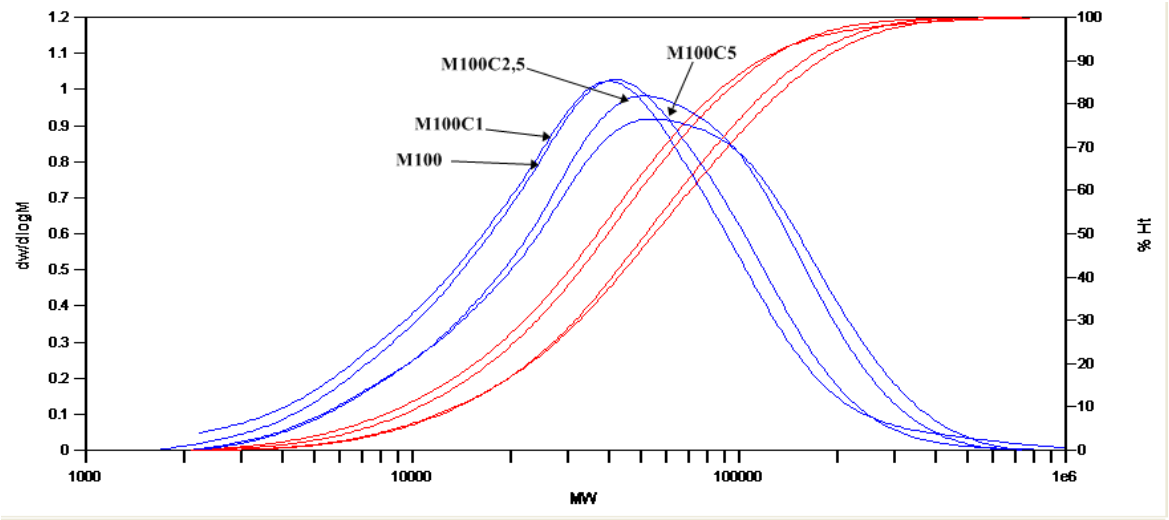
Slika 28. Usporedba raspodjele molekulskih masa prešanog i neprešanog homopolimera M100

Slika 29. prikazuje raspodjelu molekulskih masa za kompozit homopolimera sa najvećim udjelom MCC (M100C5), čiji prosjeci prešanog i neprešanog uzorka pokazuju najmanja, gotovo nikakva odstupanja.



Slika 29. Usporedba raspodjele molekulskih masa prešanog i neprešanog kompozita M100C5

Na slici 30. prikazane su diferencijalne (plavo) i integralne (crveno) krivulje raspodjele molekulskih masa homopolimera i pripadajućih kompozita. Krivulje jasno prikazuju sličnosti među raspodjelom M100 i M100C1, te M100C2,5 i M100C5. Iz takve raspodjele možemo zaključiti kako mali maseni udio MCC u sustavu ne utječe značajno na raspodjelu molekulskih masa, dok nešto veći udjeli ipak utječu, ponašaju se slično i imaju širu raspodjelu, što govori o većoj zastupljenosti molekula različitih molekulskih masa u sustavu.



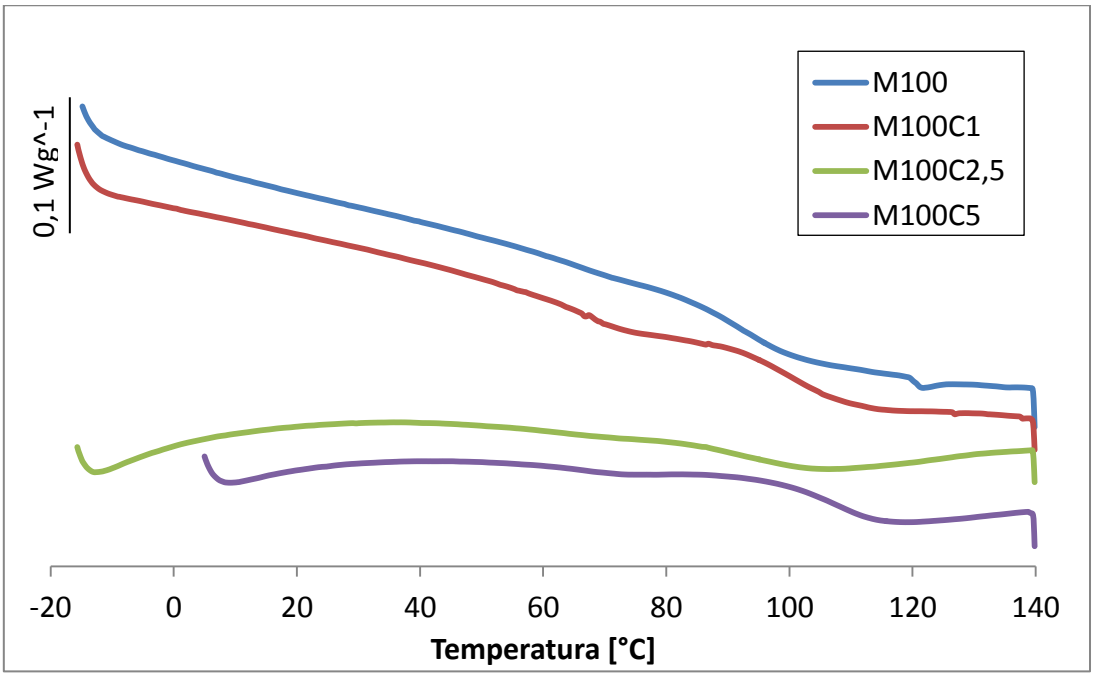
Slika 30. Usporedba raspodjele molekulskih masa homopolimera i pripadajućih kompozita

4.2. TOPLINSKI FAZNI PRIJELAZI POLIMERA I KOMPOZITA

Analiza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedena je u 5 koraka: grijanje od 25 °C do 160 °C brzinom od 10 °C min^{-1}, zadržavanje uzorka 2 min izotermno na 160 °C, hlađenje do -20 °C brzinom od 10 °C min^{-1}, zadržavanje izotermno 2 min te zagrijavanje od -20 do 160 °C brzinom od 10 °C min^{-1}. Analizirano je drugo grijanje, s obzirom da su prethodnim grijanjem uklonjena zaostala naprezanja u materijalu, stoga su rezultati pouzdaniji za određivanje odnosa punilo – polimerna matica. Iz dobivenih krivulja određene su temperature toplinskih prijelaza sintetiziranih polimera, a u mjerenom temperaturnom području primjećen je samo jedan toplinski prijelaz kod svih uzoraka, staklište.

Analizom dobivenih rezultata uzoraka homopolimera i pripadnih kompozita (Slika 31.) uočava se povišenje temperatura staklišta u odnosu na homopolimer. Udio dodanog punila (MCC) ne daje jasan slijed, odnosno trend utjecaja na vrijednost temperature prijelaza. Ipak, kompoziti M100C1 i M100C2,5 imaju bliske vrijednosti temperatura (Tablica 5.), za 7 i 5 °C više od homopolimera, dok je staklište M100C5 na nešto višoj temperaturi, odnosno za 14 °C višoj od homopolimera, stoga se može zaključiti kako dodatkom punila homopolimernoj

matici raste staklište kompozita, odnosno samo punilo ometa kretanje molekula polimerne matice.

