Priprava i karakterizacija polimernih kompozita s celulozom

Mrkalj, Kristijan

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:422031

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Mrkalj

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Kristijan Mrkalj

Predao je izrađen diplomski rad dana: 11. rujna 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Ante Jukić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Doc. dr. sc. Fabio Faraguna, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Mirela Leskovac, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 16. rujna 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristijan Mrkalj

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH KOMPOZITA S CELULOZOM

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Ante Jukić
doc. dr. sc. Fabio Faraguna (komentor)
prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Zagreb, rujan 2019.

Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Anti Jukiću na pruženoj prilici, pristupačnosti, savjetima i pomoći tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se i svome komentoru, doc. dr. sc., Fabiu Faraguni koji je vodio eksperimentalni dio ovog rada i uvijek strpljivo odgovarao na moja pitanja.

Zahvalio bih se i tehničaru Marku Jagetiću na pomoći pri provedbi eksperimenata kao i svim ostalim djelatnicima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na ugodnoj radnoj atmosferi.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i djevojci Lindi na pruženoj potpori tijekom studija.

SAŽETAK RADA

Priprava i karakterizacija polimernih kompozita s celulozom

Zbog velike kristalne savršenosti, toplinske stabilnosti te poželjnih mehaničkih svojstava, ali i izražene polarnosti, nanoceluloza se postavila kao potencijalno ojačavalo polimetakrilatnih matrica. Svrha ovog rada bila je ispitati utjecaj nanoceluloznog punila (celuloznih nanokristala) na raspodjelu molekulskih masa pripadajućih matrica, njihove toplinske prijelaze (temperature staklastog prijelaza), toplinsku stabilnost, svojstva površine (kontaktni kut) te mehanička svojstva pripremljenih nanokompozita.

U radu su ispitani *ex situ* priređeni kompoziti nanoceluloze, tj. celuloznih nanokristala (1, 2,5 i 5 mas.%; 10-20 nm × 300-900 nm s udjelom kristalnosti od 92 %) s poli(metil-metakrilatom) (PMMA) i MMA/dimetilaminoetil-metakrilatnim kopolimerom (90/10 mol.%), gdje amino-skupina dodatno doprinosi polarnosti matrice. Mikrografije skenirajućeg elektronskog mikroskopa poslužile su kako bi se ustanovilo tvori li nanoceluloza aglomerate u polimetakrilatnoj matrici. Pripremljeni kompoziti su karakterizirani kromatografijom isključenja po veličini kako bi se utvrdio utjecaj nanoceluloznog punila na molekulske mase i disperznost polimernih matrica i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kako bi se utvrdio pomak stakliśta. Termogravimetrijska analiza provedena je kako bi se odredio utjecaj nanoceluloze na toplinsku stabilnost pripremljenih kompozita. Provedeno je mjerenje kontaktnog kuta kako bi se ocijenilo utječe li nanoceluloza na kvašenje površine kompozita vodom.

Pretraživanjem lomne površine uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom pretpostavljeno je kako je sva nanoceluloza homogeno raspodijeljena kroz uzorke. Prema rezultatima diferencijalne pretražne kalorimetrije mogao se uočiti trend povećanja temperature staklastog prijelaza s povećanim udjelom celuloznih nanokristala kod kompozita s oba tipa matrica. Rezultati kromatografije isključenjem po veličini ukazuju da je prešanje na povišenim temperaturama u određenoj mjeri dovelo do blage degradacije kompozita pripravljenih s PMMA. Kod kompozita pripravljenih s kopolimerom, pronađena su dva signala; pretpostavlja da signal manjih molekulskih masa pripada neumreženom polimeru, a signal većih molekulskih masa umreženom polimeru koji je nastao u procesu prešanja. Rezultati termogravimetrijske analize potvrđuju visoku toplinsku stabilnost nanoceluloze, međutim, dodatak nanoceluloznog punila nije utjecao na temperaturu početka toplinske razgradnje. Utjecaj njenog masenog udjela u kopolimeru na toplinsku stabilnost pripremljenih kompozita nije jednoznačan; u slučaju matrice poli(metil-metakrilata) povećanje udjela nanoceluloze pomiče krivulju razgradnje prema nižim temperaturnim vrijednostima, dok je kod matrice kopolimera učinak suprotan; kompoziti s većim udjelom nanoceluloze imaju termogravimetrijske krivulje pomaknute prema većim vrijednostima. Mjerenje kontaktnog kuta ukazuje na smanjenje kontaktnog kuta s povećanim udjelom celuloznih nanokristala.

Ključne riječi: nanoceluloza, nanokompoziti, polimetakrilati

THESIS ABSTRACT

Preparation and characterization of polymer composites with cellulose

Because of its high crystallinity, thermal stability and desirable mechanical properties, but also expressed polarity, nanocellulose was set up as potential reinforcment for polymethacrylate matrices. The purpose of this study was to investigate the influence of nanocellulose (cellulose nanocrystal) fillers on the distribution of molecular weights of the respective matrices, their thermal transitions (glass transition temperatures), thermal stability, surface properties (contact angle) and mechanical properties of prepared nanocomposites.

This thesis included *ex situ* preparation of composites with nanocellulose (1, 2.5 and 5 wt%, 10-20 nm × 300-900 nm with 92% crystallinity) with poly(methyl -methacrylate) (PMMA) and MMA/dimethylaminoethyl methacrylate copolymer (90/10 mol.%) matrices. Amino group in copolymer additionally contributes to the polarity of the matrix. Scanning electron microscope micrographs were used to determine whether nanocellulose forms agglomerates in the polymethacrylate matrix. Prepared composites were characterized by size exclusion chromatography to determine the influence of nanocellulose fillers on the molecular weight and the dispersion of polymer matrices. Differential scanning calorimetry was used to determine the nanocellullse influence on the glass transition temperature. Thermogravimetric analysis was performed to determine the influence of nanocellulose on the thermal stability of the prepared composites. Contact angle measurement with water droplets was performed to assess whether nanocellulose affects the surface wetting.

By scanning the surface of the samples by scanning electron microscopy, it was assumed that all the nanocellulose was homogeneously distributed throughout samples. According to the results of differential scanning calorimetry, a trend of increased glass transition temperature with increased mass fraction of cellulose nanocrystals in composites with both matrices could be observed. Size-exclusion chromatography results indicate that hydraulic pressing at elevated temperatures led to a slight degradation of PMMA-prepared composites. For composites prepared with a copolymer, two signals were found; it is assumed that the smaller molecular weight signal belongs to the non-cross-linked molecules and the signal of higher molecular weight to the cross-linked polymer that had formed during hydraulic pressing. The results of thermogravimetric analysis confirm the high thermal stability of the nanocellulose, however, the addition of the nanocellulose filler did not affect thermal decomposition onset temperature of prepared composites. The influence of its mass fraction in the copolymer on the thermal stability of prepared composites is not equivocal; in the case of the PMMA matrix, an increase in the nanocellulose content shifts the degradation curve towards lower temperature values, whereas for the copolymer matrix the opposite is the effect; composites with a higher content of nanocellulose have thermogravimetric curves shifted to higher values. Measurement of the contact angle indicates a decrease in the contact angle with an increased mass fraction of cellulose nanocrystals.

Keywords: nanocellulose, nanocomposites, polymethacrylates

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2. 1. Polimerni materijali 2
2. 1. 1. Opći izgled makromolekule 2
2. 1. 2. Nadmolekulska struktura polimera 3
2. 1. 3. Mehaničko ponašanje polimernih materijala 4
2. 2. Radikalska polimerizacija 10
2. 3. Kopolimerizacija 14
2. 3. 1. Kopolimeri 14
2. 3. 2. Radikalska kopolimerizacija 15
2. 3. 3. Sastav kopolimera 17
2. 5. Polimetakrilati 20
2. 6. Celuloza 21
2. 6. 1. Nanoceluloza 22
2. 6. 1. 1. Celulozni nanokristali 23
2. 6. 1. 2. Celulozna nanovlakna 25
2. 6. 2. Utjecaj defekata na čvrstoću materijala 26
2. 7. Kompoziti 27
2. 7. 1. Kompoziti ojačani česticama 28
2. 7. 2. Kompoziti ojačani vlaknima 28
2. 7. 3. Polimerni kompoziti s nanocelulozom 28
3. EKSPERIMENTALNI DIO 32
3. 1. Kemikalije i materijali 32
3. 2. Priprava polimernih materijala i kompozita 33
3. 2. 1. *In situ* sinteza polimera / kopolimera 34
3. 2. 2. *Ex situ* sinteza polimera / kopolimera 36
3. 3. Karakterizacija materijala 40
3. 3. 1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM mikroskopija) 40
3. 3. 2. Kromatografija isključenjem po veličini (kromatografija na propusnom gelu) 43
3. 3. 3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 47
3. 3. 4. Termogravimetrijska analiza 48

3. 3. 5. Kontaktni kut 52
3. 3. 6. Statički rastezni pokus 55
4. REZULTATI I RASPRAVA 58
4. 1. Morfologija pripremljenih nanokompozita 58
4. 2. Raspodjela molekulskih masa 64
4. 3. Toplinski fazni prijelazi 67
4. 4. Toplinska stabilnost 68
4. 5. Kvašenje površine kompozita vodom 72
4. 6. Statički rastezni pokus 74
5. ZAKLJUČAK 76
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA 78
7. LITERATURA 81
8. ŽIVOTOPIS 83

1. UVOD

U skladu sa sve većim naglaskom na zahtjeve zaštite okoliša, velika se pozornost posvećuje uporabi biomaterijala. Iz tog razloga, industrije širom svijeta traže materijale koji se mogu komercijalno proizvesti iz obnovljivih sirovina, odnosno biomase. Tako je i celuloza kao najrašireniji prirodni polimer pridobila znatan interes istraživača zbog biorazgradivosti i obnovljivosti, te drugih obećavajućih svojstava. Sukladno navedenom, u zadnje vrijeme teži se promjeni sastava sintetskih polimera i materijala prema povećanju udjela obnovljivih ili biorazgradivih sastavnica. Među njima su i polimerni kompoziti ojačani nanocelulozom kao jedno od mogućih rješenja, a smatra se da mogu poslužiti u proizvodnji ploča, filmova, folija, ambalažnih materijala i slično.

Kod većine materijala, izmjerena lomna čvrstoća značajno je manja od one predviđene teorijom. Razlika se pripisuje postojanju mikroskopskih nesavršenosti, pukotinama i ogrebotinama koje su uvijek prisutne, kako na površini tako i u masi materijala, a koje uzrokuju koncentraciju naprezanja u svojoj neposrednoj blizini. S druge strane, viskeri su monokristali velikog omjera duljine i promjera koji zbog svojih malih dimenzija imaju visok stupanj kristalne savršenosti, odnosno gotovo ne posjeduju nesavršenosti/greške u strukturi pa se njihove teorijske vrijednosti rastezne čvrstoće približavaju stvarnima. Jedan od glavnih oblika nanoceluloze koja se primjenjuje kao punilo, celulozni nanokristali, predstavljaju takva kruta vlakna vrlo visoke kristalnosti, pa su stoga i posebno zanimljivi kao ojačavala za polimerne nanokompozite.

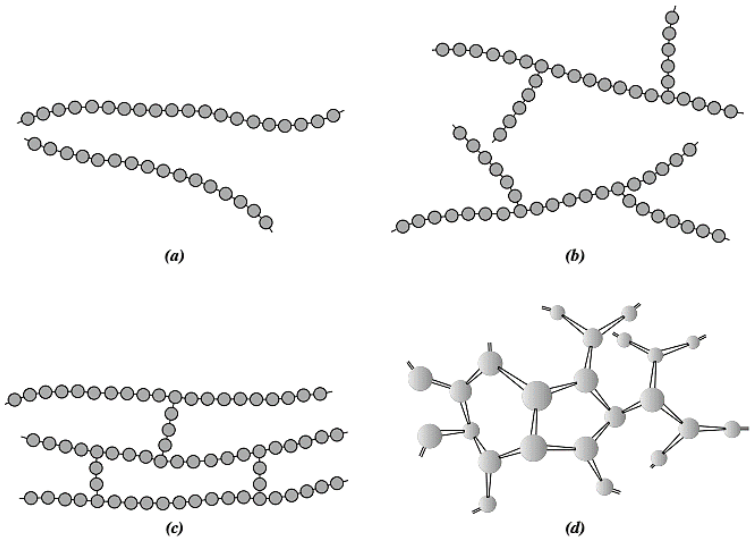
Međutim, zbog polarnosti celuloze, takva ojačavala mogu biti podnošljiva samo s hidrofilnim matricama. Tako, privlačne sile između polimetakrilata i nanoceluloze omogućuju njenu homogenu raspodjelu unutar matrice, pri čemu, ovisno o udjelu, vlakna nanoceluloze formiraju mreže koje smanjuju slobodu gibanja polimernih molekula pa posljedično rastu krutost i čvrstoća kompozita.

U ovom radu će se ispitati *ex situ* priređeni kompoziti nanoceluloze, tj. celuloznih nanokristala s poli(metil-metakrilatom) (PMMA) i MMA/dimetilaminoetil-metakrilatnim kopolimerom (90/10 mol.%). Pripremljeni kompoziti će se karakterizirati skenirajućom elektronskom mikroskopijom kako bi se ispitala njihova morfologija, kromatografijom isključenja po veličini kako bi se utvrdila raspodjela molekulskih masa, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom koja će dati uvid u toplinske fazne prijelaze, termogravimetrijskom analizom radi ispitivanja toplinske stabilnosti i mjerenjem kontaktnog kuta koje će pokazati kakvo je kvašenje kompozita vodom.

2. TEORIJSKI DIO

2. 1. Polimerni materijali

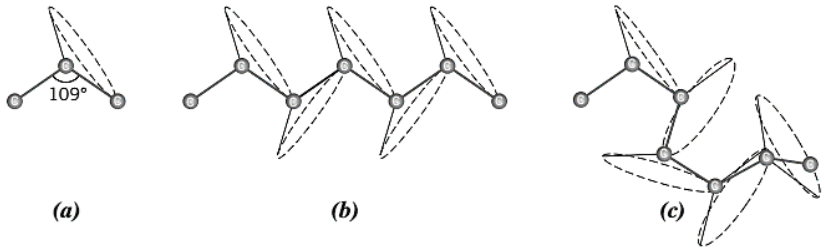
2. 1. 1. Opći izgled makromolekule



Slika 1. Opći izgled makromolekule [1]

Polimeri su molekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) koje se povezuju u dugačke lance. Linearni polimeri (a) se sastoje od monomernih jedinica koje su u potpunosti povezane u jedan ravni lanac. S druge strane, razgranati polimeri (b) imaju poprečno ugrađene lance koji najčešće nastaju sporednim reakcijama tijekom reakcije polimerizacije. Takve bočne grane značajno otežavaju pakiranje tj. kristalizaciju polimera u usporedbi s prethodno navedenima pa su ovakvi polimeri manjih gustoća. Rahlo umreženi polimeri (c) mogu se zamisliti kao premošteni ravnolančani polimeri. Proces umreženja provodi se stvaranjem novih kovalentnih veza, primjerice dodavanjem sumpora, kako se proizvodi umreženi (vulkanizirani) kaučuk, odnosno guma. Potpuno tj. prostorno umreženi polimeri (duromeri) se sastoje od monomera koji mogu stvoriti tri ili više kovalentnih veza što vodi do stvaranja prostornih umreženja. Općenito, polimeri koji su vrlo gusto umreženi mogu se smatrati duromerima.

Jednostruke kovalentne veze mogu se rotirati, a njihovom rotacijom se opisuje konus kako je prikazano na slici 2.



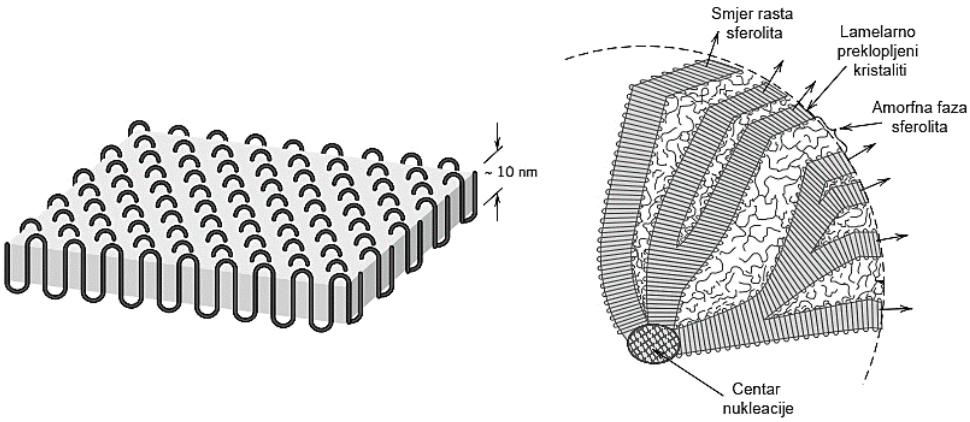
Slika 2. Rotacija jednostrukih kovalentnih veza polimernih molekula [1]

Ako se svaka veza tijekom rotacije zaustavi u nasumičnom položaju, nastat će oblik kakav je prikazan na slici 2, c, a ako se taj oblik preslika kroz mnogo veći doseg tj. kroz cijeli polimerni

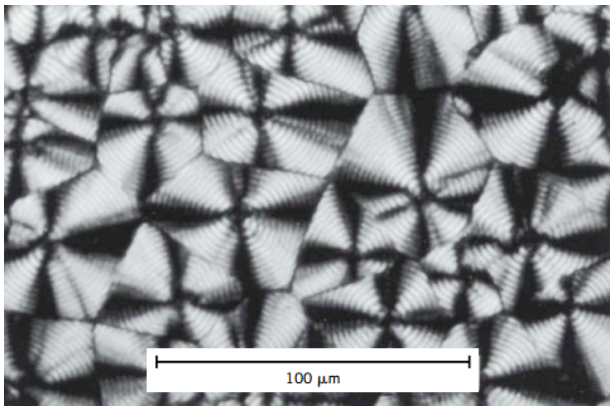
lanac, unutar jedne takve makromolekule može doći do značajnog ispreplitanja što objašnjava duktilnost polimera – primjenom vanjskog opterećenja, makromolekula se izdužuje u smjeru djelovanja sile. Takva rotacijska fleksibilnost nije ostvariva kod polimera koji imaju višestruke veze budući da su one krute. Također, polimeri s voluminoznim bočnim skupinama zbog steričkih djelovanja imaju otežanu rotaciju čega je najbolji primjer polistiren koji se značajno razlikuje u duktilnosti od srodnog vinilnog polimera polipropilena.

2. 1. 2. Nadmolekulska struktura polimera

Uređeno (kristalno) stanje je kod polimernih materijala teže postići zbog složenije molekulske strukture (zapetljanja i uvijanja makromolekula) nego kod metala i keramika. Naime, nije vjerojatno postići potpuno kristalno stanje pa se ono izražava u udjelima, odnosno polimeri mogu biti tek djelomično kristalasti. Što je veći udio kristalnosti, veća je gustoća polimera jer je gustoća pakiranja u kristalu veća nego u amorfnoj fazi. Kristalasti polimeri su uobičajeno čvršći, slabije topivi te otporniji na mekšanje pri većim temperaturama, što je prikazano na slici 8, a. Udio kristalnosti ovisi o složenosti jedinica – voluminozne skupine otežavaju pakiranje, kao i bočne grane. Umreženi polimeri su u pravilu u potpunosti amorfni jer premoštenja onemogućuju gusto pravilno pakiranje. Ako se govori o kopolimerima, najlakše kristaliziraju oni koji imaju pravilniji poredak jedinica. U tom smislu, alternirajući (naizmjenični) i bločni kopolimeri imaju najveću tendenciju stvaranja kristala. Statistički i razgranati kopolimeri su u pravilu amorfni.



Slika 3. Kristalnost polimera – lamele (lijevo) i sferolit (desno) [1]



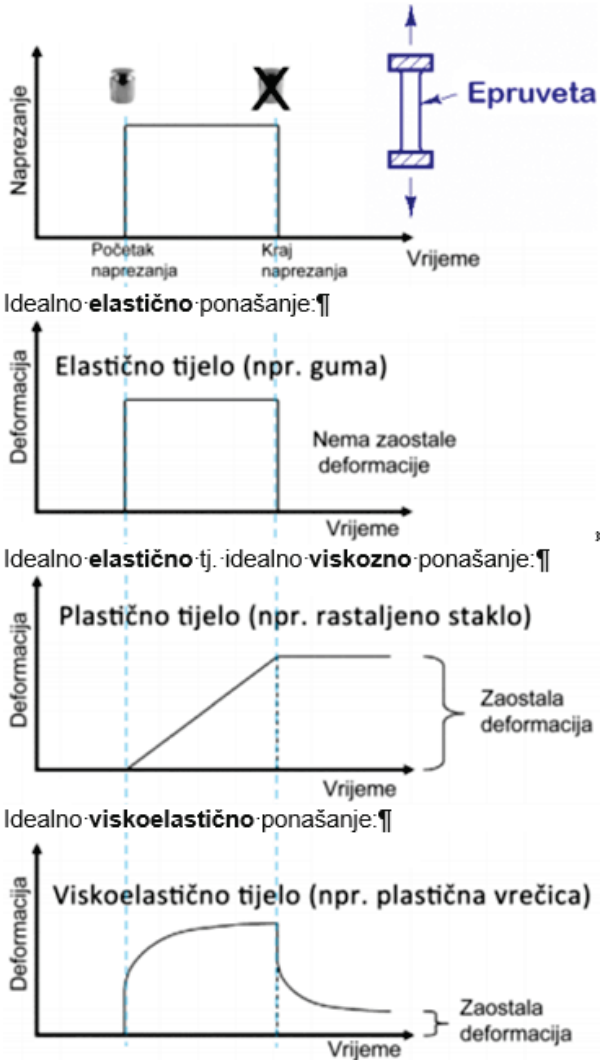
Slika 4. Sferolitna struktura polietilena [1]

Semikristalni polimeri sastoje se od malih kristalnih domena koje se nazivaju kristalitima i koje su okružene amorfnim domenama. Kristaliti nastaju savijanjem makromolekula u tzv. lamele. Takve lamele mogu dalje stvarati različite strukture od kojih su najuobičajeniji sferoliti – polimerni analozi zrnima polikristalnih metala ili keramika. Kristali polimera također posjeduju defekte. Primjer toga su vakancije koje nastaju na krajeva polimernog lanca, bočne grane, mikro-amorfne domene, vijčane dislokacije, površine lamela i slično.

Kad se uzorak amorfnog polimera rastezno optereti, molekule su prisiljene poravnati se u smjeru djelovanja sile uslijed čega nadmolekulska struktura postaje uređenija što smanjuje sadržaj entropije. Kad se uzorak rastereti, molekule će se brzo vratiti u neuređeno tj. amorfno stanje veće entropije. U tom smislu, elastičnost je posljedica spontane težnje prema stanju veće entropije i ne mora biti nužno posljedica umreženja što objašnjava elastičnost prirodnog kaučuka. Ipak, kako bi se povećala elastičnost elastomera, provodi se njihovo umrežavanje. Kad su polimerni lanci povezani, teže ih je izvući iz prvobitnih položaja što povoljno utječe na elastičnost. Međutim, umrežavanje onemogućuje taljenje polimera jer se suštinski jedna molekula ne može rastaliti. Je li amorfni polimer plastomer ili elastomer ovisi o njegovoj temperaturi staklastog prijelaza. Ako amorfni polimer ima staklište ispod sobne temperature (odnosno nalazi se u viskoelastičnom stanju), bit će elastomer jer je na sobnoj temperaturi mekan i fleksibilan. S druge strane, ako amorfni polimer ima staklište iznad sobne temperature (odnosno nalazi se u staklastom stanju), bit će plastomer.

2. 1. 3. Mehaničko ponašanje polimernih materijala

Mehanička svojstva polimera pri niskim temperaturama (ispod staklišta) mogu biti elastične prirode, u skladu s Hookeovim zakonom. Na najvišim temperaturama (iznad tecišta) prevladava viskozno, tj. kapljevito stanje. Pri umjerenim temperaturama (između staklišta i tecišta), polimer je čvrsta tvar koja pokazuje kombinaciju mehaničkih svojstava između ovih dviju krajnosti; stanje koje se naziva viskoelastičnost. Kaže se da je na tom temperaturnom području polimer u viskoelastičnom (gumastom, odnosno „kaučukastom“) stanju.



Slika 5. Deformacija polimernih materijala u vremenu nakon djelovanja naprezanja; elastično, plastično (viskozno) i viskoelastično [2]

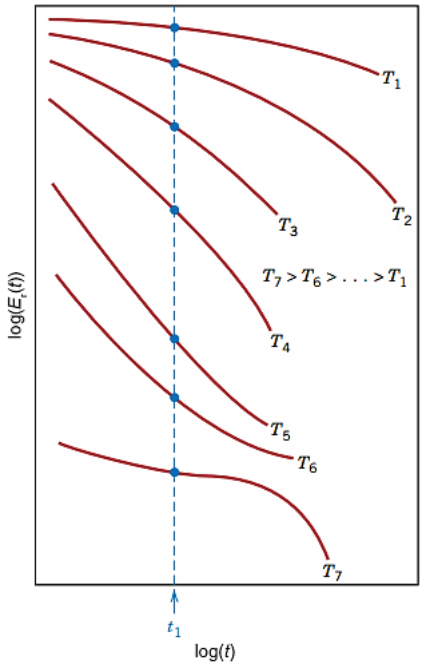
Elastična deformacija je trenutna, što znači da se deformacija pojavljuje u trenutku kad se uzorak opterećuje, odnosno kad nastupa naprezanje. Nakon prestanka djelovanja vanjskog opterećenja, deformacija se potpuno oporavlja – materijal preuzima svoje izvorne dimenzije. Nasuprot tome, kod potpuno viskoznog (plastičnog) ponašanja, deformacija nije trenutačna već raste u vremenu. Također, takva deformacija nije ni reverzibilna već u potpunosti zaostaje u materijalu nakon prestanka djelovanja opterećenja. Između tih dviju krajnosti leži viskoelastično ponašanje. Nakon što se uzorak optereti, slijedi trenutna elastična deformacija, nakon koje slijedi viskozna, vremenski ovisna deformacija, a prestankom djelovanja opterećenja vrati se elastični dio deformacije.

Viskoelastično ponašanje polimernih materijala je ovisno i o vremenu i o temperaturi, što se može provjeriti eksperimentom. Uzorak se naglo istegne do predodređene duljine, a zatim se mjeri sila tj. naprezanje koje je potrebno za održavanje te razine istegnutosti kao funkcija vremena, dok se temperatura drži konstantnom. Proizlazi da se naprezanje smanjuje s vremenom uslijed molekulskih relaksacija koje se odvijaju u polimernom materijalu. Time se definira relaksacijski modul, $E_{\mathrm{r}}(t)$, vremenski ovisan modul elastičnosti viskoelastičnih materijala. Ta pojava naziva se relaksacija i karakterizira ju postupno opadanje naprezanja u

vremenu pri konstantnoj deformaciji što znači da je za isto produljenje uzorka potrebna manja rastezna sila. Relaksacijski modul opisuje se jednadžbom 1:

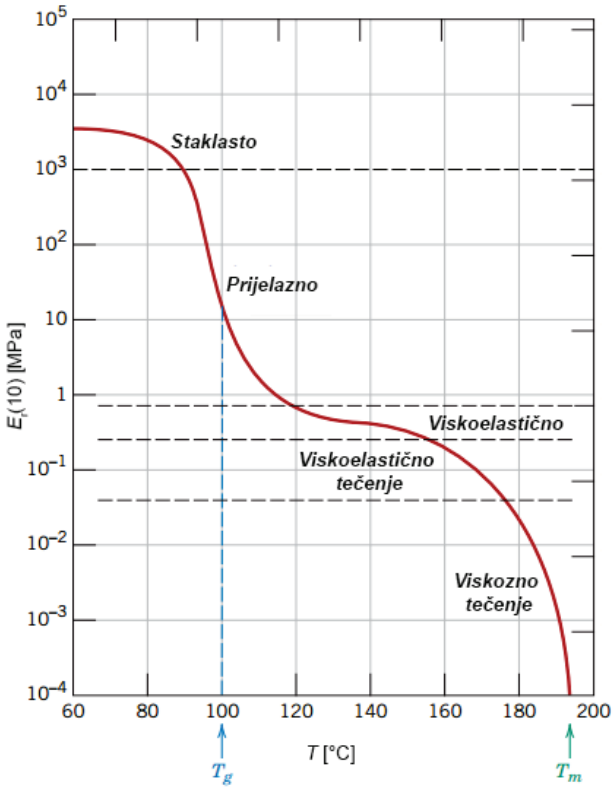
$$E_{\mathrm{r}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \tag{1}$$

$\sigma(t)$ je mjereno naprezanje koje je funkcija vremena, a ε_0 je održavano istezanje, dakle konstantna vrijednost. Nadalje, iznos ovog modula je funkcija temperature. Kako bi se okarakteriziralo viskoelastično ponašanje polimernih materijala, izotermna mjerenja moraju biti provedena na cijelom rasponu temperatura. Na slici 6 su prikazana takva mjerenja kao ovisnost $\log[E_{\mathrm{r}}(t)]$ o $\log(t)$. Prikazane su krivulje za različite temperature. Iznos modula se smanjuje s vremenom i pri višim temperaturama pomiče pri nižim vrijednostima.



Slika 6. Ovisnost relaksacijskog modula o vremenu [1]

Kako bi se jasnije pokazala ovisnost modula relaksacije o temperaturi za neko vrijeme djelovanja opterećenja, uzete su vrijednosti $log[E_{\mathrm{r}}(t)]$ za isto vrijeme t_1, a zatim grafički prikazane na slici 7 u ovisnosti o temperaturi, T. Konkretno, naprezanje je mjereno nakon 10 sekundi i stavljeno u omjer s deformacijom kako bi se dobio relaksacijski modul $E_{\mathrm{r}}(10)$. Važno je napomenuti da smanjenje brzine deformacije na relaksacijski modul ima isti utjecaj kao i povećanje temperature.



Slika 7. Ovisnost relaksacijskog modula o temperaturi i odgovarajuća područja [1]

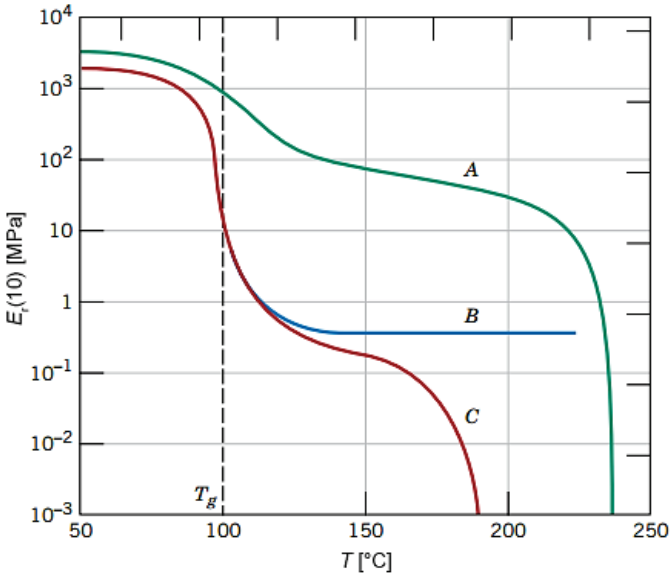
Na najnižim temperaturama, u tzv. staklastom području, materijal je krut, a modul relaksacije je gotovo neovisan o temperaturi. Molekulski lanci su u suštini zamrznuti na mjestu.

Kako se temperatura povećava, $E_r(10)$ se naglo smanjuje. Za to područje se kaže da je prijelazno tj. područje staklastog prijelaza, u kojem se nalazi i staklište, T_g. U tom temperaturnom području deformacija je vremenski ovisna i ne u potpunosti povrativa. Kad se polimerni materijal ohladi ispod staklišta, on postaje krut i krhak poput stakla.

Daljnjim zagrijavanjem prelazi se u viskoelastično područje, gdje se materijal deformira viskoelastično i modul relaksacije je gotovo neovisan o temperaturi. Ovdje je prisutna i elastična i viskozna komponenta, a deformacija se lako ostvaruje jer je krutost tj. modul elastičnosti relativno mali. Gibanja koja daju savitljivost polimeru u ovom području (području iznad staklišta) su segmentna gibanja dugog dometa.

Zadnja dva visokotemperaturna područja su područje viskoelastičnog tečenja i viskofluidnog tečenja. U području viskoelastičnog tečenja, polimer je vrlo viskozna kapljevina koja ima i elastične i viskozne komponente toka. Kroz područje viskoznog tečenja, modul se drastično smanjuje s povećanjem temperature. Deformacijsko ponašanje viskoznog polimera se opisuje pomoću viskoznosti, mjere otpora na tečenje pomoću smičnih sila. U tom smislu, amorfni polimeri, ali i amorfne faze u semikristalnim polimerima nikad nisu krutine u termodinamičkom smislu. Naime, prelazak u kruto stanje iz tekućeg može se zamisliti kao postepeno povećavanje viskoznosti. Iz tog razloga, polimerni materijali se mogu zamisliti kao smjese makromolekula zamrznutih u položaju, odnosno kapljevine gotovo beskonačnih viskoznosti.

$logE_{\mathrm{r}}(10) - T$ krivulje su prikazane za polimere različitih molekulskih konfiguracija. Krivulja C je identična krivulji sa slike 7. Kod rahlo umreženog polimera (krivulja B), viskoelastično područje stvara plato koji se proteže do temperature na kojoj dolazi do razgradnje – ovakav polimer neće prijeći u kapljevito stanje. Ako bi se dodatno povećala gustoća umreženja, povećala bi se duljina platoa. Ovako se ponašaju gume tj. umreženi elastomeri i uobičajeno se koriste na temperaturama platoa. Prikazana je i krivulja A za kristalasti polimer. Pad u vrijednosti $E_{\mathrm{r}}(10)$ na temperaturi stakliśta je manje izražen nego kod ostalih krivulja jer je manji udio materijala amorfan i prolazi kroz staklasti prijelaz. Nadalje, modul elastičnosti je relativno velik kroz cijeli temperaturni raspon sve dok se temperatura ne približi talištu.