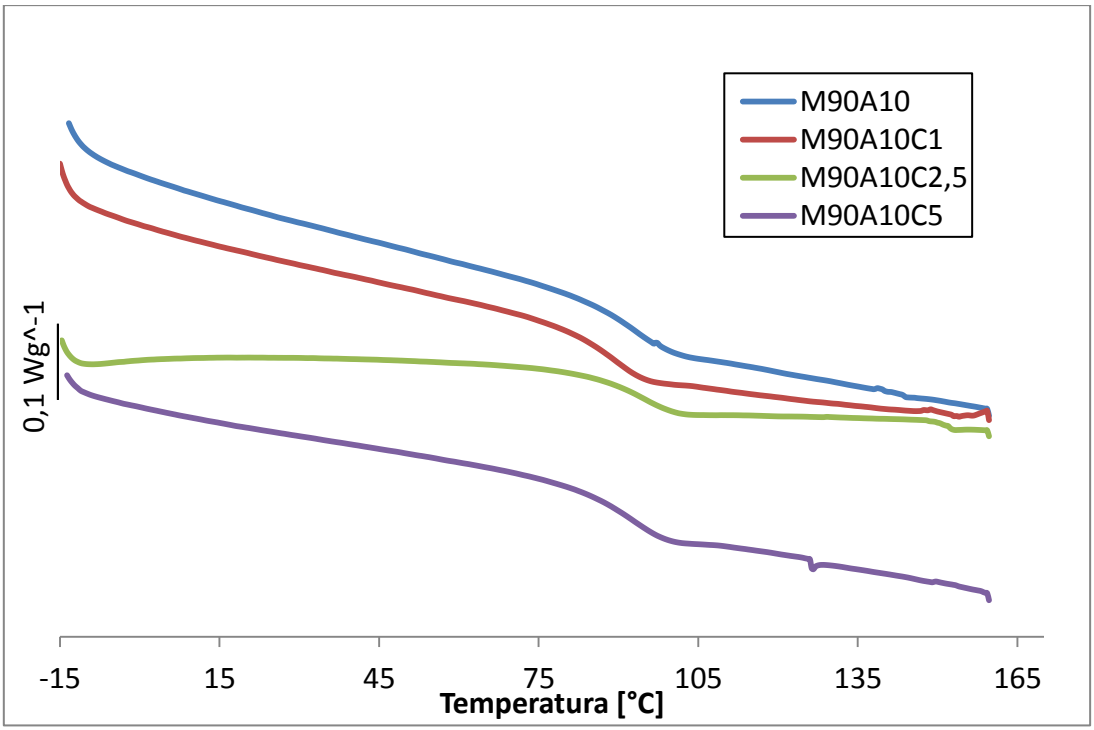


Slika 31. DSC krivulje homopolimera i pripadnih kompozita

Tablica 5. Staklišta homopolimera i pripadnih kompozita

Polimer	Staklište / °C
M100	93,4
M100C1	100,7
M100C2,5	98,7
M100C5	107,6

Na slici 32. prikazani su rezultati DSC analize za kopolimer i pripadajuće kompozite. Svi kompoziti imaju približno jednako ili niže staklište od samog kopolimera (Tablica 6.) iz čega možemo zaključiti kako dodatak punila ne utječe značajnije na pomak staklišta, s obzirom da su vrijednosti u ukupnom rasponu od $\Delta T = \pm$ 3,3°C, što je neznatna razlika. Najviše staklište ima kopozit M90A10C2,5, dok je najniže ono kompozita M90A10C1.



Slika 32. DSC krivulje kopolimera i pripadajućih kompozita

Tablica 6. Staklišta kopolimera i pripadajućih kompozita

Polimer	Staklište / °C
M90A10	93,8
M90A10C1	87,8
M90A10C2,5	94,4
M90A10C5	91,9

Usporedimo li vrijednosti staklišta homopolimera MMA (93,35 °C) i kopolimera MMA i DMAEM (93,78 °C), možemo zaključiti da dodatkom DMAEM kao komonomera ne dolazi do utjecaja na promjenu staklišta, što je iznenađujuće s obzirom da, prema literaturnim podacima, staklište DMAEM iznosi T_g = 19 °C[21], stoga je bilo očekivano sniženje staklišta kopolimera. Temperaturu staklišta sintetiziranog kopolimera možemo procijeniti na temelju literaturnih podataka o staklištima odgovarajućih homopolimera[21] upotrebom Fox-ove jednadžbe[22]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Tako procijenjena vrijednost staklišta kopolimera MMA i DMAEM iznosi 63,26 °C.

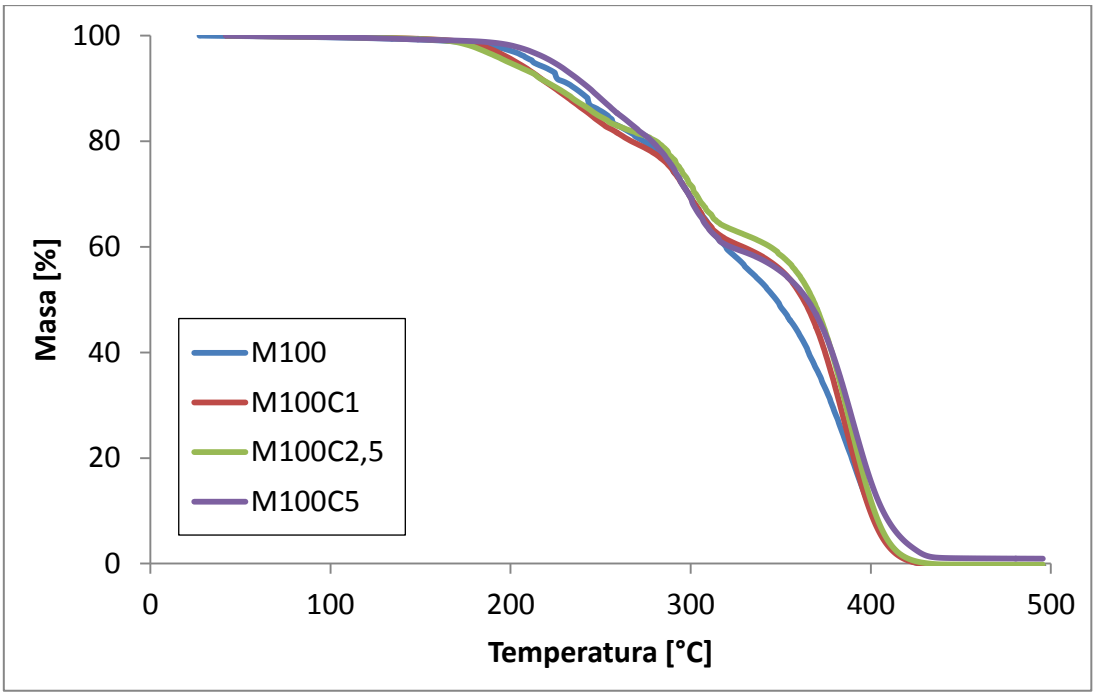
Općenito su vrijednosti staklišta kopolimera i pripadajućih kompozita niže od staklišta homopolimera i kompozita. Takvi rezultati su očekivani s obzirom da molekule komonomera imaju duže bočne lance koji onda „vise“ s glavnog lanca polimerne molekule. Ti lanci onemogućavaju gušće pakiranje polimernog klupka i povećavaju slobodni volumen makromolekule. Takav raspored omogućava lakšu rotaciju segmenata u makromolekuli i veći prostor kojim se makromolekule mogu gibati, stoga su vrijednosti staklišta tada niže.[3]

4.3. TOPLINSKA STABILNOST POLIMERA I KOMPOZITA

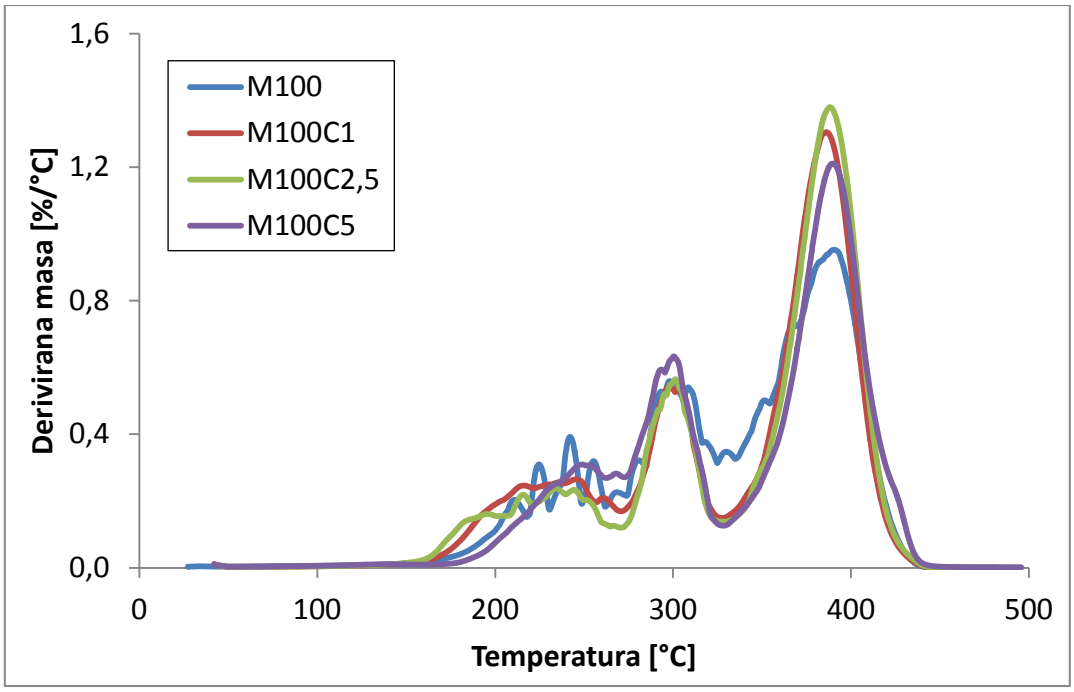
Termogravimetrijskom analizom određivana je toplinska stabilnost sintetiziranih polimera mjerenjem mase i brzine promjene mase uzoraka s temperaturom. Dobivene su termogravimetrijske krivulje (TG) na kojima su vidljivi gubici mase u razgradnim stupnjevima i ostatne mase uzoraka, kao i diferencijalne termogravimetrijske krivulje (DTG) pojedinih uzoraka na kojima je vidljiva brzina razgradnje uzoraka s temperaturom.