Slika 8. Ovisnost relaksacijskog modula o temperaturi za različite polimerne materijale [1]

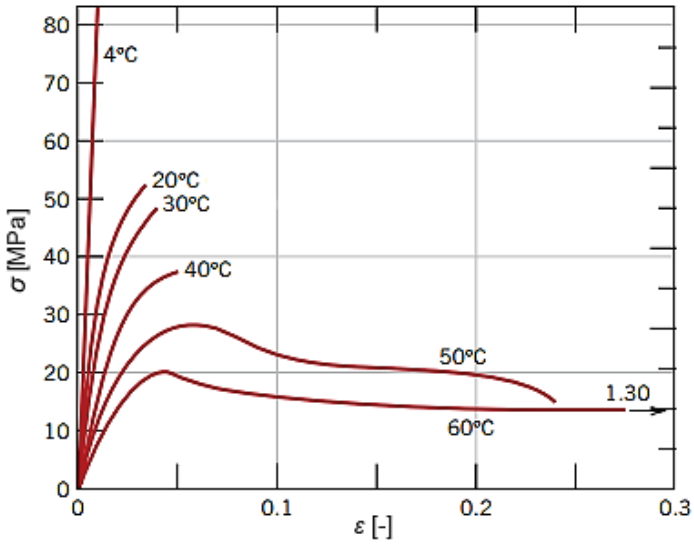
Prema mehaničkim svojstvima koje posjeduju na povišenim temperaturama polimere možemo podijeliti na plastomere i duroplaste. U plastomere spadaju linearni i razgranati polimeri (općenito neumreženi), a karakterizira ih pojava reverzibilnog prelaska u kapljevito stanje. Takvi su polimeri prikazani krivuljama A i C. Kinetička energija na visokim temperaturama nadvladava međumolekulske sile koje drže molekule na okupu što znatno povećava pokretljivost individualnih molekula i omogućava prelazak u kapljevito stanje. Kad se temperatura još povisi, doći će do toplinske degradacije. U duroplaste općenito spadaju umreženi polimeri. Umreženja fiksiraju molekulske lance koje veća kinetička energija ne može nadvladati niti se pojedinačne molekule mogu odvojiti pa se ovakvi polimeri ne mogu prevesti u kapljevito stanje već dolazi do toplinske degradacije, odnosno pucanja kemijskih veza.

Potpuno analogno pojavi relaksacije, polimerni materijali su skloni vremenski ovisnoj deformaciji kad se razina naprezanja tj. opterećenja drži konstantnim. To je pojava puzanja – kontinuiranog rasta deformacije pri konstantom opterećenju. Testovi na puzanje se provode tako što se rastezno opterećenje trenutačno postavi na neku zadanu vrijednost naprezanja i održava konstantnom, a zatim mjeri istezanje kao funkcija vremena. Rezultati se prikazuju kao vremenski ovisan modul puzanja, koji se opisuje izrazom 2:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \tag{2}$$

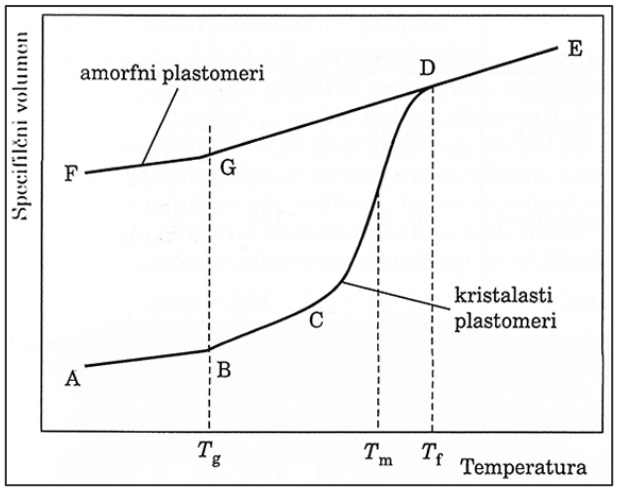
Gdje je σ_0 primijenjeno naprezanje, a $\varepsilon(t)$ vremenski ovisno istezanje. Vremenom pada modul jer se povećava istezanje. Testovi se provode u izotermnim uvjetima. Modul puzanja, $E_c(t)$ je također ovisan o temperaturi i smanjuje se njenim povećanjem jer je tad deformabilnost veća pa istezanje raste.

Zbog svih navedenih pojava, mehanička svojstva polimera mogu se značajno mijenjati kroz razmjerno mali temperaturni raspon što se može najbolje uočiti promatranjem krivulja naprezanje–istezanje. Na slici 9 prikazane su krivulje za poli(metil-metakrilat). Kako se temperatura smanjuje, raste krutost (modul elastičnosti), a s njim i rastezna čvrstoća, ali se gubi duktilnost što je posljedica manje pokretljivosti makromolekula na nižoj temperaturi.



Slika 9. Krivulje naprezanje–istezanje za PMMA pri različitim temperaturama [1]

Amorfni plastomeri se nalaze u konformaciji tzv. statističkog klupka. Zbog slabe gibljivosti pri sobnoj temperaturi (temperaturi upotrebe), nalaze se u staklastom stanju. Zagrijavanjem prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje pri temperaturi koja se naziva staklište kod koje dolazi do koordinativnog gibanja makromolekulskih segmenata. Daljnjim zagrijavanjem pri temperaturi tecišta dolazi do gibanja čitavih makromolekula i prijelaza iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Kristalasti plastomeri uz sve što je navedeno za amorfne plastomere posjeduju i talište koje se isključivo odnosi na kristalne domene. Kristalni materijali imaju diskontinuiranu (skokovitu) promjenu u specifičnom volumenu na temperaturi taljenja što znači da im se volumen značajno promijeni, ali tek pri faznom prijelazu. Krivulja amorfnog materijala je uglavnom kontinuirana, ali joj se blago promijeni nagib na staklištu. Kristalasti (semikristalni) polimeri nalaze se između ta dva ekstrema i posjeduju oba prijelaza – amorfna faza prolazi kroz staklište, a kristalna kroz talište. Staklište je vrlo važna značajka polimera jer definira maksimalnu temperaturu njihove uporabe.



Slika 10. Promjena specifičnog volumena s temperaturom [3]

2. 2. Radikalska polimerizacija

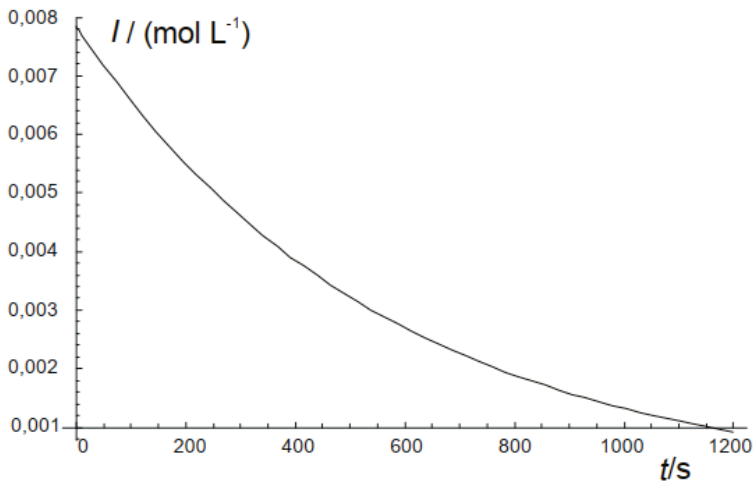
Radikalska polimerizacija počinje stupnjem inicijacije. On uključuje homolitički raspad molekula inicijatora koje se tako raspadaju na dva radikala: $\left(I \overset{k_\mathrm{d}}{\rightarrow} 2I\bullet\right)$

Kinetički izraz raspada glasi:

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{d} I \tag{3}$$

Gdje je I koncentracija radikala, a k_d konstanta disocijacije odnosno raspada inicijatora. Rješenje te diferencijalne jednadžbe je izraz koji govori da se u kotlastom reaktoru koncentracija inicijatora eksponencijalno smanjuje s vremenom:

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-k_\mathrm{d} t} \tag{4}$$



Slika 11. Promjena koncentracije inicijatora u vremenu tijekom šaržne polimerizacije pri konstantnoj temperaturi [4]

Formalno gledano, još je jedna reakcija uključena u inicijaciju, a to je reakcija nastalog radikala s monomernom molekulom. Međutim, ta reakcija je vrlo brza u usporedbi s prethodno navedenom tako da je usko grlo inicijacije zapravo raspad inicijatora.

Sljedeći je stupanj propagacija. Prvi dio monomera se troši u reakciji s inicijatorskim radikalima. Budući da se sâm inicijator polako raspada, a njegovi radikali u vrlo kratkom vremenu reagiraju s monomerom, brzina potrošnje monomera suštinski je definirana uskim grlom, odnosno brzinom raspada inicijatora. Drugi dio monomera troši se na reakciju s već postojećim radikalima. Kinetički izraz potrošnje monomera glasi:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = -2fk_\mathrm{d}I - k_\mathrm{p}M\sum_{r=1}^{\infty} R_\mathrm{r} \tag{5}$$

Dio inicijatorskih radikala koji reagira s monomerima koncentracije M je u kinetičkom izrazu potrošnje monomera označen simbolom f, dok faktor 2 uzima pretpostavku da raspadom inicijatora nastaju dva radikala. Konstanta brzine propagacije označena je simbolom k_p, dok R_r predstavlja koncentraciju radikala stupnja polimerizacije r.

Polimerne molekule u reakcijskom sustavu nastaju u stupnju terminacije, tj. terminacijskim reakcijama. U slučaju izostanka reakcija prijenosa rasta lanca, kinetički izraz terminacije svodi se na:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = k_\mathrm{t}R^2 \tag{6}$$

Gdje je P koncentracija polimera, a k_t konstanta terminacije. Dva su osnovna mehanizma terminacije. Pri terminaciji disproporcioniranjem dolazi do prelaska protona (jezgre vodikova atoma) s jednog polimernog radikala na drugi. Pritom radikal koji je donirao proton prelazi u polimernu molekulu s terminalnim nezasićenjem, dok radikal koji je preuzeo proton terminira kao zasićena molekula. Nasuprot tomu mehanizmu stoji mehanizam kombiniranjem gdje se dva rastuća radikala spajaju u zasićenu polimernu molekulu. Terminacija disproporcioniranjem (dominantna za metil-metakrilat) daje manje molekulske mase, ali šire raspodjele, u odnosu na terminaciju kombiniranjem. Ako se polimerizacija vodi šaržno, koncentracija polimernih molekula u reakcijskoj smjesi raste kako reakcija napreduje.

Kako bi se došlo do izraza za koncentraciju radikala, uvodi se pretpostavka o stacionarnom stanju. Prema toj pretpostavci, unutar nekoliko sekundi od početka polimerizacijske reakcije, izjednačavaju se brzine inicijacije (nastajanja novih radikala) i terminacije (nestajanje radikala). Drugim riječima, koliko radikala nastane u jedinici vremena, toliko ih nestane. Dotično se može opisati izrazom:

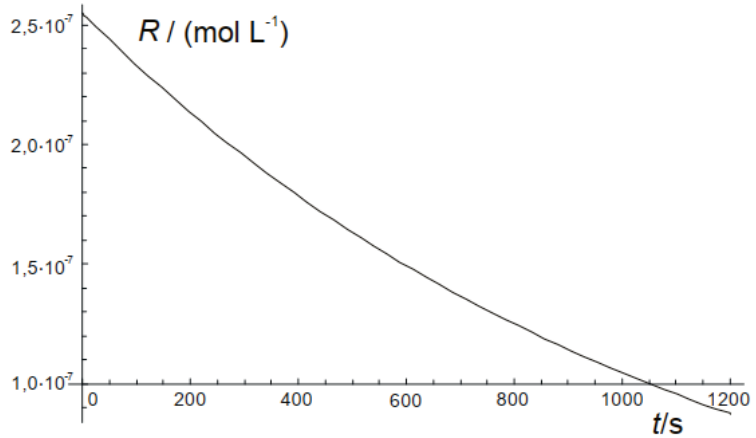
$$2fk_\mathrm{d}I = k_\mathrm{t}R^2 \tag{7}$$

Iz kojeg se može izvući koncentracija radikala.

$$R = \sqrt{\frac{2fk_{\mathrm{d}}I}{k_{\mathrm{t}}}} \tag{8}$$

Uzevši u obzir da koncentracija inicijatora pada s vremenom (utvrđeno jednadžbom 4), koncentracija radikala također pada kako reakcija napreduje:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_{\mathrm{d}}I_0\mathrm{e}^{-k_{\mathrm{d}}t}}{k_{\mathrm{t}}}} \tag{9}$$



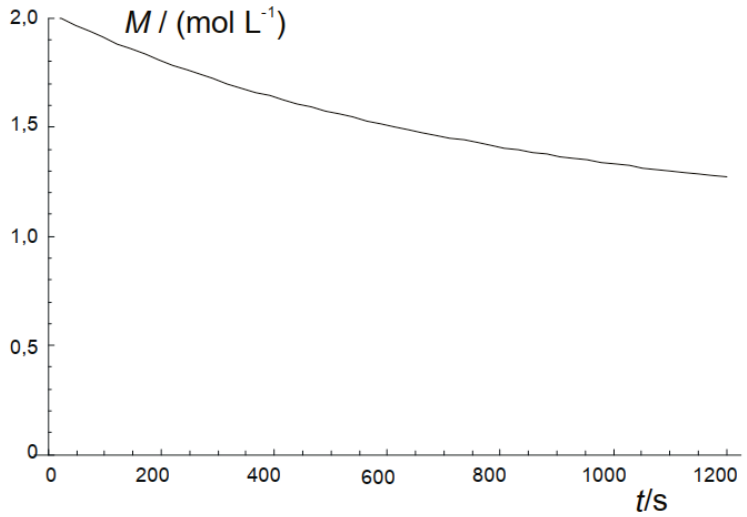
Slika 12. Promjena koncentracije radikala u vremenu tijekom šaržne polimerizacije pri konstantnoj temperaturi [4]

Zanemari li se po pretpostavci dugog lanca udio monomera koji reagira inicijatorskim radikalima u odnosu na udio koji reagira s rastućim polimernim radikalima, proizlazi zaključak da se glavnina monomera troši na stvaranje dugačkih polimernih lanaca. Kinetički izraz glasi:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{p}}MR \tag{10}$$

Obzirom da koncentracija radikala pada s vremenom (utvrđeno jednadžbom 9), padat će i brzina konverzije monomera u polimer. Uvrsti li se u izraz 10 vremenska ovisnost koncentracije radikala i on integrira, dobit će se jednadžba koji opisuje pad koncentracije monomera kako polimerizacija napreduje:

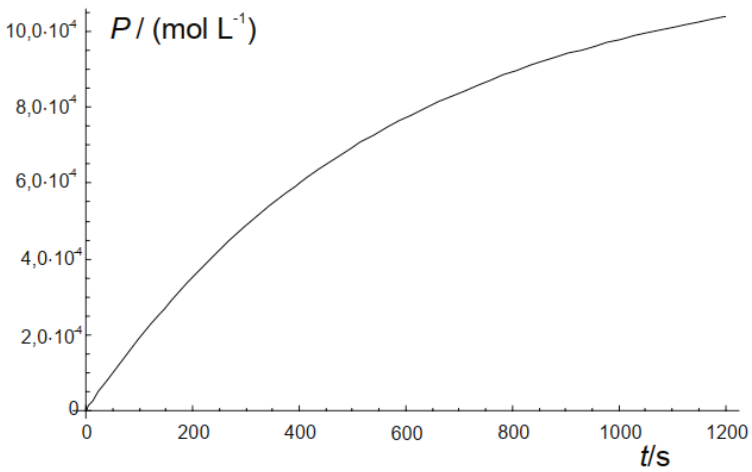
$$M = M_0\mathrm{e}^{-2k_{\mathrm{p}}\sqrt{\frac{2I_0f}{k_{\mathrm{t}}k_{\mathrm{d}}}}\left(1-\sqrt{\mathrm{e}^{-k_{\mathrm{d}}t}}\right)} \tag{11}$$



Slika 13. Promjena koncentracije monomera u vremenu tijekom šaržne polimerizacije pri konstantnoj temperaturi [4]

Prilikom šaržnog vođenja polimerizacije, polimerne molekule se akumuliraju, pa ukupna koncentracija polimera raste. Izraz koji to opisuje izvodi se iz jednadžbe 6 nakon uvrštavanja koncentracije slobodnih radikala i potpunog integriranja. Rezultat je:

$$P = 2fI_0\left(1 - \mathrm{e}^{-k_\mathrm{d}t}\right) \tag{12}$$



Slika 14. Promjena koncentracije polimera u vremenu tijekom šaržne polimerizacije pri konstantnoj temperaturi [4]

Kinetička duljina lanca, υ, predstavlja omjer brzina propagacije (brzine polimerizacije) i brzine terminacije i predstavlja broj vezanih monomernih jedinica po jednom rastućem radikalu:

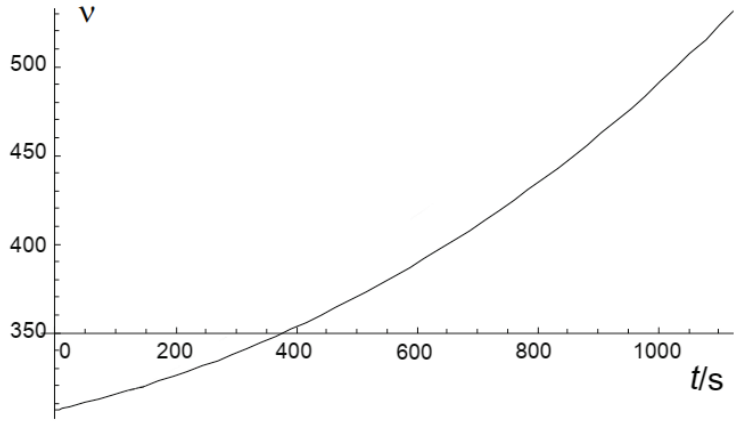
$$\upsilon = \frac{k_\mathrm{p}MR}{k_\mathrm{t}R^2} = \frac{k_\mathrm{p}M\sqrt{\frac{2fk_\mathrm{d}I}{k_\mathrm{t}}}}{k_\mathrm{t}\frac{2fk_\mathrm{d}I}{k_\mathrm{t}}} = \frac{k_\mathrm{p}M}{\sqrt{2fk_\mathrm{d}Ik_\mathrm{t}}} \tag{13}$$

Kinetička duljina lanca usko je povezana s duljinom lanca i molekulskom masom. Naime, ako je vrijednost kinetičke duljine lanca 1000, to znači da će na 1000 propagacija uslijediti

terminacija, što znači da će nastati lanac duljine 2000 monomernih jedinica u slučaju terminacije kombiniranjem, odnosno 1000 u slučaju terminacije disproporcioniranjem.

Sudeći prema izrazu 13, duljina lanca može se promijeniti povećanjem koncentracije monomera ili smanjenjem koncentracije inicijatora. To se može objasniti činjenicom da do terminacije dolazi sudarom dvaju radikala. Što je manja koncentracija inicijatora, bit će manje radikala što znači da će radikali dulje vremena provesti rastući prije nego se susretnu i stvore polimernu molekulu.

Iz brzine potrošnje inicijatora i monomera (izrazi 4 i 11, tj. slika 11 i 13), uočljivo je da brzine nestanka tih jedinki nisu jednake. Kad se ti izrazi uvrste jednadžbu za kinetičku duljinu lanca (jednadžba 14) i ona grafički prikaže (slika 15), može se zaključiti kako je šaržna polimerizacija u određenom smislu heterogen proces. Naime, na samom početku polimerizacije nastaju lanci manjih duljina nego na kraju polimerizacije, tj. duljina formirajućih, molekula se mijenja se s vremenom. Kako bi se to ujednačilo, šaržna polimerizacija se u praksi (pa tako i u eksperimentalnom dijelu ovog rada) izvodi polukontinuirano tako da se inicijator dodaje u obrocima.

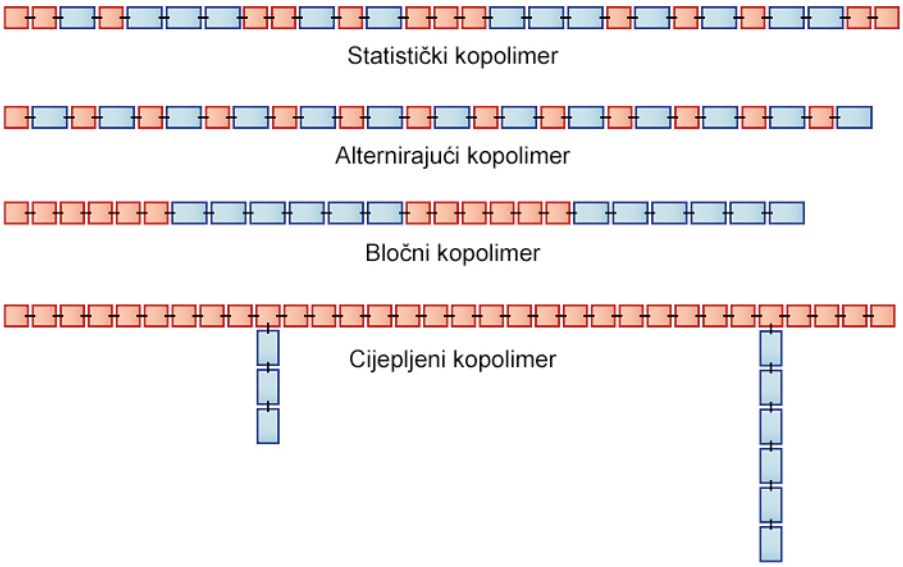


Slika 15. Promjena iznosa kinetičke duljine lanca u vremenu tijekom šaržne polimerizacije pri konstantnoj temperaturi [4]

2. 3. Kopolimerizacija

2. 3. 1. Kopolimeri

Kopolimer nastaje ugradnjom više različitih monomera u istu makromolekulu. Kopolimerizacija je važna s tehnološkog stanovišta jer povećava mogućnost stvaranja polimernih materijala s točno traženim svojstvima. Primjerice, polistiren je krt materijal pa se njegovom kopolimerizacijom prevladava to svojstvo. Kad mu se dodaje mali udio elastomera butadiena, novonastali materijal dobiva na žilavosti i nije sklon krtom lomu. ABS je kopolimer akrilonitrila, butadiena (elastomerna komponenta) i stirena i uobičajeno se koristi za branike u automobilima zbog velike udarne žilavosti. Oba spomenuta kopolimera su i plastomeri, prema tomu i lako preradljivi.



Slika 16. Osnovni tipovi kopolimera [5]

Četiri su osnovna tipa kopolimera (slika 16). Kad se monomeri nepravilno, odnosno nasumično izmjenjuju, radi se o statističkom (nasumičnom) kopolimeru. Kad su monomeri pravilno izmjenjivani jedan za drugim, radi se o alternirajućem (naizmjeničnom) kopolimeru. Ako se nizovi monomera mijenjaju jedan za drugim u obliku blokova, radi se o bločnom kopolimeru. Ako se na osnovni lanac prvog homopolimera bočno ugrađuju drugi homopolimeri, radi se o cijepljenom kopolimeru. Zakonitosti koje određuju koji će od tipova nastati određene su kinetikom na mikrorazini.

Način ugradnje monomernih jedinica u statistički kopolimer definiran je zakonitostima prema kojima monomeri nemaju preferencije za neki od monomera što rezultira nastankom nasumične raspodjele u lancu. Alternirajući kopolimer nastaje tako što monomeri imaju veći afinitet za raznovrsni monomer što vodi do nastanka pravilne *–A–B–A–B–A–B–* raspodjele unutar polimernog lanca. Bločni kopolimer nastaje kao suprotnost alternirajućem kopolimeru, odnosno onda kad monomeri imaju veći afinitet za istovrsni monomer pa nastaje blok-hijerarhija *–A–A–A–B–B–B–* u lancu. Cijepljeni polimer može se dobiti pokretanjem polimerizacije prvog monomera u otopini drugog, formiranog homopolimera. Primjerice, molekule polibutadiena su topljive u monomeru stirenu. Kad se inicira reakcija, radikali će pokrenuti polimerizaciju stirena na bokovima polibutadiena.

2. 3. 2. Radikalska kopolimerizacija

Radikalska kopolimerizacija može se opisati kinetičkim izrazom Mayoa i Lewisa [4]. Kod ovog kinetičkog modela, važno je što je na kraju lanca, odnosno koja je zadnja (terminalna) monomerna jedinica. Aktivni radikalski lanac može završavati s monomernom jedinicom $-M_1 \bullet$ ili $-M_2 \bullet$ što znači da postoje dvije vrste rastućeg radikala prilikom ovakve kopolimerizacije, a to su $-R_1$ i $-R_2$. Drugi monomer se troši na isti način sa ta dva tipa radikala.

Uz već spomenutu pretpostavku o dugom lancu, glavnina monomera troši se u propagacijskim reakcijama. Prvi kinetički izraz govori o promjeni količine monomera M_1. Monomer M_1 može nestati iz smjese reakcijom s radikalom R_1 ili radikalom R_2. Na isti način, monomer M_2 može

nestati iz smjese reakcijom s radikalom R_1 ili radikalom R_1. Te dvije reakcije su različitih brzina jer su radikali različite stabilnosti:

$$\frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}t} = -k_{11}M_1R_1 - k_{21}M_1R_2 \tag{14}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_2}{\mathrm{d}t} = -k_{22}M_2R_2 - k_{12}M_2R_1 \tag{15}$$

Ako se jednadžba 14 podijeli s jednadžbom 15, dobit će se kinetički izraz koji govori o brzini kojom se M_1 troši u odnosu na M_2:

$$\frac{\frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}t}}{\frac{\mathrm{d}M_2}{\mathrm{d}t}} = \frac{-(k_{11}M_1R_1 + k_{21}M_1R_2)}{-(k_{22}M_2R_2 + k_{12}M_2R_1)} = \frac{k_{11}M_1R_1 + k_{21}M_1R_2}{k_{22}M_2R_2 + k_{12}M_2R_1} \tag{16}$$

Kako je spomenuto u prethodnom poglavlju, ukupna (neto) reakcija radikala jednaka je razlici između brzine njihovog nastajanja u reakciji inicijacije i nestajanja u reakciji terminacije. Unutar nekoliko sekundi od početka reakcije polimerizacije, izjednačavaju se brzine inicijacije (nastajanja novih radikala) i terminacije (nestajanje radikala).

Ako je koncentracija svakog radikala konstantna, onda brzina kojom se radikal R_1 pretvara u radikal R_2 (vezanjem s monomerom M_2) mora biti jednaka brzini kojom se radikal R_2 pretvara u radikal R_1 (što se događa vezanjem s monomerom M_1). (Reakcijom radikala R_1 s monomerom M_1 i radikala R_2 s monomerom M_2 ne mijenja se koncentracija niti jednog od tih dviju radikala).

$$\frac{\mathrm{d}R_1}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{d}R_2}{\mathrm{dt}} = 0 \tag{17}$$

$$k_{12}M_2R_1 = k_{21}M_1R_2 \tag{18}$$

$$R_1 = \frac{k_{21}M_1R_2}{k_{12}M_2} \tag{19}$$

Zamjenom R_1 u izrazu 16 s izrazom 19, izvodi se jednadžba:

$$\frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}M_2} = \frac{k_{11}M_1\frac{k_{21}M_1R_2}{k_{12}M_2} + k_{21}M_1R_2}{k_{22}M_2R_2 + k_{12}M_2\frac{k_{21}M_1R_2}{k_{12}M_2}} \tag{20}$$

Dijeljenjem brojnika i nazivnika s $k_{21}M_1R_2$ eliminira se teško mjerljiva koncentracija radikala:

$$\frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}M_2} = \frac{\dfrac{k_{11}M_1\dfrac{k_{21}M_1R_2}{k_{12}M_2}}{k_{21}M_1R_2} + \dfrac{k_{21}M_1R_2}{k_{21}M_1R_2}}{\dfrac{k_{22}M_2R_2}{k_{21}M_1R_2} + \dfrac{k_{12}M_2\dfrac{k_{21}M_1R_2}{k_{12}M_2}}{k_{21}M_1R_2}} = \frac{\dfrac{k_{11}}{k_{12}}\dfrac{M_1}{M_2} + 1}{\dfrac{k_{22}}{k_{21}}\dfrac{M_2}{M_1} + 1} \tag{21}$$

Uvođenjem parametara, omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ i $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$, izraz se u konačnici može napisati kao:

$$\frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}M_2} = \frac{r_1\dfrac{M_1}{M_2} + 1}{r_2\dfrac{M_2}{M_1} + 1} = \frac{r_1\dfrac{M_1}{M_2} + \dfrac{M_2}{M_2}}{r_2\dfrac{M_2}{M_1} + \dfrac{M_1}{M_1}} = \frac{\dfrac{r_1M_1 + M_2}{M_2}}{\dfrac{r_2M_2 + M_1}{M_1}} = \frac{M_1(r_1M_1 + M_2)}{M_2(r_2M_2 + M_1)} \tag{22}$$

2. 3. 3. Sastav kopolimera

r_1 je broj koji govori koliko je puta veća vjerojatnost da M_1 reagira s istovrsnom, M_1, nego s raznovrsnom monomernom jedinicom, M_2, odnosno govori o afinitetu monomera prema istoj vrsti. Analogno vrijedi i za r_2.

Ako su oba omjera male vrijednosti, veća je vjerojatnost da će nastati alternirajući kopolimer. Ako su oba veće vrijednosti, onda je veća vjerojatnost da nastaje bločni kopolimer. Primjerice, ako su omjeri $r_1 = r_2 = 5$, To znači da će se otprilike svakih 5 jedinica zamijeniti redoslijed u lancu $(-M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 - M_2 - M_2 - M_2 - M_2 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 -)$. Ako je sustav asimetričan, primjerice $r_1 = 5$, $r_2 = 1$ onda će postojati blok monomera M_1 koji će se u nekom trenutku prekinuti monomerom M_2, ali se odmah vratiti nazad na stvaranje bloka M_1 $(-M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_2 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 - M_1 -)$. Kako bi se opisala raspodjela monomernih jedinica uzduž lanca u svakom trenutku reakcije, potrebne su vrijednosti obaju omjera kopolimerizacijske reaktivnosti.

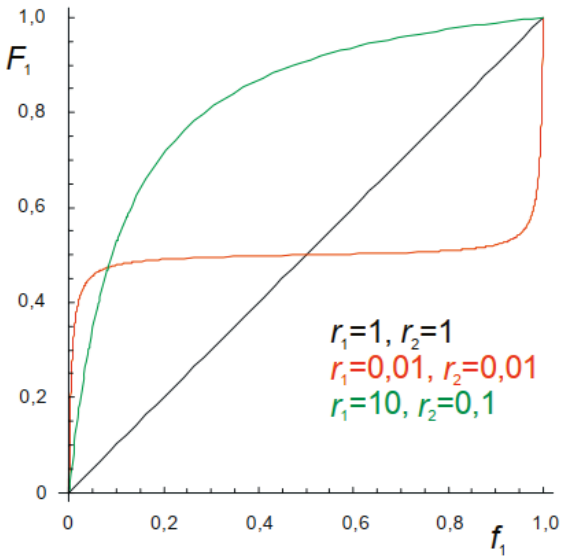
Jednadžba kopolimerizacije može se prikazati i na način da se odrede molarni udjeli monomera (u reakcijskoj smjesi), f_1 i sastava trenutačno nastalog kopolimera, F_1:

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \tag{23}$$

$$F_1 = \frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}M_1 + \mathrm{d}M_2} \tag{24}$$

Izvođenjem preko jednadžbi 22, 23 i 24 dobiva se kopolimerizacijska jednadžba koja povezuje trenutačni sastav kopolimera s trenutačnim sastavom smjese monomera:

$$F_1 = \frac{r_1{f_1}^2 + f_1f_2}{r_1{f_1}^2 + 2f_1f_2 + r_2{f_2}^2} \tag{25}$$



Slika 17. Ovisnost trenutačnog sastava kopolimera o trenutačnom sastavu monomerne smjese [4]

Ako su oba radikala istog omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, $r_1 = 1$, $r_2 = 1$ monomeri se ugrađuju jednakom brzinom u polimerni lanac pa je početni sastav monomerne smjese uvijek jednak trenutačnom sastavu kopolimera (i takav će biti do kraja reakcije).

Ako su omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti različiti, $r_1 = 10$, $r_2 = 0{,}1$, rastući radikal R_1 će s 10 puta većom vjerojatnošću vezati M_1 kao monomer, a rastući radikal R_2 će također s 10 puta većom vjerojatnošću vezati M_1. To znači da će se monomer M_1 trošiti brže nego monomer M_2. Preko grafa se može očitati da ako je udio monomera M_1 u smjesi 0,2, udio u trenutno formirajućem kopolimeru (što nije isto što i kumulativni udio u kopolimeru) je oko 0,7. Ako se jedinice brže troše, a proces vodi šaržno, onda će se monomer M_1 u nekom trenutku potrošiti i na kraju reagirati samo monomer M_2. To znači da se sastav kopolimera koji se formira na početku može znatno razlikovati od onog koji nastaje na kraju. U ekstremnom slučaju, molekula koja je nastala na 10 % konverzije neće se miješati s molekulom koja je nastala na konverziji od 90 %.

Kod crvene krivulje, $r_1 = 0{,}01$, $r_2 = 0{,}01$ sastav reakcijske smjese jednak je sastavu trenutno formirajućeg kopolimera u samo jednoj točki što znači da se kopolimer tog sastava visoke konverzije može pripremiti na samo tom polaznom sastavu. Taj sastav naziva se azeotropnim.