Na slikama 33. i 34. prikazane su TG i DTG krivulje prešanih polimera, odnosno homopolimera M100 i njegovih kompozita s celulozom M100C1, M100C2,5 i M100C5. Svi polimeri se razgrađuju u tri stupnja i pokazuju sličan tijek razgradnje, dok se za M100 uočava smanjenje intenziteta brzine razgradnje u drugom i trećem stupnju u odnosu na kompozite. Signali razgradnje su za sve polimere na bliskim temperaturama, odnosno oko 240, 300 i 390 °C.

Ova serija uzoraka pokazuje niže temperature početka razgradnje s porastom udjela MCC, izuzev kompozita s najvećim udjelom celuloze M100C5 koji pokazuje najvišu temperaturu početka razgradnje, što možemo pripisati većoj količini MCC dodane u maticu PMMA koja otežava razgradnju i zahtjeva više temperature. Kompozit M100C2,5 u trećem stupnju se ističe najvišim maksimumom na DTG krivulji, odnosno najbržom razgradnjom. Pri istoj temperaturi, nešto se sporije razgrađuju M100C1 i M100C5, a najsporije čisti homopolimer. Međutim, sve navedene razlike su razmjerno male u iznosima.



Slika 33. TG krivulje homopolimera i njegovih kompozita



Slika 34. DTG krivulje homopolimera i njegovih kompozita

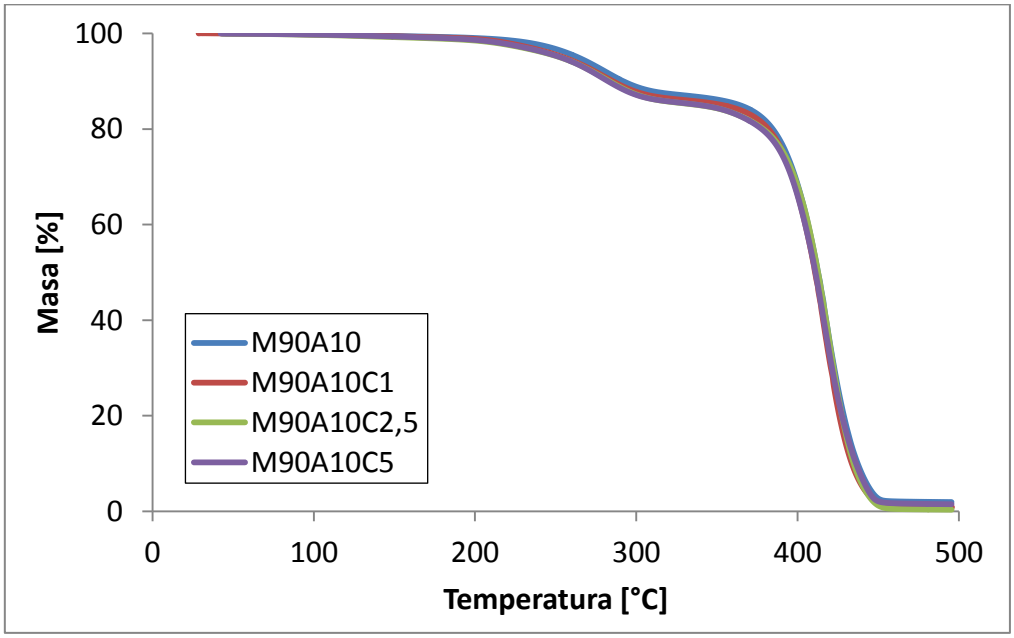
Temperature pri 95, 50 i 5 % masenog ostatka razgradnje kompozita (Tablica 7.) niže su od usporedivih temperatura homopolimera. Drugim riječima, povećanje udjela MCC pomiče razgradnju polimera prema nešto nižim temperaturama, izuzev kompozita M100C5 čija je temperatura početka razgradnje viša. Gledajući temperature za 50 % razgradnje, vidimo da je

dodatak celuloze kod sva tri kompozita povisio temperaturu razgradnje za oko 15 – 20 °C u odnosu na homopolimer.

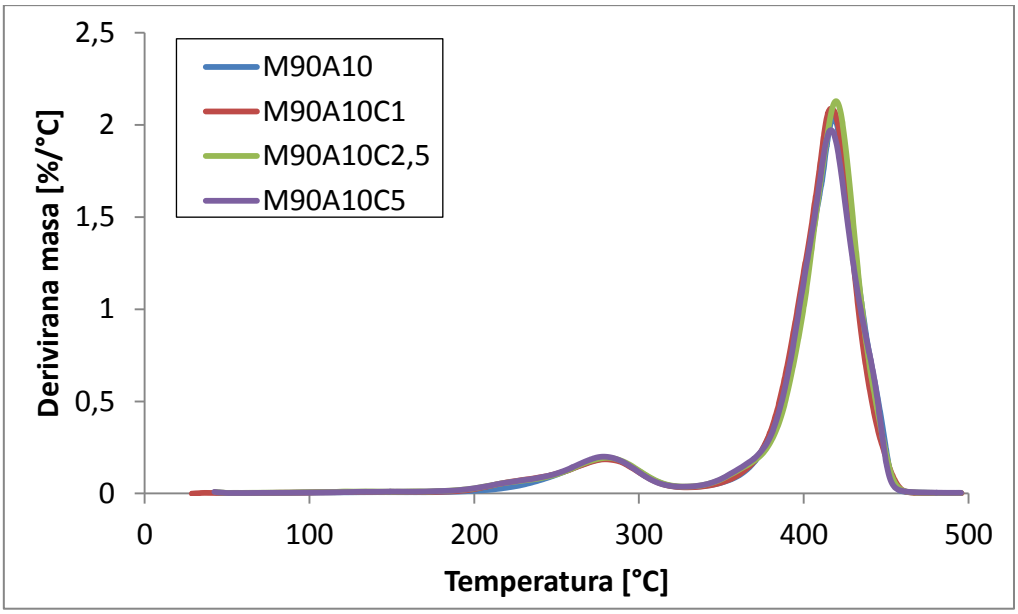
Tablica 7. Temperature pri masenim udjelima za homopolimer i njegove kompozite

Polimer	Maseni udio [%]	Temperatura [°C]
M100	95	213
M100C1		203
M100C2,5		199
M100C5		224
M100	50	348
M100C1		363
M100C2,5		368
M100C5		365
M100	5	408
M100C1		406
M100C2,5		408
M100C5		417

Usporedbene TG i DTG krivulje prešanog kopolimera i njegovih kompozita prikazane su na slikama 35. i 36. Svi polimeri imaju sličan, skoro pa identičan, tijek razgradnje koja se odvija u dva stupnja. Iz DTG krivulje je vidljivo kako su maksimumi brzine razgradnje svih kompozita na približno jednakim temperaturama, dok se kompozit M90A10C2,5 ističe najvišim maksimumom na krivulji, jednako kao i kompozit s homopolimerom i jednakim udjelom celuloze, odnosno M100C2,5.



Slika 35. TG krivulje kopolimera i njegovih kompozita



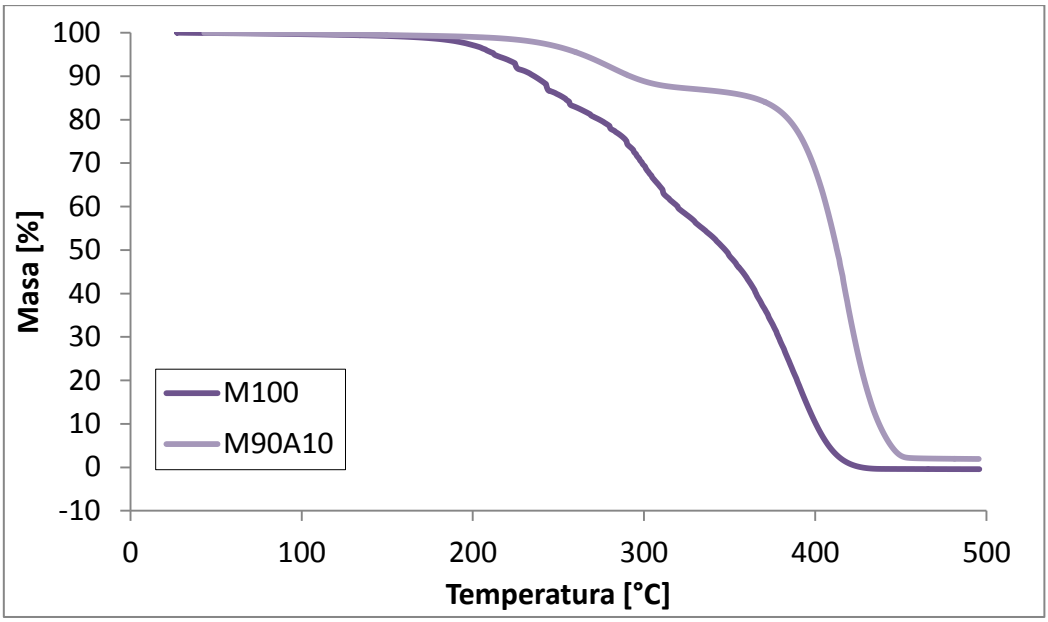
Slika 36. DTG krivulje kopolimera i njegovih kompozita

Kopolimer M90A10 i njegovi kompoziti razgrađuju se na bliskim temperaturama, što je i vidljivo iz podataka danih u Tablici 8. Jedina razlika je na samom početku razgradnje, gdje se kopolimer M90A10 razgrađuje na oko 10 °C višim temperaturama od pripadajućih kompozita, što čini kompozite toplinski nestabilnijima od samog kopolimera.

Tablica 8. Temperature pri masenim udjelima za kopolimer i njegove kompozite

Polimer	Maseni udio [%]	Temperatura [°C]
M90A10	95	264
M90A10C1		255
M90A10C2,5		253
M90A10C5		253
M90A10	50	413
M90A10C1		411
M90A10C2,5		413
M90A10C5		411
M90A10	5	444
M90A10C1		441
M90A10C2,5		441
M90A10C5		443

Usporedbom homopolimera M100 i kopolimera M90A10 (Slika 37.), vidljivo je kako je toplinski stabilniji M90A10, čija razgradnja počinje oko 220 °C, dok je za M100 uočljiva značajnija promjena mase već pri 178 °C. Uspoređujući temperature pri 50 % razgradnje, također je toplinski stabilniji kopolimer (ΔT = 65 °C).

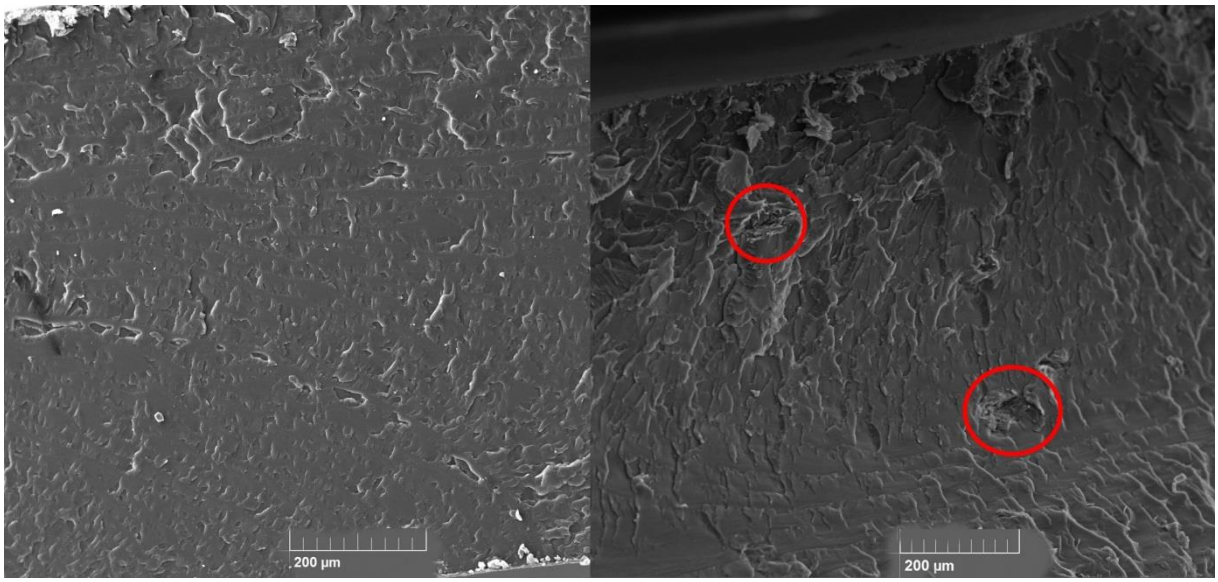


Slika 37. TG krivulje homopolimera i kopolimera

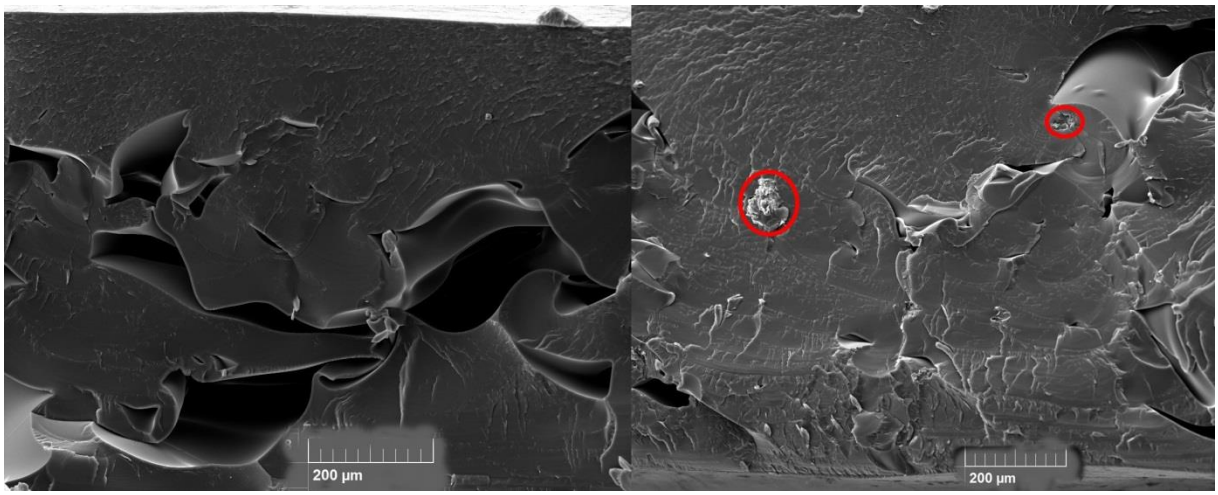
4.4 MORFOLOGIJA POLIMERA I KOMPOZITA

Morfologija sintetiziranih polimera i kompozita određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Mikrografije su izrađene na uvećanjima od oko 300 puta, dok su pojedine čestice celuloze prikazane pod uvećanjem od oko 1800 i 4400 puta, ovisno o uzorku. Mikrografije svih uzoraka dane su u ***Prilozima***, a čestice dispergirane MCC su, radi lakšeg uočavanja, označene crvenom linijom.

Na slici samog homopolimera vidi se ujednačena mikrostruktura. Uspoređujući morfologiju homopolimera M100 i kompozita M100C1 (Slika 38.) primjećujemo razliku koju stvara dodana MCC. Čestice su pri masenom udjelu od 1 % raštrkano raspoređene po površini uzorka i ne stvaraju aglomerate, što je vidljivo i na usporedbi kopolimera M90A10 i kompozita s istim udjelom MCC, odnosno M90A10C1 (Slika 39.)