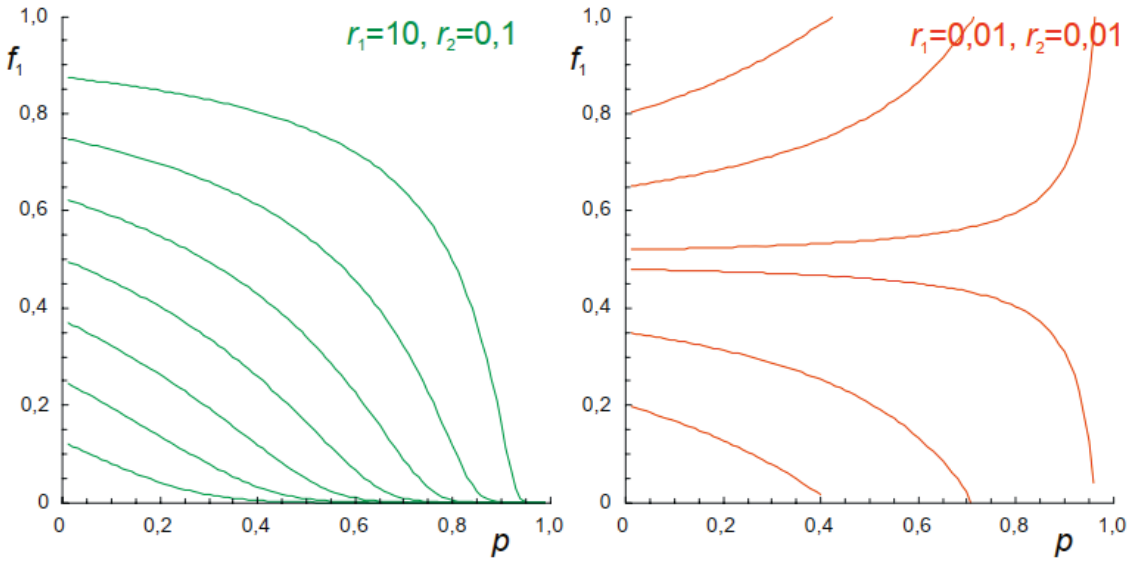
Uzevši u obzir tu problematiku, postavlja se pitanje kako šaržnom polimerizacijom dobiti kopolimer s molekulama ujednačenog sastava. Za već opisanu crnu krivulju, $r_1 = 1$, $r_2 = 1$ proizvodnja kopolimera nije problem – neovisno o polaznom sastavu, sastav konačnog kopolimera je uvijek isti (idealna azeotropna kopolimerizacija). Takav je slučaj kod metakrilata koji su korišteni u sklopu ovog rada i koji imaju slične omjere kopolimerizacijske reaktivnosti. Međutim, u drugim slučajevima, proces kopolimerizacije može se provoditi polukontinuirano tako da se dodaje monomer koji se brže troši i to upravo brzinom kojom se troši. Tako će se dobiti uzorak koji je homogen po kemijskom sastavu.

Sastav smjese monomera mijenja se tijekom šaržne kopolimerizacije. Jednadžba koja opisuje ovisnost konverzije, p o udjelu monomera f_1, izvodi se iz izraza:

$$\frac{\mathrm{d}f_1}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}\left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)}{\mathrm{d}p} \tag{26}$$

Rezultat se nakon integracije može iskazati jednadžbom 27 gdje za zadane vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti, r_1 i r_2 te početni udio monomera, f_{10} konverzija iznosi:

$$p = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{10}}\right)^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left(\frac{1-f_1}{1-f_{10}}\right)^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left(\frac{f_{10} - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}{f_1 - \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}\right)^{\frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}} \tag{27}$$



Slika 18. Ovisnost trenutačnog sastava monomerne smjese o konverziji (*p*) [4]

Grafički prikaz na slici 18 (lijevo) pokazuje da se M_1 brže troši što vodi do toga da se s povećanjem konverzije udio monomera M_1 u smjesi smanjuje. Za desni slučaj, ako je polazni sastav smjese azeotropan, ne mijenja se udio monomera u smjesi. Ako se sustav nalazi iznad azeotropnog sastava, brže će se trošiti monomer M_2 što se uočava prema tome kako udio monomera M_1 raste. Ako se sustav nalazi ispod azeotropnog sastava, brže se troši monomer M_1.

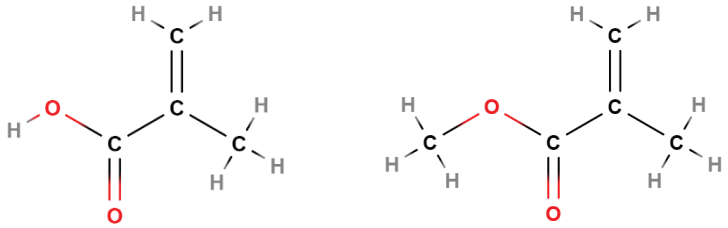
Kumulativni sastav kopolimera može se izračunati integriranjem i dan je jednadžbom 28. Ono što se potrošilo odlazi u polimerne molekule pa je trenutačni sastav kopolimera $F_1^{inst} = 1 - f_1^{inst}$, odnosno 1 – udio neizreagiranog:

$$F_1^{kum} = \frac{\int_0^p F_1^{inst} dp}{p} \tag{28}$$

2. 5. Polimetakrilati

Polimetakrilatima se nazivaju polimeri estera metakrilne kiseline. Najvažniji ester metakrilne kiseline je MMA, metil-metakrilat iz kojeg se uglavnom proizvodi PMMA, poli(metil-metakrilat), plastomer komercijalnog naziva *Plexiglas* i njegovi kopolimeri (s komonomerima kao što su stiren, akrilati, vinilni esteri i drugi kojima se dobivaju vezivni materijali za lakove). Najveća primjena PMMA je za ostakljivanje zgrada, proizvodnju vjetrobranskih stakala, namještaja i sl.

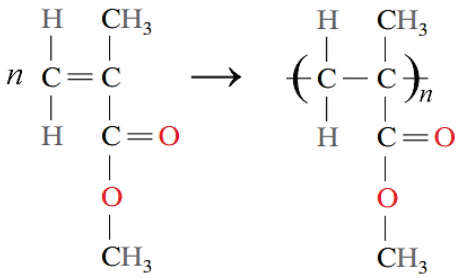
Osim metil-metakrilata, esterifikacijom metakrilne kiseline mogu se dobiti i drugi esteri kao što su *n*-butil, izobutil i dugolančani alkilni esteri C_{10}-C_{18} alkohola. Niži alkilni esteri se upotrebljavaju kao komonomeri kojima se poboljšavaju svojstva akrilnim i metakrilnim plastomerima, a dugolančani metakrilni esteri služe najviše za dobivanje aditiva mazivih ulja.



Slika 19. Kemijska struktura metakrilne kiseline (lijevo) i metil-metakrilata (desno) [6]

MMA se počeo proizvoditi 30-ih godina prošlog stoljeća cijanhidrinskim postupkom od acetona i cijanovodika kojim se i danas pretežito (65 %) proizvodi zbog jeftinih sirovina – acetona i cijanovodične kiseline [3]. U prvom stupnju reakcije, aceton reagira s cijanovodikom uz bazične katalizatore prilikom čega nastaje aceton-cijanhidrin koji u drugom stupnju reagira sa sumpornom kiselinom stvarajući amidni sulfat metakrilne kiseline nakon čega uz dodavanje metanola nastaje izravno metil-metakrilat.

Metil-metakrilat je vrlo reaktivan monomer čija se polimerizacija provodi u suspenziji i masi, najčešće uz benzoil peroksid kao inicijator. Kako zbog povećanja viskoznosti sustava dolazi do smanjenja difuzivnosti makromolekulskih radikala, usporava se reakcija terminacije i znatno raste molekulska masa nastalog polimera. [3]



Slika 20. Reakcija polimerizacije metil-metakrilata u poli(metil-metakrilat)

Linearne makromolekule PMMA u ataktnoj su konfiguraciji, a voluminozne metilne i esterske skupine sprječavaju kompaktno slaganje odnosno kristalizaciju pa je amorfne nadmolekulske strukture i vrlo velike prozirnosti. Te voluminozne skupine onemogućavaju rotaciju kovalentnih veza što znači da ne posjeduje svojstvo duktilnosti već je izrazito krut materijal. Zbog atoma kisika u strukturi povećane je polarnosti što povećava međumolekulske sile koje mu zato daju visoku čvrstoću i tvrdoću što znači da je otporan na (površinsko) habanje. Staklište mu se

nalazi na 105 °C, a nepovoljne su mu karakteristike krtost, niska temperatura upotrebe (-50 – 70 °C) i zapaljivost. [7]

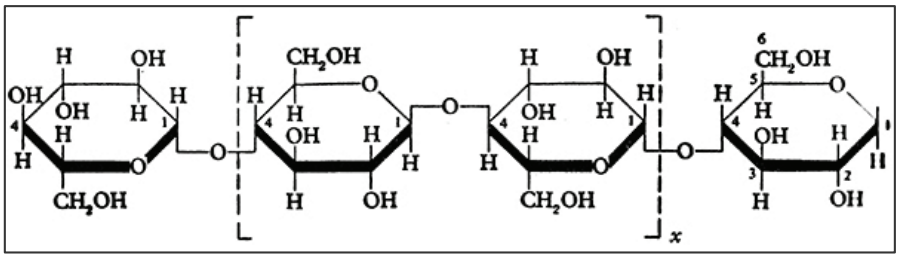
Zbog povećane polarnosti, permisivan je na vlagu, topljiv u esterima, ketonima, halogeniranim i aromatskim ugljikovodicima, mravljoj i octenoj kiselini, a u lužinama i kiselinom otopinama hidrolizira na povišenim temperaturama. [7]

Tablica 1. Mehanička svojstva poli(metil-metakrilata) na sobnoj temperaturi [1], [8]

	Relativna gustoća [–]	Modul elastičnosti [GPa]	Rastezna čvrstoća [MPa]	Granica popuštanja [MPa]	Prekidno istezanje [%]	Lomna žilavost [MPa$\sqrt{m}$]	Tvrdoća [HRM]
Poli(metil-metakrilat)	1,17–1,20	2,24–3,24	48,3–72,4	53,8–73,1	2,0–5,5	0,7–1,6	80–100

2. 6. Celuloza

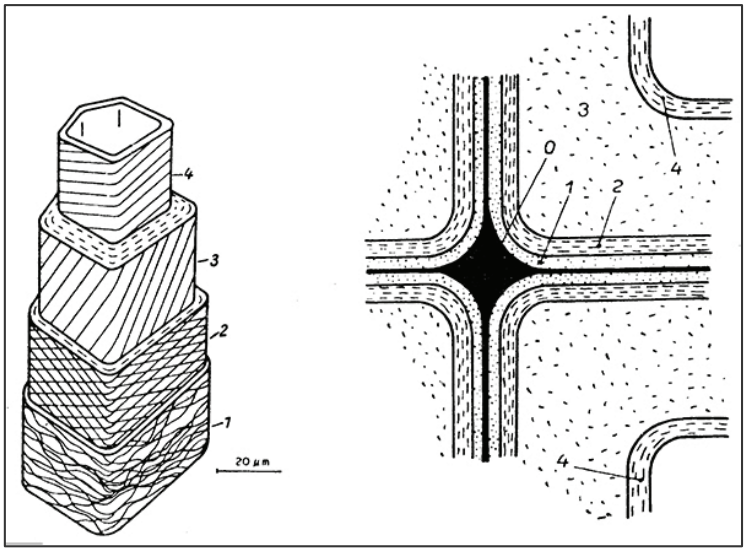
Celuloza je prirodni linearni polimer, tj. linearni polisaharid koji nastaje fotosintezom, a čini oko pola građevne materije staničnih stijenki u drveću i travama te je najrasprostranjeniji organski spoj u prirodi uopće. Daje čvrstoću i elastičnu stabilnost staničnim stijenkama, a najčešće dolazi u obliku čvrstih i kemijski otpornih vlakana, netopivih u slabim kiselinama, bazama i organskim otapalima. Najčišća celuloza dobiva se iz pamuka koji sadrži oko 99,8 % celuloze. [9] Kemijska formula celuloze uobičajeno se predstavlja kao $(C_6H_{10}O_5)_n$, pri čemu je n stupanj polimerizacije i uobičajeno se kreće u rasponu od 100 do 5000 (no može prijeći i 10000), ovisno o tome odakle je i na koji način izolirana.



Slika 21. Kemijska struktura celuloze [9]

Djelomičnom razgradnjom celuloze dobiva se smjesa polisaharida znatno manjeg stupnja polimerizacije i naziva se hidroceluloza. Jačom hidrolizom nastaju još manji spojevi čija se molekulska masa kreće u rasponu između celuloze i glukoze. Potpunom hidrolizom celuloze dobiva se D-glukoza. U tom smislu, celuloza je zapravo polisaharid građen od glukoznih ostataka (anhidroglukoze) vezanih u dugački lanac tj. makromolekulu 1-4-β-glikozidnom vezom. U svakoj jedinici $C_6H_{10}O_5$ nalaze se tri hidroksilne grupe na mjestima 2, 3 i 6. Mjesta 1, 4 i 5 su blokirana i ne sadrže slobodne hidroksilne grupe osim terminalne jedinice u lancu koja ima dodatnu hidroksilnu grupu na mjestu 4. U tom smislu, celuloza je izrazito polarni polialkohol iz kojeg razloga postoji velika privlačnost prema polarnim molekulama vode. Zbog apsorpcije vlage, celuloza u vlažnoj atmosferi bubri i mijenjaju se njena mehanička svojstva.

Osnovni elementi od kojih su građena vlakna celuloze kristalne su prirode i lančano usukani kao vlakna u konopcu. To znači da prsteni celuloze nisu samo linearno vezani preko 1-4-β-glikozidnih veza već se mogu do određene mjere slagati bočno, u kristale. Tako od lančanih molekula nastaju konopci od kristalita. U jednom takvom konopcu vezano je 15-250 lančanih molekula tako da mu debljina iznosi 5-12 nm, a dužina 2-5 μm. Sljedeća veća jedinica sastoji se od 10-25 takvih konopaca koji sačinjavaju mikrofibrile s promjerom od oko 25 nm. Oko 50 takvih mikrofibrila sačinjavaju fibrile kojima je promjer od oko 0,2 μm. Fibrili su poslagani u slojevima i oni kao u navojima sačinjavaju slojeve u zidovima ćelija. Grupa tangencijalno naslaganih lamela sačinjava primarni zid koji se naslanja na srednju lamelu. U pravcu šupljine vlakna nadovezuje se sekundarni zid koji se sastoji od koncentrično poslaganih lamela. Područja kristalita gdje su lanci čvrsto međusobno vezani jakim vezama izmjenjuju se u vlaknima s amorfnim područjem gdje je ta veza slabija.



Slika 22. Vlakno celuloze i njeni zidovi: 0 – srednja lamela, 1 – primarni zid, 2 – vanjski sekundarni zid, 3 – srednji sekundarni zid, 4 – unutrašnji sekundarni zid [9]

2. 6. 1. Nanoceluloza

Nanoceluloza je općeniti termin koji se odnosi na nanostrukturiranu celulozu. Naspram same celuloze, nanoceluloza ima prednosti poput velike rastezne čvrstoće, visoke toplinske stabilnosti, velikog omjera duljine i promjera vlakna, male gustoće i velike specifične površine s hidroksilnim skupinama koje omogućavaju daljnju funkcionalizaciju. [10] [11].

Ovisno o polaznoj sirovini i željenoj primjeni, može se dobiti u više različitih oblika. Proizvodi se iz sirovina kao što su drvo, biljke, alge, plaštenjaci ili bakterije i može se dobiti kroz više različitih procesa. Sukladno tome, ovisno o specifičnim karakteristikama, načinu sinteze ili sirovini iz koje je dobivena, pojam nanoceluloze može podrazumijevati celulozna nanovlakna, celulozne nanokristale ili bakterijsku nanocelulozu, koja se odnosi na nano-strukturiranu celulozu koju proizvode bakterije.

Iako su celulozni nanokristali (CNK) i celulozna nanovlakna (CNV) oboje nanoceluloza, između njih postoje bitne razlike. CNK sadrže primarno kristalnu celulozu, s vrlo malo amorfne celuloze ili hemiceluloze, dok CNV sadrže sve tri faze. CNK uobičajeno ima kratke, štapićaste čestice,

dok su čestice CNV obično dulje, fleksibilnije i često razgranate. CNK se tipično koriste za primjene gdje je potrebna prozirnost, kao što su filmovi i barijere, dok se CNV češće koriste kao ojačavalo i modifikator viskoznosti. [11]

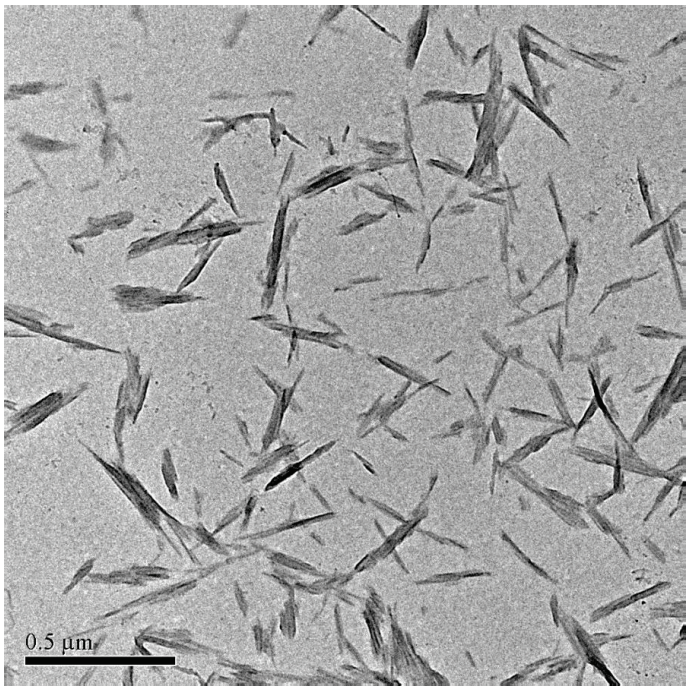
Zbog hidrofilnosti celuloze, CNV mogu biti kompatibilna samo sa hidrofilnim matricama kao što su poli(vinil-alkoholi) i poli(etilen-oksidi). Cilj je razviti nanokompozite koji će imati hidrofobne matrice poput polistirena i polimetakrilata. Od strateške su važnosti polietilen i polipropilen budući da čine preko 50 % godišnje proizvodnje polimera [12]. CNV bi se trebala individualno i homogeno dispergirati u takvim matricama što bi vodilo do poboljšanja mehaničkih svojstava, no zbog nekompatibilnosti polarnih CNV i nepolarnih matrica to je teško ostvarivo.