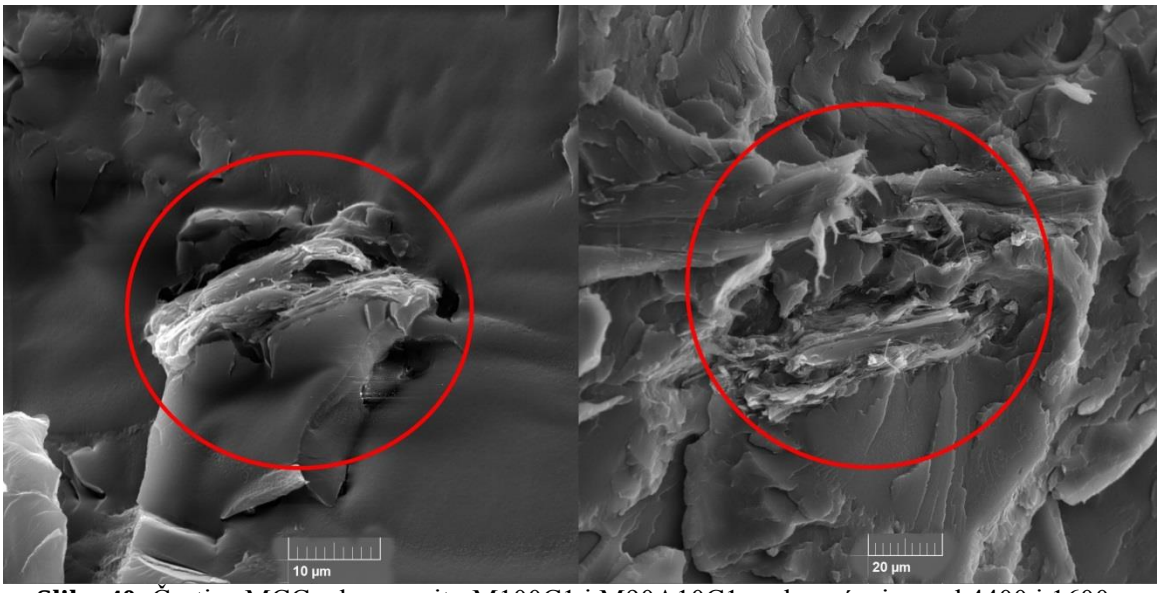
Slika 38. SEM slike M100 i M100C1 pod uvećanjem od 1879 i 340x



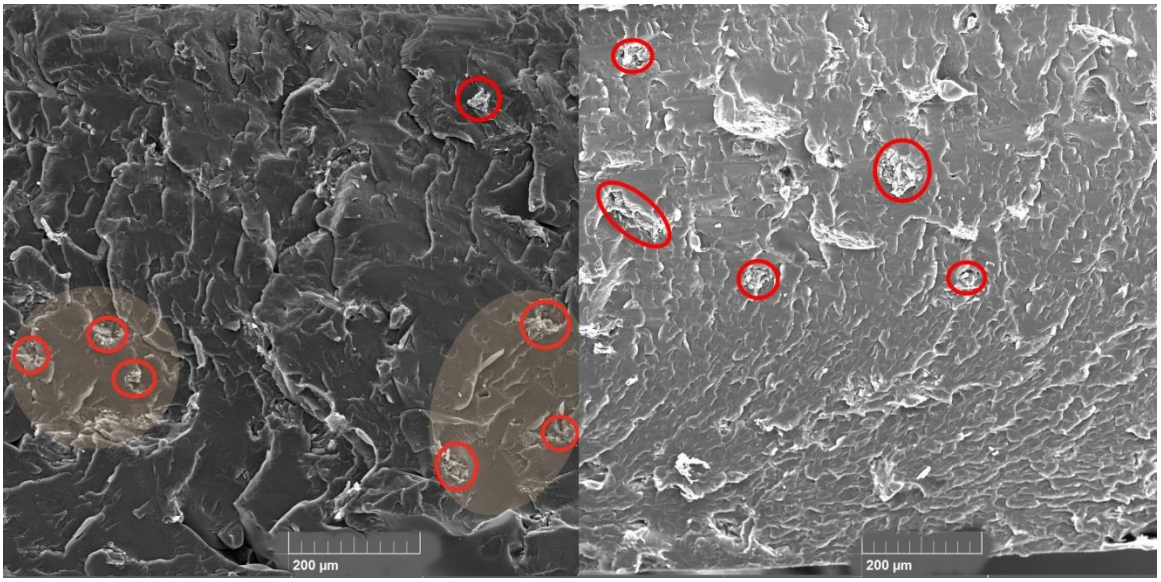
Slika 39. SEM slike M90A10 i M90A10C1 pod uvećanjem od 340x

Na svim snimkama se jasno vidi raspodjela celuloze. Sama čestica MCC bolje je prikazana na slici 40, u kompozitu M100C1 (lijevo) i u M90A10C1 (desno). Vidimo da je površina uzorka oko čestice MCC u homopolimeru glatka, dok je u kopolimeru hrapava. Sama čestica je u M90A10C1 uklopljena u kopolimer u više no dvostruko većem opsegu i izduženijem obliku, a ispunjenost površine je manja.

Uspoređujući kompozite homopolimera i kopolimera s istim udjelom celuloze (Slika 41.), također se vidi i razlika u raspodjeli čestica između dva kompozita. U oba slučaja je prisutna slojevita mikrostruktura. Čestice MCC se u kompozitu M100C5 raspoređuju na međusobno bližim udaljenostima, stvarajući grupice. Kao i na prikazu pojedinačne čestice u kompozitu s kopolimerom, i na SEM slici kompozita M90A10C5 vidljiv je nešto izduženiji oblik čestica.



Slika 40. Čestice MCC u kompozitu M100C1 i M90A10C1 pod uvećanjem od 4400 i 1600x



Slika 41. SEM slike M100C5 i M90A10C5 pod uvećanjem od 367 i 340x

5. ZAKLJUČAK

Radikalskom polimerizacijom u otapalu toluenu sintetizirani su homopolimer metil-metakrilata (PMMA) te pripadni kompoziti s masenim udjelima od 1, 2,5 i 5 % mikroceluloze (MCC), te kopolimer poli(metil-metakrilat-*ko*-(dimetilamino)etil-metakrilat) u molarnom omjeru 90:10 te pripadni kompoziti s masenim udjelima od 1, 2,5 i 5 % MCC. Sintetizirani polimeri su osušeni i prešani, nakon čega su ispitani kromatografijom na propusnom gelu (GPC), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Kromatografijom na propusnom gelu utvrđeno je kako prešanje nema značajnijeg utjecaja na promjenu u molekulskim masama uzoraka, a prosjeci molekulskih masa dobiveni analizom se povećavaju s povećanjem udjela MCC u kompozitu s homopolimerom. Kopolimer i pripadajući kompoziti ponašaju se tome slično, izuzev kompozita s najvećim udjelom celuloze M90A10C5 čiji su prosjeci niži od uzoraka s manjim udjelom MCC. Također, prosjeci molekulskih masa kopolimera i kompozita su očekivano veći od prosjeka homopolimera PMMA i kompozita. Maseni udio MCC od 1 % u sustavu s homopolimerom ne utječe na raspodjelu molekulskih masa, dok u sustavu s kopolimerom značajno utječe, pa M_w raste za 14 %.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija kod svih uzoraka pokazala je postojanje samo jednog toplinskog prijelaza u temperaturnom području od -20 do 160 °C, staklišta, što upućuje na njihovu amorfnost. Usporedbom rezultata uzoraka homopolimera i pripadnih kompozita uočava se povišenje temperatura staklišta u odnosu na homopolimer, dok svi kompoziti kopolimera imaju približno jednako ili niže staklište od samog kopolimera, u rasponu bliskih temperatura. Dodatak DMAEM kao komonomera ne utječe na promjenu staklišta – staklište homopolimera je na 93,4 °C, a kopolimera na 93,8 °C. Vrijednosti staklišta kopolimernih kompozita općenito su niže od homopolimernih.

Termogravimetrijskom analizom homopolimera i pripadnih kompozita utvrđene su niže temperature početka razgradnje s porastom udjela MCC za kompozite M100C1 i M100C2,5, dok se kompozit M100C5 razgrađuje na višoj temperaturi. U seriji kopolimera i pripadnih kompozita, svi uzorci imaju sličan, skoro identičan tijek razgradnje, no svi kompoziti su toplinski nestabilniji od samog kopolimera, pa njihova razgradnja počinje na oko 10 °C nižoj temperaturi od samog kopolimera. Usporedbom TG krivulja homopolimera i kopolimera vidljivo je kako je M90A10, čija razgradnja započinje na temperaturi od 220 °C, toplinski

stabilniji od M100, čija se značajnija promjena mase uočava već pri temperaturi od 178 °C. Općenito su kompoziti kopolimera stabilniji od kompozita homopolimera za iste masene udjele celuloze.

Pretražnom elektronskom mikroskopijom snimane su mikrografije svih uzoraka. Uspoređujući morfologiju kompozita s morfologijom čistih homopolimera i kopolimera, jasno se uočavaju raštrkane čestice MCC na površini uzorka. Čestice punila ne stvaraju aglomerate, a bolje su uklopljene te samim tim i lakše uočljive u kompozitima s homopolimerom.

Kako bi se u potpunosti odredila primjenska svojstva i karakteristike sintetiziranih kompozita, potrebno je provesti daljnju analizu mehaničkih svojstava poput deformacijskih svojstava i ovisnosti rastezno naprezanje – istezanje, kao i dinamičko-mehanička svojstva.

6. POPIS SIMBOLA

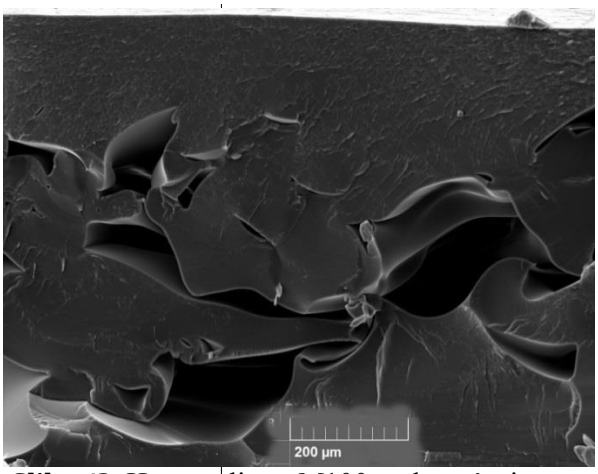
I – inicijator
k_d – konstanta brzine dekompozicije inicijatora
R· – radikal
M, *M* – monomer; molekulska masa
n – redni broj; brojnost
k_i – konstanta brzine reakcije inicijacije
M· - monomerni radikal
k_p – konstanta brzine reakcije propagacije
r – omjer kopolimerizacijske aktivnosti
MMA – metil-metakrilat
PMMA – poli(metil-metakrilat)
DMAEM – (dimetilamino)etil metakrilat
MCC – mikroceluloza
β – glikozidna veza dva ugljikova atoma različite stereokemije
D – usmjerenost –OH skupine najnižeg kiralnog centra u šećeru
$\overline{M_n}$ – brojčani prosjek molekulskih masa
$\overline{M_w}$ – maseni prosjek molekulskih masa
$\overline{M_z}$ – z-prosjek molekulskih masa
Đ – disperznost
T_g – temperatura staklastog prijelaza, staklište
T_f – temperatura tečenja, tecište
T_m – temperatura taljenja, talište
T_k – temperatura kristalizacije
c_p – specifični toplinski kapacitet
Δ*H* – toplina reakcije
MxAyCz – skraćeni naziv polimera/kompozita; M označava monomer MMA, A monomer DMAEM, a C prisutnost MCC ukoliko je riječ o kompozitu; x i y su množinski udjeli pojedinog monomera u početnoj smjesi, a z maseni udio punila
N – neprešani uzorak
x – množinski udio
w – maseni udio
m – masa
GPC – *Gel Permeation Chromatography,* kromatografija na propusnom gelu
V_e – volumen eluiranja
THF – tetrahidrofuran
DSC – *Differential Scanning Calorimetry,* diferencijalna pretražna kalorimetrija
TGA – *Thermogravimetric Analysis,* termogravimetrijska analiza
TG – termogravimetrijska krivulja
DTG – diferencijalna termogravimetrijska krivulja
SEM – *Scanning Electron Microscopy,*pretražna elektronska mikroskopija
BSE – detektor elektrona povratnog raspršenja; za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzorka
SE – detektor sekundarnih elektrona; za proučavanje morfologije uzorka
EDS – detektor x-zraka; za određivanje kemijskog sastava uzorka
Δ – razlika
∑ – suma

7. LITERATURA

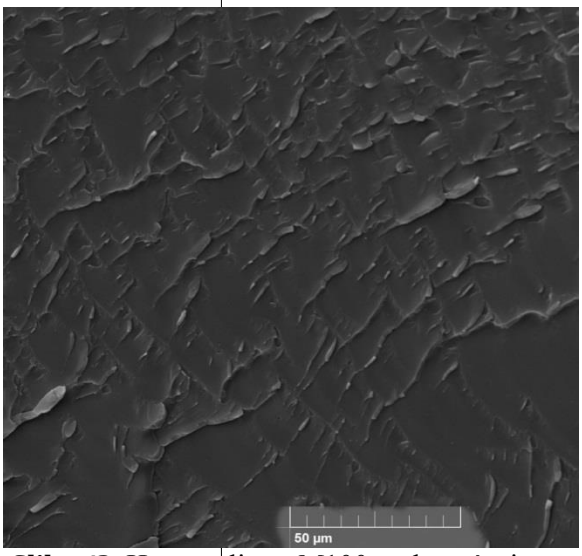
1. Kalia S., Kaith B.S., Kaur I., Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology, Springer, 2011.
2. Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2004.
3. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
4. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
5. https://www.polymersource.ca/index.php?route=product/category&path=2_5_30_1487&subtract=1&categorystart=A-9.1.2&serachproduct= (pristup: 3. 8. 2018.)
6. Wang F. P., Synthesis and Characterization of Amphiphilic Copolymer Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-co-methyl methacrylate], Advanced Materials Research, 936 (2014) 776-779 (dostupno: https://www.scientific.net/AMR.936.776)
7. https://www.polymersource.ca/index.php?route=product/category&path=2_20_127_2223_2380&subtract=1&categorystart=A-3.4.1.21&serachproduct= (pristup: 2. 8. 2018.)
8. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
9. Žmak, I., Filetin, T., Ivanković, H., Biomimetički materijali i proizvodi, Suvremeni materijali i postupci, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, (2005) 141-166
10. Bledzki, A.K., Gassan, J., Composites reinforced with cellulose based fibers, Prog. Polym. Sci., 24 (1999) 221-274
11. Miao, C., Hamad, W.Y, Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review, Cellulose, 20 (2013) 2221–2262
12. Odian, G., Principles of polymerization, Wiley-Interscience, New York, 2004.
13. Rogošić, M., Polimerizacijsko inženjerstvo, nastavni tekstovi, FKIT, Zagreb, 2013.
14. Šoljić, Jerbić, I., Kemija sintetskih polimera, Interna skripta za studente, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
15. Vaimakis, T.C., Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA), University of Ioannina, Ioannina, Greece, 2012.
16. Henies, P.J, Thermal Methods of Analysis, Chapman & Hall, Glasgow, 1995.