Kako bi se spriječilo odvajanje faza odnosno poboljšala disperzija CNV u hidrofobnoj matrici, kao jedan od pristupa nameće se modifikacija površine CNV. Yano i suradnici su esterifikacijom površine proizveli dobro dispergirani kompozit s 10 mas.% udjelom CNV u HDPE matrici [12]. Drugi pristup podrazumijeva upotrebu treće komponente, površinski aktivne tvari (tenzida) koja se adsorbira na površinu CNV međumolekulskim djelovanjima. Huex i suradnici modificirali su površinu celuloznih nanovlakna neionskim niskomolekulskim tenzidom [12]. Međutim, mane ovog pristupa su postojanje slobodnih molekula tenzida u sustavu, niska adsorpcijska/desorpcijska konstanta, visoka kritična koncentracija micela i slabo steričko odbijanje između CNV. Naime, micele u polimeru djeluju kao plastifikatori i time mijenjaju mehanička svojstva novonastalog materijala, a slabo steričko odbijanje uzrokuje agregaciju CNV. Sakakibara i suradnici imali su drugačiji pristup; oni su koristili bločni kopolimer PLMA-b-PHEMA, koji se u potpunosti sačinjava od samo dva bloka – u konkretnom slučaju, od bloka prvog monomera s većim afinitetom za CNV i bloka drugog monomera s većim afinitetom za polimernu matricu. Adsorbirani kopolimer sprječava međusobno vezanje CNV vodikovim vezama tako što površinu CNV čini praktično hidrofobnom. [12]

Slika 23. Celulozna nanovlakna (CNV), bločni kopolimer i njegova apsorpcija na CNV [12]

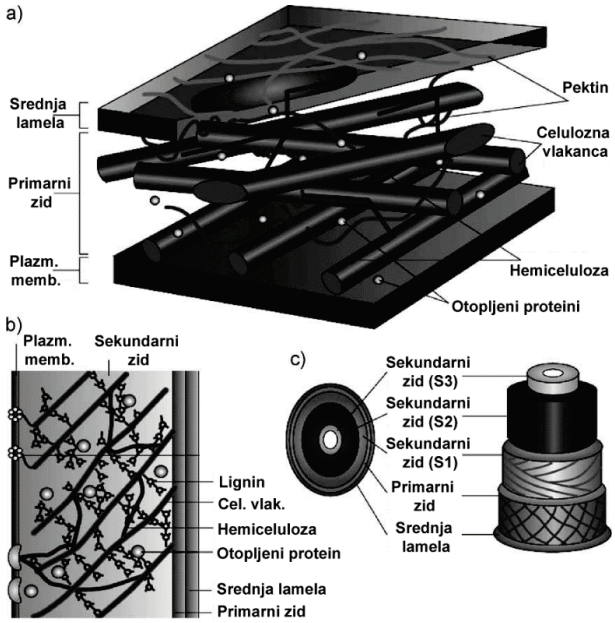
2. 6. 1. 1. Celulozni nanokristali

Celulozni nanokristali, CNK (engl. cellulose nanocrystals, CNC, nanocrystalline cellulose, NCC, cellulose nanowhiskers CNW) se proizvode iz prirodnih vlakana, ali uglavnom hidrolizom pomoću kiseline iz drvne pulpe kao polazne sirovine čime nastaju krute štapićaste nanočestice visoke kristalnosti, kraće nego CNV koja su uobičajeno dobivena mljevenjem. Promjera su od približno 5 nm i dužine od oko 150-200 nm. Veći kristali mogu se proizvesti iz pamuka (10-500 nm) ili algi (20-1000 nm). [13] [11]. Na slikama 25 i 26 je ilustriran smještaj CNK u kontekstu celuloze.

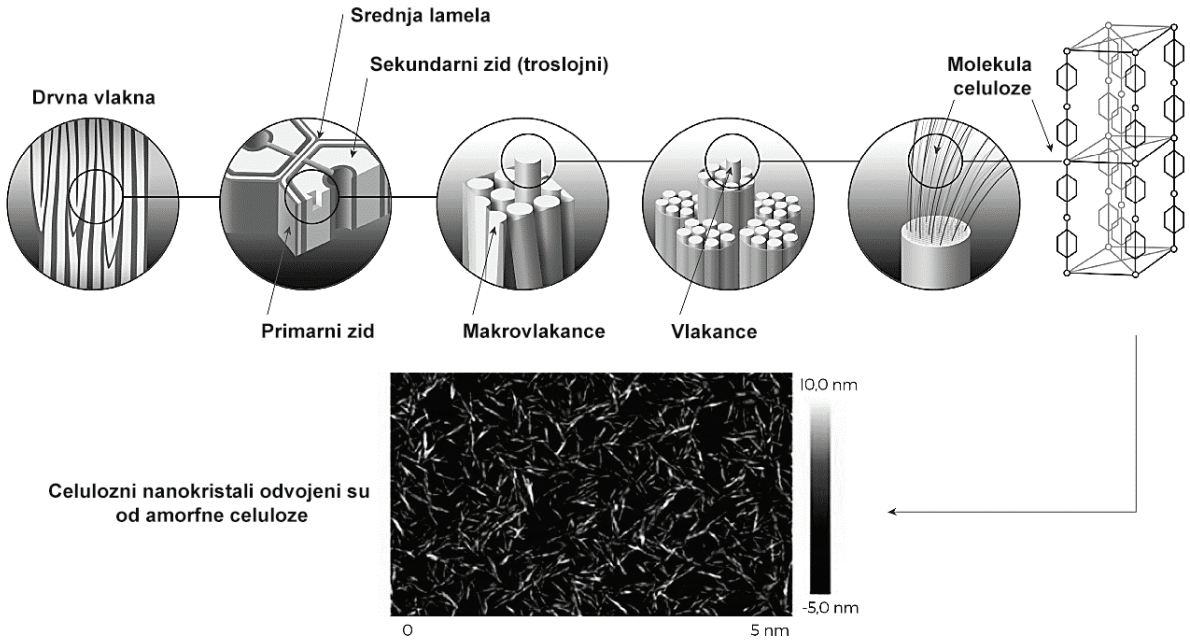


Slika 24. TEM mikrografija CNK [13]

Naime, nanoceluloza ima velik broj hidroksilnih skupina koja su sklone raznim kemijskim reakcijama. Nanocelulozni materijali se obrađuju tako da se dobiju mikro- i nanokristali pomoću više predobrada. Jedna od njih je uklanjanje amorfnih segmenata na granici mikrokristalnih domena pomoću kiseline. Ovisno o specifičnoj primjerni, nanoceluloza se može naknadno modificirati različitim tehnikama kao što su karboksilacija, esterifikacija i dr. [10]



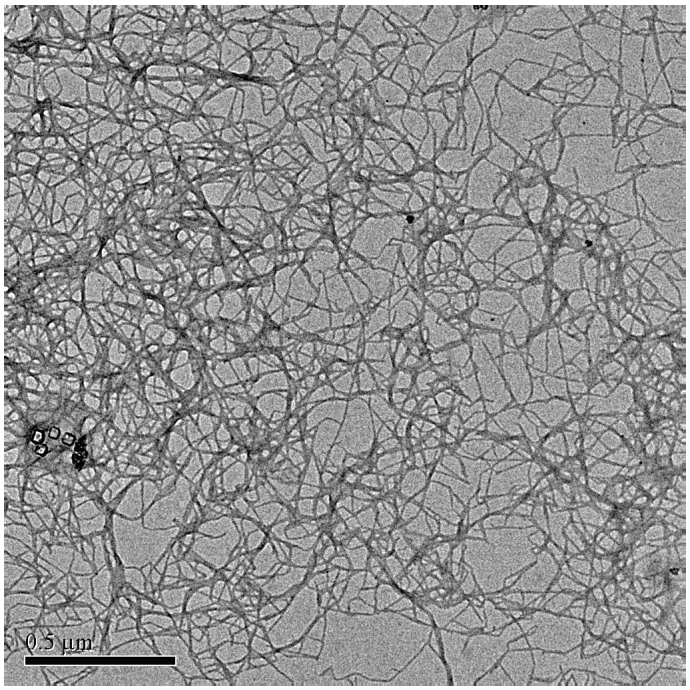
Slika 25. a) Stanična stijenka s pripadajućim dijelovima i položaj u kontekstu celuloznog vlakna [10]



Slika 26. Ekstrakcija CNK iz drva [14]

2. 6. 1. 2. Celulozna nanovlakna

CNV, celulozna nanovlakna (engl. cellulose nanofiber, CNF, nanofibrillated cellulose, NFC microfibrillated cellulose, MFC) su materijal koji se može izolirati iz drvenih vlakana mehaničkim postupcima u kojima se pulpa izlaže velikim smičnim silama koje suštinski razdvajaju veća drvena vlakna u nanovlakna. [13] Za razliku od CNK, CNV su znatno duži i često razgranati ili rašljasti te posjeduju i amorfne i kristalne dijelove, a formiraju strukturu sličnu mreži kakva je prikazana na slici 27.



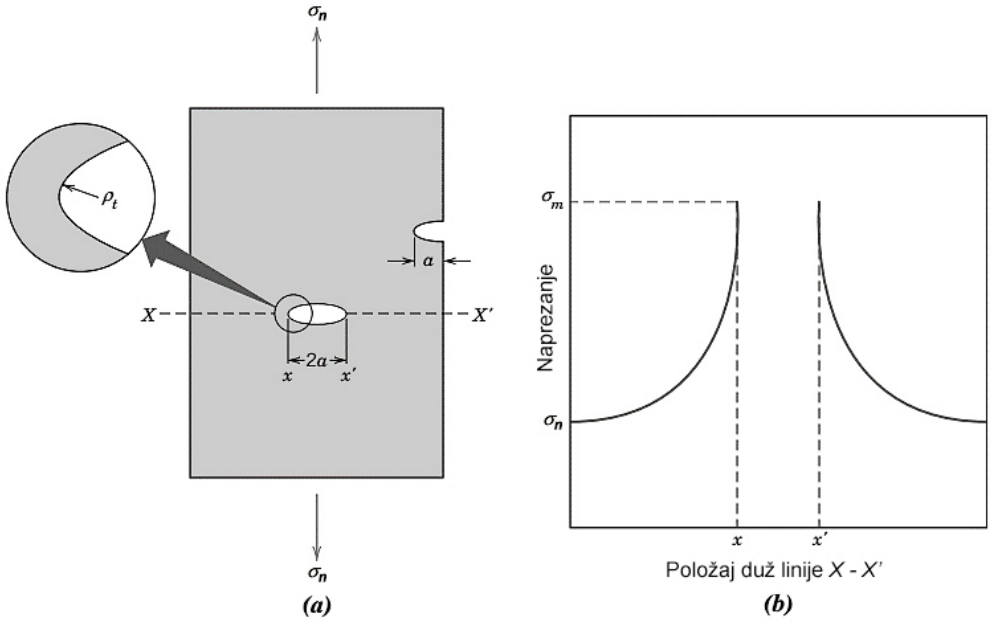
Slika 27. TEM mikrografija CNV [13]

Sastoje se od snopova usmjerenih lanaca koji stvaraju celulozne kristale, a promjera su od 20 nm i duljine od nekoliko mikrometara [12]. Zbog velike kristalnosti, ističu se svojstva CNV kao krutost (elastični modul od 130 GPa – 150 GPa) i rastezna čvrstoća (2 GPa – 6 GPa) [15] i razlog su zašto su se pokazala kao obećavajuća ojačavala za nanokompozitne materijale.

2. 6. 2. Utjecaj defekata na čvrstoću materijala

Izmjerena lomna čvrstoća većine materijala značajno je manja od one predviđene teorijom. Razlika se pripisuje postojanju mikroskopskih nesavršenosti, pukotinama i ogrebotinama koje su uvijek prisutne, kako na površini tako i u masi materijala, a koje uzrokuju koncentraciju naprezanja u svojoj neposrednoj blizini. Ta pojava je prikazana na slici 28. Kako se može uočiti, iznos naprezanja smanjuje se s udaljenošću od rubova pukotine pa je na vrlo velikim udaljenostima od pukotine iznos naprezanja nominalan, σ_n – iznos rastezne sile podijeljene s poprečnim presjekom uzorka. Uz pretpostavku da je pukotina eliptičnog presjeka i da je naprezanje smjera kakav je prikazan na slici, maksimalni iznos naprezanja, σ_m, koji se javlja na rubu pukotine može se izračunati prema izrazu:

$$\sigma_\mathrm{m} = 2\sigma_\mathrm{n}\sqrt{\frac{a}{\rho_\mathrm{t}}} \tag{29}$$



Slika 28. Model pukotine (a) i iznos naprezanja u njenoj blizini (b)

Gdje je a polovica širine, a ρ_t radijus zakrivljenosti pukotine na njenom kraju. Iz tog razloga, kad je mikropukotina vrlo dugačka i vrlo tanka (malog radijusa zakrivljenosti) iznosi naprezanja su vrlo veliki. Omjer između maksimalnog iznosa naprezanja i nominalnog je koeficijent koncentracije naprezanja, K_f:

$$K_{\mathrm{f}} = \frac{\sigma_{\mathrm{m}}}{\sigma_{\mathrm{n}}} = \frac{2\sigma_{\mathrm{n}}\sqrt{\frac{a}{\rho_{\mathrm{t}}}}}{\sigma_{\mathrm{n}}} = 2\sqrt{\frac{a}{\rho_{\mathrm{t}}}} \tag{30}$$

Ovaj efekt izraženiji je kod krtih nego duktilnih materijala. Nakon što kod duktilnih materijala iznos maksimalnog naprezanja, σ_{m}, prijeđe točku tečenja, dolazi do plastične deformacije koja vodi do ravnomjernije raspodjele naprezanja u blizini pukotine što znači da je koeficijent koncentracije naprezanja manji od teoretskog.

S druge strane, kad iznos maksimalnog naprezanja, σ_{m} na vrhu mikropukotine u krtom materijalu premaši iznos kritičnog naprezanja, σ_{c}, pukotina se širi kroz presjek materijala te dolazi do loma. Taj kritični iznos naprezanja potreban za propagaciju pukotine u krhkom materijalu može se izračunati pomoću jednadžbe:

$$\sigma_{\mathrm{c}} = \sqrt{\frac{2E\gamma_{\mathrm{s}}}{\pi a}} \tag{31}$$

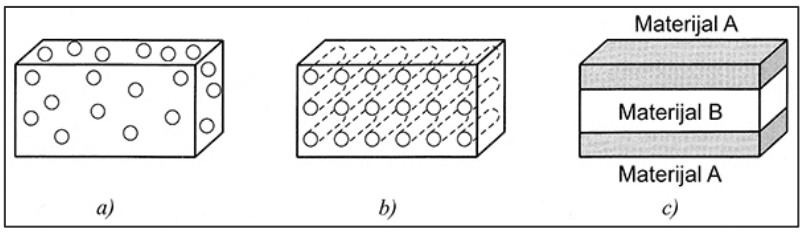
Gdje je E modul elastičnosti, a γ_{s} specifična energija površine materijala.

Upravo su se zbog takvih pojava pojavili viskeri kao vrlo tanki monokristali (velikog omjera duljine i promjera) koji zbog svojih malih dimenzija imaju visok stupanj kristalne savršenosti, odnosno gotovo ne posjeduju nesavršenosti/greške u strukturi pa se njihove teorijske vrijednosti rastezne čvrstoće približavaju stvarnima. Iz tog razloga su među najčvršćim poznatim materijalima [1].

2. 7. Kompoziti

Kompoziti su višefazni materijali čija je međufazna površina jasno definirana. Kontinuirana faza naziva se matrica i ona okružuje disperznu fazu. Kompoziti posjeduju svojstva koja su kombinacija svojstava sastavnica, a smisao je dobiti materijal boljih svojstava od polaznih materijala prilikom čega treba napomenuti kako je uvijek prisutna i kompenzacija. Osim o samim komponentama, svojstva kompozita ovise o njihovim udjelima te geometriji disperzne faze.

Kompoziti se prema disperznoj fazi mogu podijeliti na kompozite ojačane česticama, kompozite ojačane vlaknima i strukturne kompozite.



Slika 29. Osnovna podjela kompozitnih materijala a) kompoziti s česticama, b) kompoziti s vlaknima, c) strukturni kompoziti [16]

2. 7. 1. Kompoziti ojačani česticama

Kod kompozita s velikim česticama, interakcije između matrice i disperzne faze promatraju se na makro razini, dok se kod kompozita s disperzijom čestica veličine od 10-100 nm takve interakcije promatraju na atomskoj i molekulskoj razini.

U pravilu vrijedi da je disperzna faza tvrđa, kruća i krhkija od matrice koja je mekša i duktilnija. Matrica nosi najveći dio opterećenja, a čestice smanjuju slobodu promjene konformacija i gibanja polimernih molekula, povisujući njihovu krutost, što dovodi do poboljšanja rastezne čvrstoće kompozita. Modul elastičnosti će se kretati između gornje, $E_{\mathrm{k}}(g)$ i donje granice $E_{\mathrm{k}}(d)$, koje se mogu iskazati pomoću sljedećih jednadžbi [1]:

$$E_{\mathrm{k}}(g) = E_{\mathrm{m}}\varphi_{\mathrm{m}} + E_{\mathrm{d}}\varphi_{\mathrm{d}} \tag{32}$$

$$E_{\mathrm{k}}(d) = \frac{E_{\mathrm{m}}E_{\mathrm{d}}}{\varphi_{\mathrm{m}}E_{\mathrm{d}} + \varphi_{\mathrm{d}}E_{\mathrm{m}}} \tag{33}$$

Matrica dio opterećenja tj. naprezanja prenosi na čestice disperzne faze, a koliko će biti djelotvorna u tome, ovisit će o jačini adhezijskih sila koje vežu matricu s disperznom fazom. Kako bi ojačanje bilo učinkovito, čestice trebaju biti male i jednoliko raspoređene duž kontinuirane faze.