17. Mršić, G., Žugaj, S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Polic. sigur., 16 (2007) 179-200
18. Slokar Lj., Elektronska mikroskopija u istraživanju metala, Festival znanosti , Tehnički muzej Zagreb, Zagreb, 2014.
19. https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema#SEM%20Tescan%20Vega%203 (pristup: 17. 7. 2018.)
20. Tsagkalias, I., Manios, T., Achilias, D., Effect of Graphene Oxide on the Reaction Kinetics of Methyl Methacrylate In Situ Radical Polymerization via the Bulk or Solution Technique, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece, 2017.
21. Aldrich Polymer Products Application & Reference Information, Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point
22. https://en.wikipedia.org/wiki/Flory%E2%80%93Fox_equation (pristup: 20. 8. 2018)

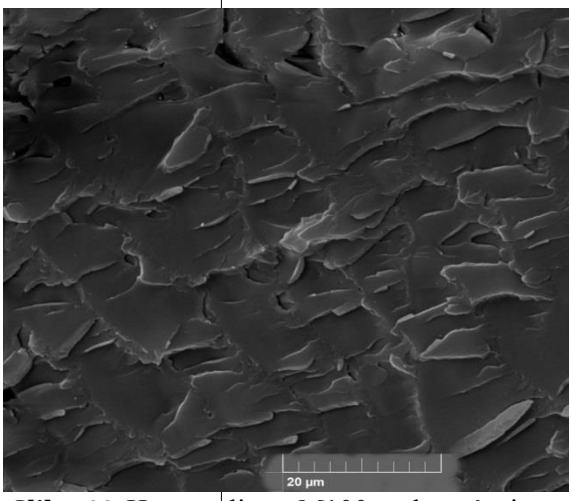
8. PRILOZI



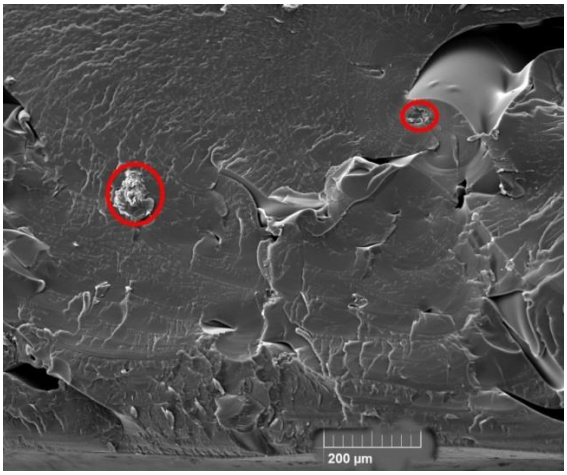
Slika 42. Homopolimer M100 pod uvećanjem 315x



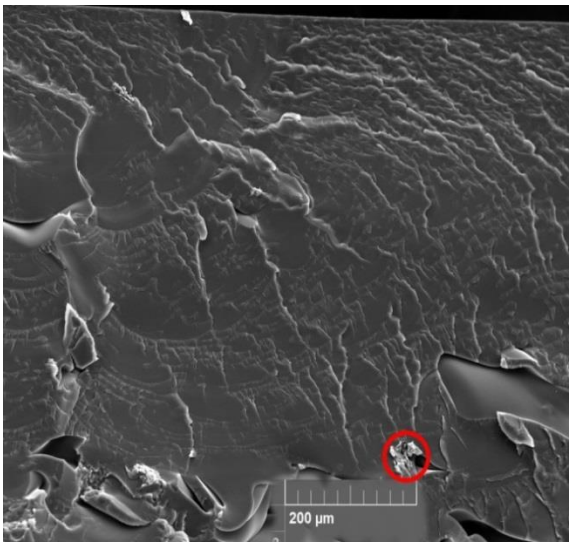
Slika 43. Homopolimer M100 pod uvećanjem 1870x



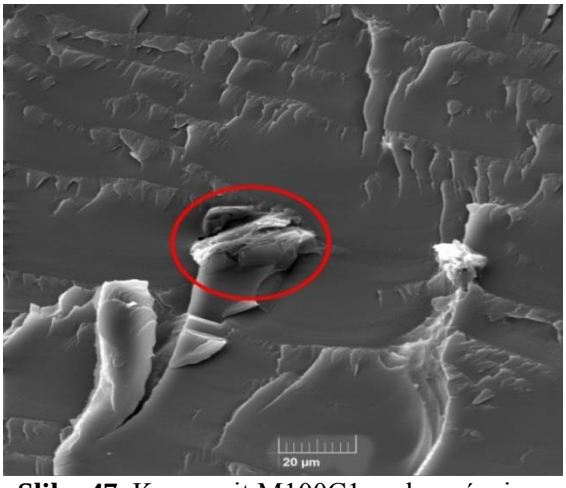
Slika 44. Homopolimer M100 pod uvećanjem od 4420x



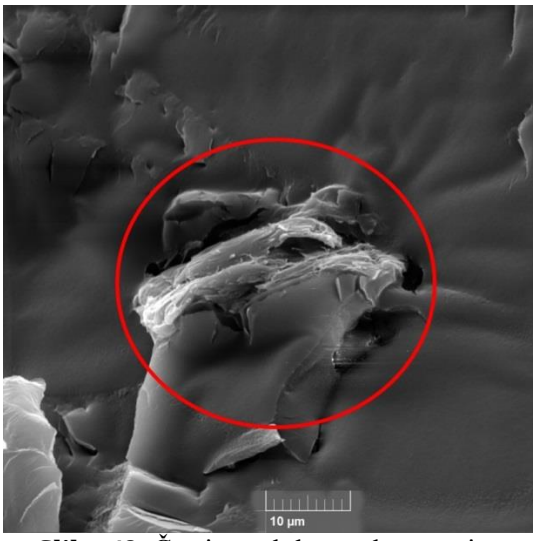
Slika 45. Kompozit M100C1 pod uvećanjem od 273x



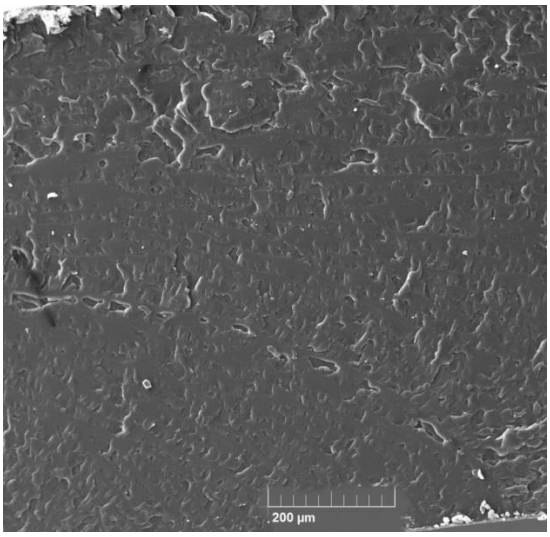
Slika 46. Kompozit M100C1 pod uvećanjem od 367x



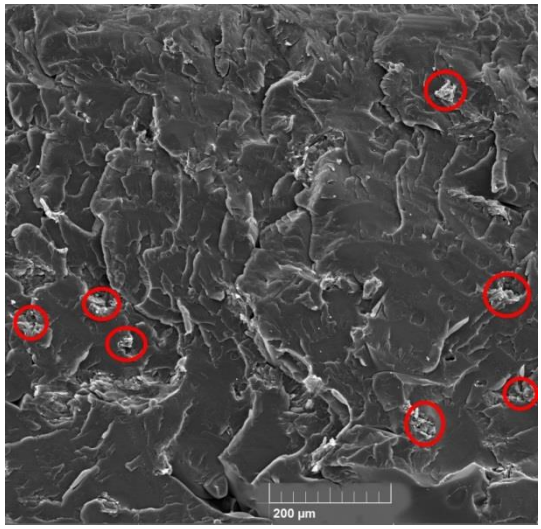
Slika 47. Kompozit M100C1 pod uvećanjem od 1800x



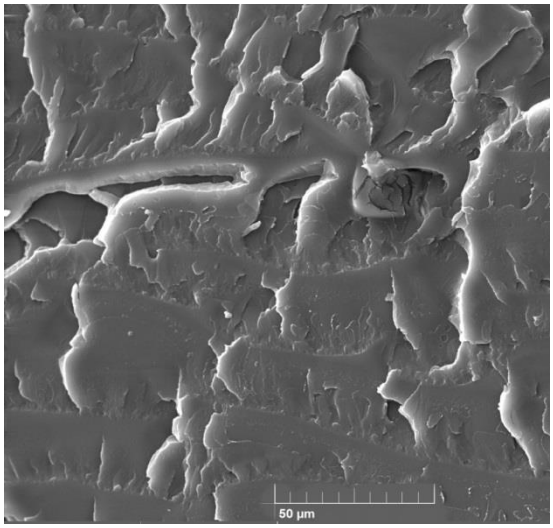
Slika 48. Čestica celuloze u kompozitu M100C1 pod uvećanjem od 4400x