2. 7. 2. Kompoziti ojačani vlaknima

Kritična duljina vlakana, l_{c} je veličina koja definira minimalnu duljinu vlakana koju materijal mora posjedovati da bi se vanjsko naprezanje prenijelo iz matrice, koja je uobičajeno manje čvrstoće, u vlakno (tj. ojačavalo) koje je čvršće. Ta veličina je razmjerna lomnoj čvrstoći vlakna, njenom promjeru i obrnuto razmjerna čvrstoći veze matrica-vlakno koje je definirano adhezijskim silama.

$$l_{\mathrm{c}} = \frac{\sigma_{\mathrm{f}}d}{2\tau_{\mathrm{c}}} \tag{34}$$

Ako su vlakna duža od te minimalne kritične duljine, onda ona djeluju kao dobro ojačavalo jer su u stanju prenijeti naprezanja s matrice na sebe. Takva vlakna se nazivaju kontinuiranima. Naime, kad je vlakno veće, onda ima i veću adhezijsku površinu i može se osigurati prijenos opterećenja. Ako su vlakna manja od te kritične duljine, nazivaju se diskontinuiranima. Takva vlakna imaju slabije svojstvo ojačavanja od prethodno navedenih i u suštini djeluju poput kompozita ojačanih česticama. Zaključno, kako bi se osiguralo značajno povećanje čvrstoće kompozita, vlakna moraju biti kontinuirana.

2. 7. 3. Polimerni kompoziti s nanocelulozom

Polimerni materijali iz prirodnih i petrokemijskih sirovina danas se koriste u velikoj mjeri i to u širokom spektru proizvoda. Polimeri su u prošlom stoljeću uveli revoluciju u području materijala te u mnogim područjima primjene zamijenili dotadašnju uporabu metala, stakla i keramike. Sintetski polimeri su danas najzastupljeniji u primjenama koje obuhvaćaju razne filmove i folije,

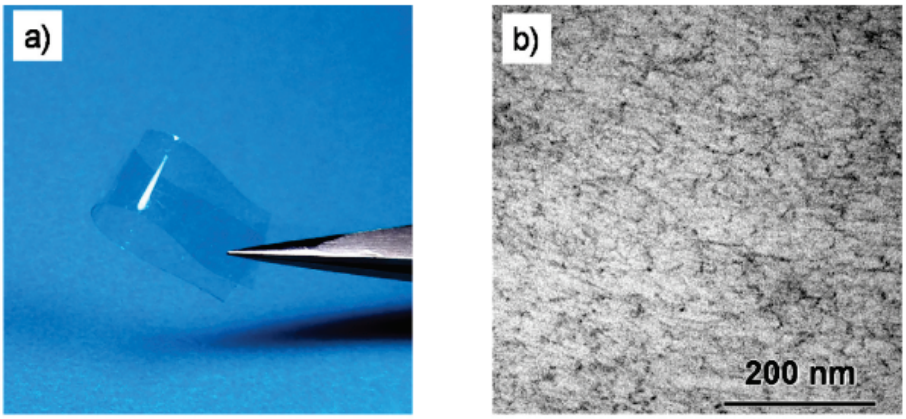
plastične vrećice, kompozite te boce i spremnike zbog povoljnih svojstva male cijene, niske gustoće, zadovoljavajuće čvrstoće i kemijske inertnosti.

U skladu s današnjom usmjerenošću prema razvoju nanotehnologije i sve većom pozornošću za pitanja zaštite okoliša, velika se pozornost posvećuje uporabi bioloških nanomaterijala. Iz tog razloga, industrije širom svijeta traže materijale koji se mogu proizvesti iz obnovljivih, odnosno održivih sirovina. Shodno tome, nanoceluloza je stekla velik interes znanstvene zajednice zbog svojih obećavajućih svojstava kao što su biorazgradivost odnosno obnovljivost. Razvitak i primjena polimernih kompozitnih materijala ojačanih nanočesticama i nanovlaknima privukla je kako znanstveni tako i industrijski interes, a njihova primjena mogla bi uskoro pokriti područja od konstrukcijskih pa sve do ambalažnih materijala.

U početku razvoja kompozita, razna mineralna ojačavala su dispergirana u polimere na bazi petrokemikalija kako bi se stvorio kompozit. Danas je sve veći naglasak na uvođenje biomaterijala u polimer na bazi petrokemikalija zbog povećanja njegove prihvatljivosti za okoliš pa su se tako javili i kompoziti ojačani nanocelulozom kao potencijalno rješenje. Oni mogu biti proizvedeni dodatkom CNV i CNK kao ojačavala u polimernim matricama i poslužiti u proizvodnji ploča, filmova, folija (vreća za smeće, vreća za namirnice), ambalažnih materijala, proizvoda od papira i kartona, konstrukcijskih i građevnih materijala i dr.

Jedni od prvih koji su pojasnili učinak ojačanja kod nanoceluloznih kompozita pri malim udjelima nanoceluloze su Favier i suradnici. Oni su koristili nanocelulozne viskere proizvedene iz plaštenjaka i njima ojačali lateks kopolimera stiren-butilakrilata s udjelom ojačavala do 6 mas.%. Pokazalo se kako i pri tim malim udjelima kompozit posjeduje znatno bolja mehanička svojstva od polaznog polimera što su autori pripisali stvaranju krute mreže celuloznih vlakana. Kasnije su Dufresne i Vignon pokazali kako su CNV poboljšala i mehaničkih svojstava škrobne matrice. Time su počeli napori istraživača u smjeru istraživanja i proizvodnje polimernih kompozita ojačanih nanocelulozom, a broj radova o celuloznim nanokompozitima eksponencijalno se povećao tijekom ovog desetljeća. Dodatno, Nakagaito i Yano pokazali su kako CNV također poboljšavaju rasteznu čvrstoću fenol-formaldehidne smole, a Zimmermann i suradnici da CNV poboljšava svojstva hidroksipropilirane celuloze. [17]

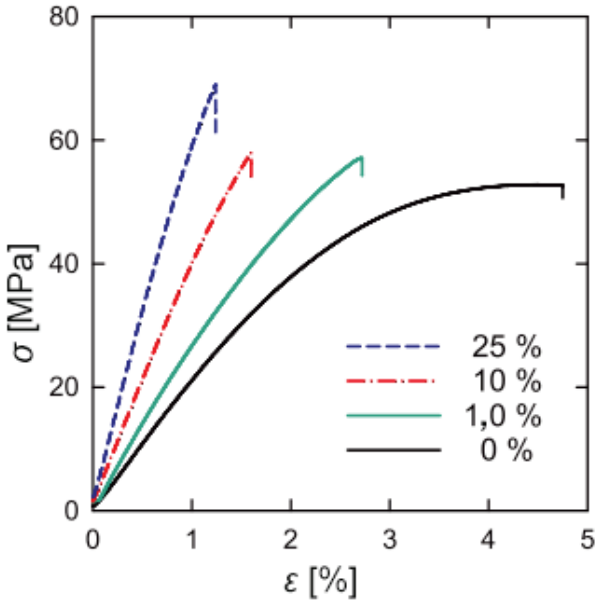
Fujisawa i suradnici su pripremili disperziju CNV te je miješali s otopinom PMMA u dimetilformamidu u različitim udjelima. Mješavina je izlivena na Petrijeve zdjelice i sušena pri 70 °C 24 sata nakon čega je slijedilo vakuumsko sušenje na 70 °C tjedan dana. Dobiveni su filmovi čija je debljina bila oko 90 μm. Volumni udio CNV u filmovima se kretao između 0,1 vol.% – 25 vol.%.



Slika 30. Pripremljeni film kompozita (a) i TEM mikrografija presjeka filma (b) [15]

Pripremljeni nanokompoziti PMMA imali su veliku prozirnost čak i uz udio CNV od 25 vol.%. TEM mikrografije presjeka pokazale su kako su CNV homogeno raspodijeljena i kako formiraju mrežu vlakana u PMMA matrici. Mjerenja su pokazala kako je došlo do porasta stakliśta što se pripisuje otežanom gibanju temeljnog PMMA lanca. Naime, segmenta gibanja PMMA lanca vezanog na površinu CNV ograničena su zbog privlačnih sila karbonilnog dijela lanca PMMA i polarnih skupina na površini CNV. Pretpostavljeno je kako se javljaju vodikove veze na međupovršini PMMA–CNV.

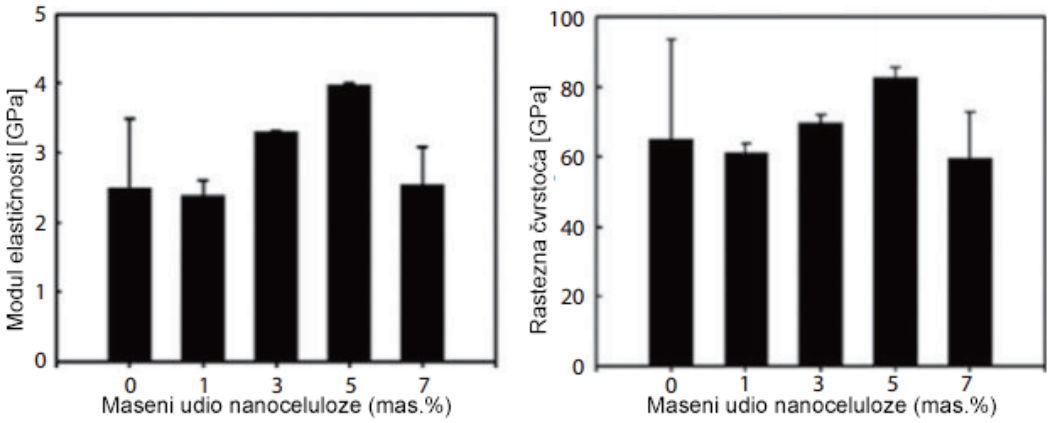
Uzevši u obzir potencijal koji CNV imaju kao ojačavalo i samu dostupnost celuloze, polimerni kompoziti ojačani CNV logičan su odabir za primjene u kojima su važna dobra mehanička svojstva i prozirnost. Dobra termomehanička svojstva koja posjeduju ovi kompoziti posljedica su snažnih i krutih mreža koje formiraju vlakna uslijed čega dolazi do povećanja krutosti i rastezne čvrstoće kompozita, što je uočljivo na slici 31.



Slika 31. Krivulje naprezanje–istezanje za kompozite PMMA–CNV [15]

Upotreba polimera topivih u vodi kao što je poli(vinil-alkohol), PVA, pomažu disperziju CNV unutar matrice. Naime, PVA je vodotopiv plastomer s potencijalom stvaranja kvalitetnih filmova, lako se prerađuje i ima visoku rasteznu čvrstoću i fleksibilnost. Iz tih razloga zanimljiv

je kao potencijalna matrica za polimerne kompozite s nanocelulozom. U jednom od radova, Cho i Park [10] izlili su suspenziju CNK nanoceluloze i PVA na Petrijevu zdjelicu. Rezultati su pokazali kako se rastezni modul elastičnosti proizvedenog filma smanjio u odnosu na polazni polimer pri 1 mas.% CNK, no povećava s povećanjem udjela nanoceluloze sve do 5 %, nakon čega je ponovno pada.



Slika 32. Vrijednosti rasteznog modula elastičnosti i rastezne čvrstoće pri različitim masenim udjelima nanoceluloze [10]

Neovisno su i Bulota i suradnici pripremili nanokompozitni film CNV i PVA pri različitim masenim udjelima CNV. Slično kao i kod njihovih prethodnika, rezultati su pokazali kako se najveći modul dobio pri udjelima nanoceluloze od 4 mas.% – 5 mas.%. Također, najveća čvrstoća i povećanje u viskoznosti disperzije je bilo pri 5 mas.% CNV.

Korišteni su i drugi polimeri pa su tako u istraživanju Menezesa i suradnika za ojačanje polietilena niske gustoće (LDPE) korišteni funkcionalizirani CNK cijepljeni s kloridima organskih kiselina. Još jedan od primjera kompozita s funkcionaliziranim nanocelulozom istražili su Grunert i Winter, a čini ju celulozni acetobutirat kao matrica i disperzna faza od nefunkcionalizirane i trimetilsililiranih CNK koji su omogućili bolju adheziju između dviju faza.

Budući da nanoceluloza sadrži polarne skupine, istraživana je i u izradi kompozita s poliuretanima koji su također polarni što vodi do dobre adhezije koja je ključna za poboljšanje svojstava kompozita. Kako su poliuretani mekani materijali, dodatak nanoceluloze velikog elastičnog modula vodi do stvaranja kompozita koji imaju povećanu krutost i rasteznu čvrstoću uz kompenzaciju u smislu smanjenja deformabilnosti. Osim plastomera, korišteni su i duroplasti pa su tako epoksidne i formaldehidne smole uzete u obzir kao potencijalne matrice. Naime, epoksidne smole imaju potencijal za široku upotrebu zbog dobrih mehaničkih svojstava. [10]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. 1. Kemikalije i materijali

Punilo za pripremu nanokompozita:

- Celulozni nanokristali, CNK (Nanografi)
  - Udio vlage: ~ 4 mas.%
  - Prosječne dimenzije čestica: 10-20 nm × 300-900 nm
  - Kristalnost (XRD): 92 %
  - Temperatura dekompozicije (TGA, N_2): 349 °C
  - Gustoća: 1,49 g/cm^3

Otapala korištena za polimerizaciju te otapanje pripremljenog polimera:

- Toluen, P.A. (Lach-Ner)
  - Molarna masa: 92,14 g/mol
  - Vrelište (1 atm): 110,6 °C
  - Gustoća (25 °C): 0,87 g/cm^3
- Kloroform, čisti, stabiliziran amilenom (Lach-Ner)
  - Molarna masa: 119,38 g/mol
  - Vrelište (1 atm): 61,1 °C
  - Gustoća (25 °C): 1,47 g/cm^3

Monomeri korišteni za pripremu PMMA i M90D10 kopolimera:

- Metil-metakrilat, MMA, 99 %, stabiliziran (Acros Organics)
  - Molarna masa: 100,12 g/mol
  - Vrelište (1 atm): 100,5 °C
  - Gustoća (25 °C): 0,93 g/cm^3
- 2-(Dimetilamino)etil-metakrilat, DMAEMA, 98 % (Aldrich)
  - Molarna masa: 157,22 g/mol
  - Vrelište (1 atm): 186,0 °C
  - Gustoća (25 °C): 0,93 g/cm^3

Inicijator korišten za pokretanje reakcija polimerizacije i kopolimerizacije:

- *Tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat, Trigonox 21S, 70 % (Akzo Nobel)
  - Molarna masa: 216,30 g/mol
  - Gustoća (20 °C): 0,90 g/cm^3

U tablici 2 prikazane su izračunate mase potrebnih kemikalija i materijala za svaki od provedenih eksperimenata. Prvi dio eksperimenata obuhvaćao je pripremu *in situ* kompozita poli(metil-metakrilata) u omjerima celuloznih nanokristala od 1 mas.%, 2,5 mas.% i 5 mas.% prema masi polaznog monomera, a drugi pripremu kompozita poli((metil-metakrilat)-ko-(2-(dimetilamino)etil-metakrilat)) kopolimera (molarnog omjera monomera 90/10), s jednakim omjerima celuloznih nanokristala. Radi dobivanja referentnih vrijednosti, svaki od polimera je pripremljen i bez nanokristala.

Tablica 2. Predviđene odvage kemikalija i materijala za eksperimentalni dio rada

	PMMA	M100 C1	M100 C2,5	M100 C5	M90 D10	M90 D10C1	M90D10 C2,5	M90D10 C5
***m*(MMA) [g]**	40,00	40,00	40,00	40,00	34,06	34,06	34,06	34,06
***m*(DMAEMA) [g]**	-	-	-	-	5,94	5,94	5,94	5,94
***m*(toluen) [g]**	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
***m*(CNK) [g]**	-	0,40	1,00	2,00	-	0,40	1,00	2,00

3. 2. Priprava polimernih materijala i kompozita

Zbog sadržaja vlage, nanočestice je prije početka rada bilo potrebno usitniti u tarioniku, a zatim prosijati kroz gusto tkanu tkaninu (procijenjene dimenzije pora 0,16 mm × 0,16 mm) kako bi se omogućila bolja disperzija, odnosno kako bi se u konačnici dobio kompozit u kojem su čestice dispergirane u nanodimenzijama, a ne kao aglomerati.