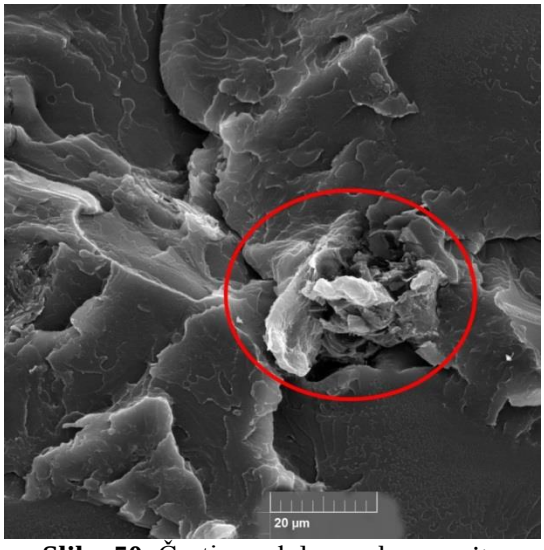
Slika 51. Kopolimer M90A10 pod uvećanjem od 340x



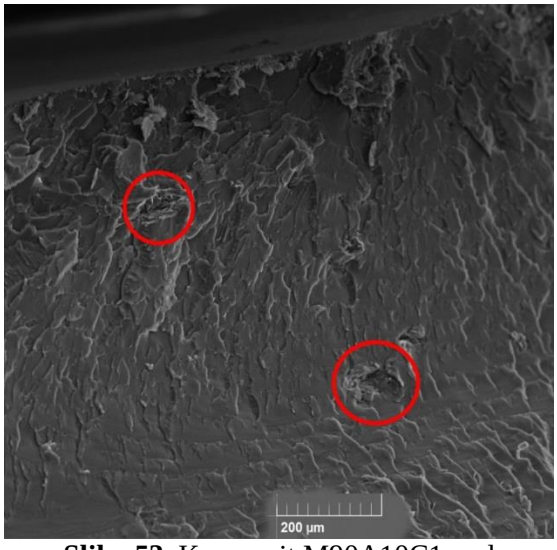
Slika 49. Kompozit M100C5 pod uvećanjem od 367x



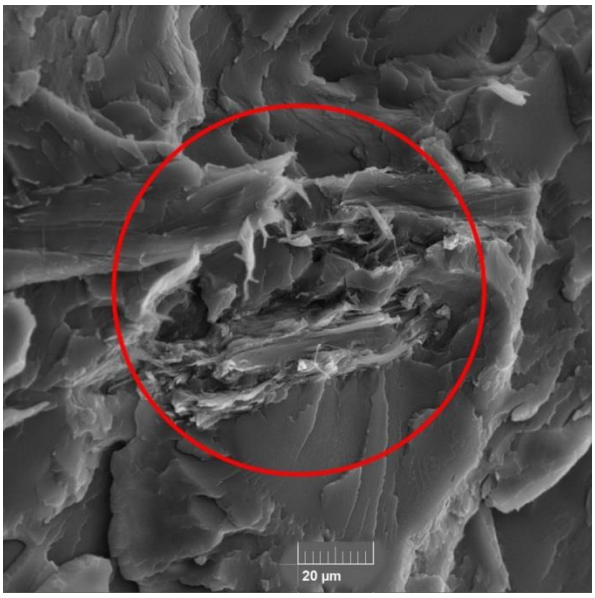
Slika 52. Kopolimer M90A10 pod uvećanjem od 1800x



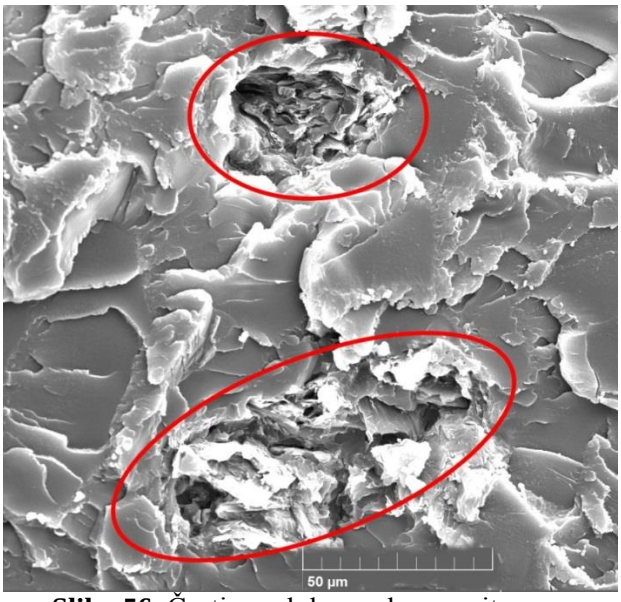
Slika 50. Čestica celuloze u kompozitu M100C5 pod uvećanjem od 1800x



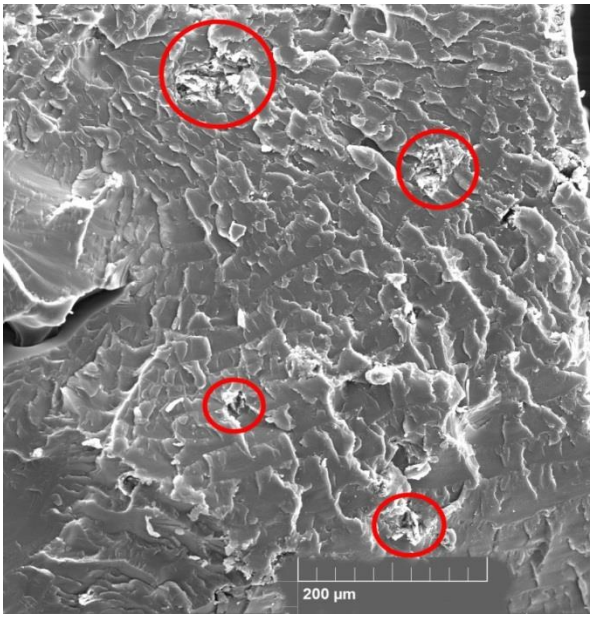
Slika 53. Kompozit M90A10C1 pod uvećanjem od 340x



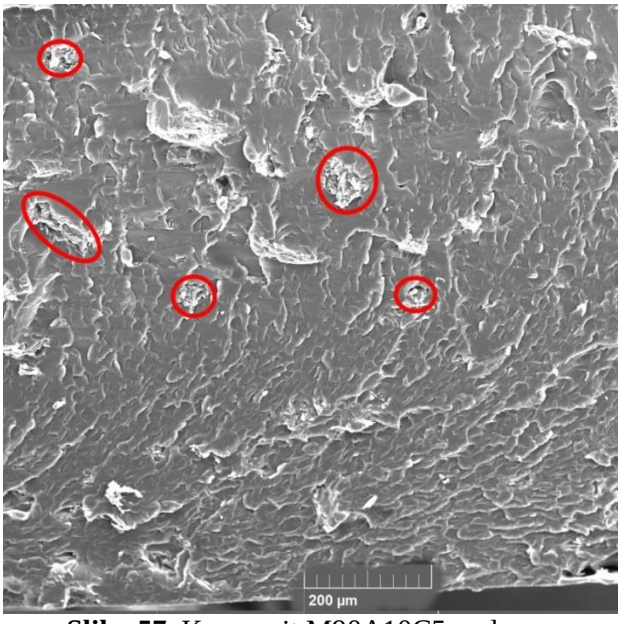
Slika 54. Kompozit M90A10C1 pod uvećanjem od 1600x



Slika 56. Čestice celuloze u kompozitu M90A10C2,5 pod povećanjem od 1800x



Slika 55. Kompozit M90A10C2,5 pod uvećanjem od 340x



Slika 57. Kompozit M90A10C5 pod povećanjem od 340x

9. ŽIVOTOPIS

[redacted] Odrasla je u Veloj Luci na otoku Korčuli, gdje je završila opću gimnaziju pri Srednjoj školi „Vela Luka“. Kao stipendistica za izvrsnost općine Vela Luka, 2015. godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studiranja obavlja ulogu demonstratora na kolegiju „Fizikalna kemija“ te je aktivni član studentskog zbora Fakulteta, a u ak. god. 2017./2018. izabrana je kao predstavnik preddiplomskog studija Ekoinženjerstvo. Zajedno sa kolegicama predstavlja Fakultet na znanstveno-sportskom natjecanju Tehnologijada 2018., gdje osvaja 2. mjesto u Case Study natjecanju. Stručnu praksu odrađuje u PLIVA Hrvatska, na odjelu TAPI Pilot pod mentorstvom Krešimira Koričića.