Slika 33. Nanočestice nakon (lijevo) i prije (desno) usitnjavanja i prosijavanja

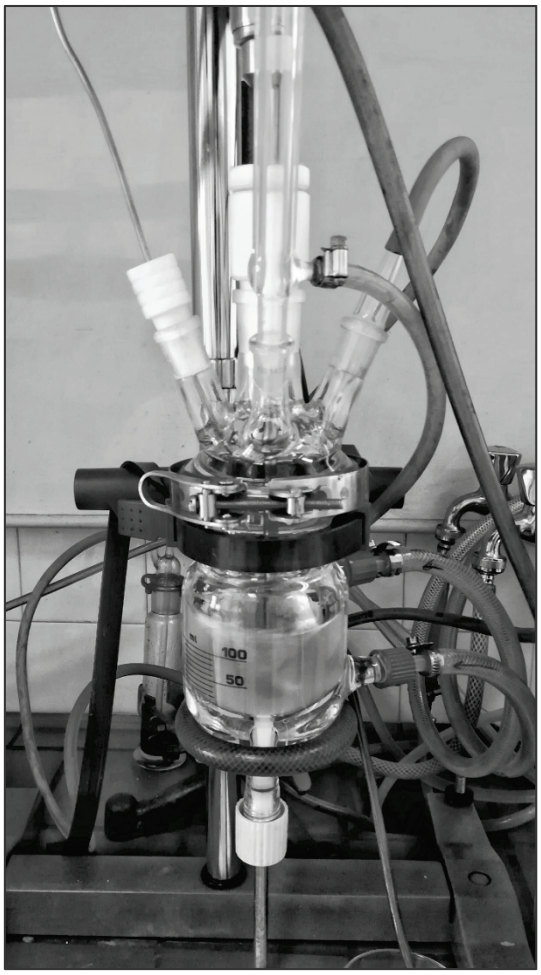
3. 2. 1. *In situ* sinteza polimera / kopolimera

Eksperimentalni dio rada počeo je pripremom referentnih polimernih materijala, poli(metil-metakrilata) i poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilat)) kopolimera. Oba polimerizata pripremljena su homogenom polimerizacijom u otopini, s omjerom mase monomer/otapalo 1/1, uz masu inicijatora od 1 mas.% prema masi monomera.

Reakcijska smjesa pripremljena je odvagom 40,00 g monomera metil-metakrilata u slučaju pripreme poli(metil-metakrilata), odnosno 34,06 g monomera metil-metakrilata i 5,94 2-(dimetilamino)etil-metakrilata u slučaju pripreme kopolimera. Na tu masu dodano je 34,00 g otapala toluena. Smjesa mase 74 g je radi homogenizacije promiješana na ultrazvučnoj sondi do utroška energije od ~ 15 kJ. Neovisno je pripremljena i otopina inicijatora u otapalu, odnosno 0,571 g Trigonox 21S u 6,00 g toluena tako da sveukupna masa otapala u reakcijskoj smjesi iznosi 34,00 g + 6,00 g, odnosno 40,00 g.

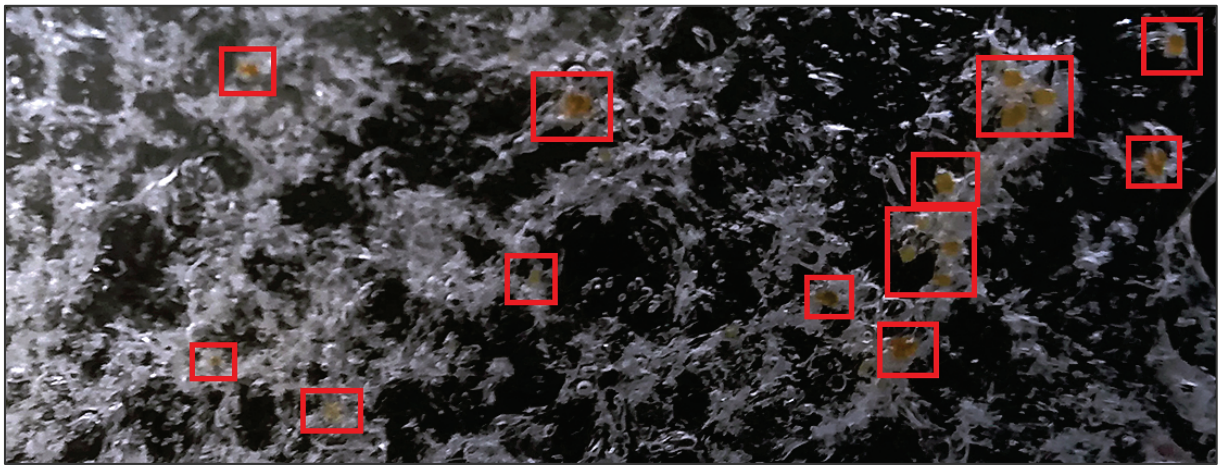
Slika 34. Ultrazvučna sonda za homogenizaciju suspenzije

Homogenizirana smjesa je lijevkom prenesena u reaktor za polimerizaciju, a nakon što je postignuta temperatura od 90 °C, injektirana je prva doza otopine inicijatora od ~ 2 mL. Isti je volumen injektiran još tri puta, odnosno svakih pola sata. Polimerizacija se provodi šaržno u sveukupnom trajanju od 4 h prilikom čega se može uočiti postupni rast viskoznosti. Budući da je reakcija egzotermna, temperatura se održava konstantnom na 90 °C cirkulacijom ulja kroz plašt reaktora, a broj okretaja miješalice zadaje se na 150 min^{-1} te je konstantan i kroz porast viskoznosti reakcijske smjese.



Slika 35. Laboratorijski reaktor za polimerizaciju (100 mL)

Tijekom polimerizacije uočena je aglomeracija i sedimentacija nanoceluloze na dno reaktora što je dovelo do kompozita u kojem su golim okom vidljivi aglomerati nanoceluloze.



Slika 36. Fotografija uzorka kompozita PMMA dobivenog *in situ* tehnikom; vidljivi su uključci u obliku aglomerata nanoceluloze

3. 2. 2. *Ex situ* sinteza polimera / kopolimera

Budući da nije bilo moguće postići stabilnu disperziju nanoceluloze u reakcijskoj smjesi, odabran je pristup *ex situ* sinteze kompozita. Nestabilnost disperzije se pripisuje velikoj razlici u gustoći između otopine monomera i nanoceluloze te maloj viskoznosti nastale disperzije. *Ex situ* sinteza podrazumijeva pripremu polimera i kopolimera, a zatim njihovo otapanje u odgovarajućem otapalu i dodavanje nanočestica uz intenzivno miješanje. Stokesov zakon nalaže da će brzina taloženja biti manja zbog manje razlike u gustoći dispergiranih čestica i polimerne otopine čijoj većoj gustoći dodatno doprinosi i gustoća kloroforma (koja je ~70 % veća od gustoće toluena). Također, zbog veće viskoznosti sustava, otežana je aglomeracija uslijed otežanog gibanja čestica kroz kapljevinu. Boljoj disperziji potencijalno doprinosi i veća polarnost kloroforma naspram toluena.

Iz tog razloga, bilo je potrebno pripremiti veće količine polimera i kopolimera. Poli(metil-metakrilat) i poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilat)) kopolimer ponovno su sintetizirani homogenom radikalskom polimerizacijom u otopini, s omjerom mase monomer/otapalo 1/1, uz masu inicijatora od 1 mas.% prema masi monomera.

Tablica 3. Odvage kemikalija za sintezu polimera i kopolimera

	PMMA	M90D10
***m*(MMA) [g]**	250,00	212,86
***m*(DMAEMA) [g]**	-	37,14
***m*(toluen) [g]**	250,00	250,00
***m*(inicijator) [g]**	3,57	3,57

Reakcijska smjesa pripremljena je odvagom 250,00 g monomera metil-metakrilata u slučaju pripreme poli(metil-metakrilata), odnosno 212,86 g monomera metil-metakrilata i 37,14 g 2-(dimetilamino)etil-metakrilata u slučaju pripreme kopolimera. Na tu masu dodano je 244,00 g otapala toluena. Smjesa je radi homogenizacije promiješana u Erlenmayerovoj tikvici, a neovisno je pripremljena i otopina inicijatora u otapalu, odnosno 3,57 g Trigonox 21S u 6,00 g toluena tako da ukupna masa korištenog otapala iznosi 244,00 g + 6,00 g, odnosno 250,00 g.

Homogenizirana smjesa je lijevkom prenesena u reaktor za polimerizaciju od 500 mL, a nakon što je postignuta temperatura od 90 °C, injektirana je prva doza otopine inicijatora od ~2,7 mL. Isti je volumen injektiran još tri puta, odnosno svakih pola sata. Polimerizacija se provodi šaržno u sveukupnom trajanju od 4 h prilikom čega se može uočiti postupni rast viskoznosti. Budući da je reakcija egzotermna, temperatura se održava konstantnom na 90 °C cirkulacijom ulja kroz plašt reaktora, a broj okretaja miješalice zadaje se na 150 min^{-1} te je konstantan i kroz porast viskoznosti reakcijske smjese.

Reaktor je opremljen povratnim hladilom, odnosno izmjenjivačem topline hlađenim rashladnom vodom koji omogućuje povrat para monomera (otapala) nazad u reaktor te otvorom za dobavu dušika kojim se osigurava inertna atmosfera kako ne bi došlo do oksidacije

polimera na povišenoj temperaturi te kako bi se spriječile reakcije otopljenog kisika s inicijatorom. Treći otvor u reaktoru služi za postavljanje temperaturne sonde kako bi se mogla provjeravati temperatura reakcijske smjese.

Slika 37. Laboratorijski reaktor za polimerizaciju (500 mL)

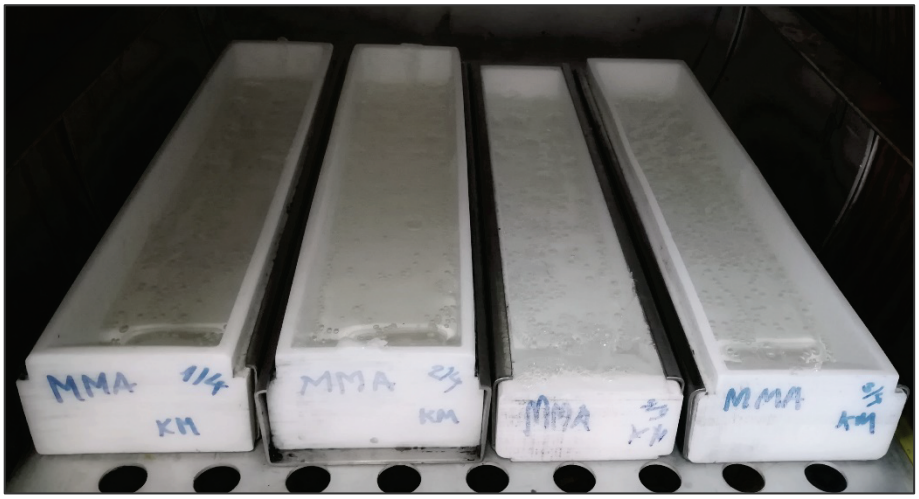
Pri završetku reakcije, tako nastala otopina polimera se ispušta u kalup otvaranjem ispusnog ventila na dnu reaktoru te stavlja na sušenje u sušionik na temperaturu od oko 120 °C prilikom čega otapalo isparava i ostavlja za sobom suhi polimer koji se na posljetku važe kako bi se izračunala konverzija, p prema izrazu:

$$p = \frac{m_{\mathrm{p}}}{m_{\mathrm{m}}} \cdot 100\% \tag{35}$$

Gubici obuhvaćaju masu polimera zaostalu na stijenki reaktora tijekom ispuštanja u kalup (u manjoj mjeri) i masu zaostalu u kalupu tijekom njegovog čišćenja.

Tablica 4. Konverzije monomera

	PMMA	M90D10
***m*(MMA) [g]**	250,00	212,86
***m*(DMAEMA) [g]**	0,00	37,14
***m*(polimer) [g]**	244,79	228,13
***p* [%]**	97,92	91,25



Slika 38. Sušenje PMMA u kalupima

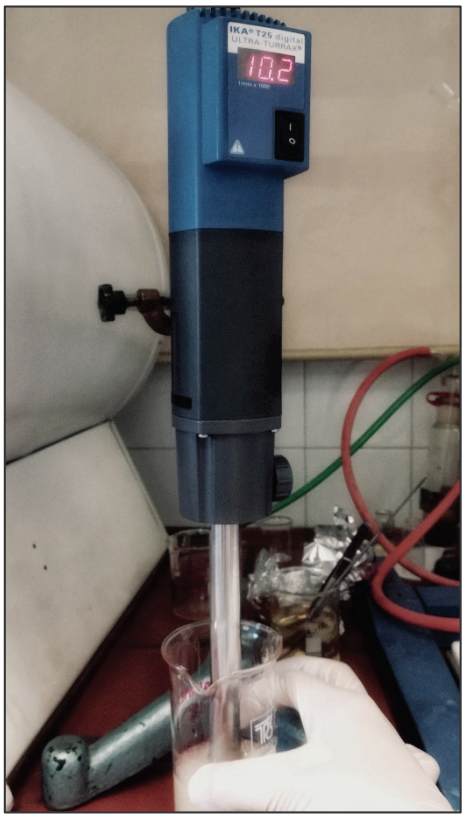
Slika 39. Sušenje M90D10 kopolimera u kalupima

Dobiveni polimer je zatim otopljen u 90 g kloroforma koji je zbog veće gustoće i polarnosti omogućio bolju disperziju nanoceluloze. Naime, polimerizaciju nije bilo moguće provesti u kloroformu budući da se kinetika raspada dostupnih inicijatora na temperaturi koju definira vrelišta otapala (61,1 °C pri 1 atm) ne zadovoljava željenu brzinu polimerizacije. Uzorci su stavljeni na otapanje u staklenim čašicama tijekom 24 h uz miješanje na magnetskoj miješalici. U tablici su prikazane odvage kemikalija i materijala potrebnih za slijedeći korak eksperimentalnog rada.

Tablica 5. Odvage polimera, otapala i nanoceluloze za pripremu kompozita

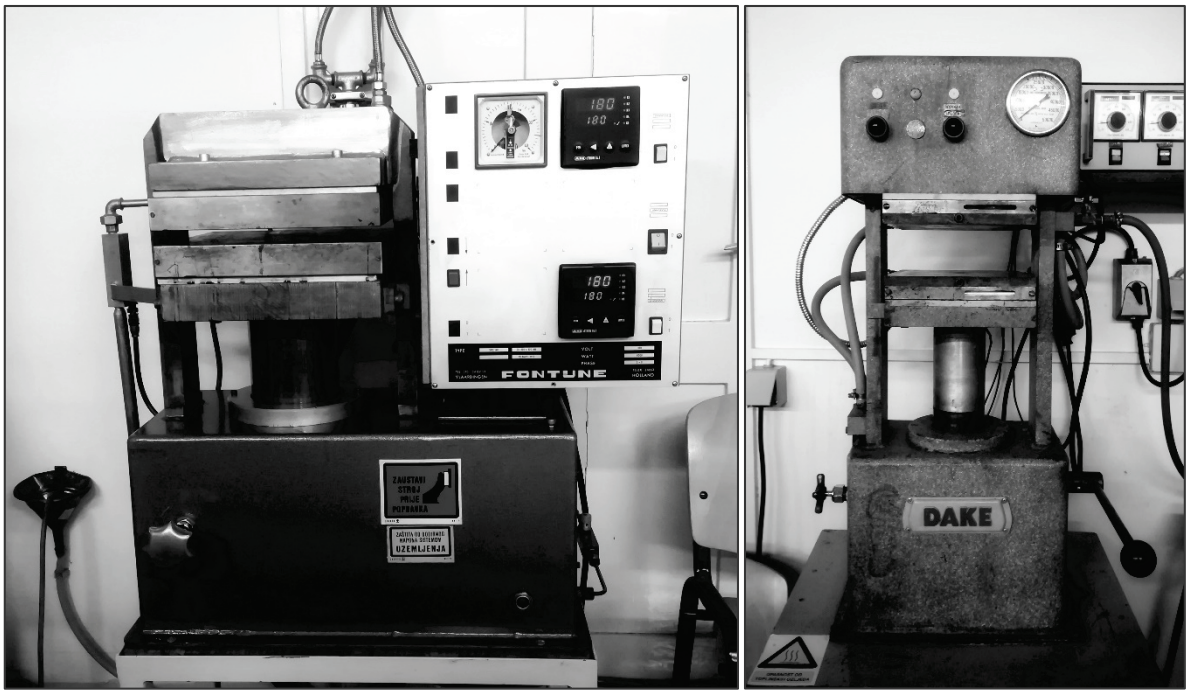
w(CNK) [%]	*m*(polimer) [g]	*m*($CHCl_3$) [g]	*m*(CNK) [g]
1	40,00	90,00 + 10,00	0,40
2,5	40,00	90,00 + 10,00	1,00
5	40,00	90,00 + 10,00	2,00

Nakon otapanja, u otopine polimera dispergirane su navedene odvage nanoceluloze i dodatnih 10 g kloroforma uz pomoć homogenizatora, tj. miješalice visokih smičnih sila miješanjem kroz 2 minute na 10000 okretaja u minuti.



Slika 40. Dispergiranje nanoceluloze T25 Ultra-Turrax homogenizatorom

Kako bi se spriječila sedimentacija nanočestica, otopina polimera tj. disperzija nanočestica je u tankom sloju izlivena u kalup i brzo prenesena u vakuumski sušionik gdje je na 80 °C sušena 2,5 h.



Slika 41. Laboratorijske hidrauličke preše

Kompoziti su nakon sušenja usitnjeni i raspodijeljeni u uzorke po 10-15 grama, a zatim prešani u kalupu s teflonskim podlogama koji osiguravaju da neće doći do adhezije kompozita za podlogu preše te omogućuju lakše odvajanje uzorka nakon prešanja. Postupak prešanja jednak je za polimer i kopolimer, a sastoji se od sljedećih koraka; u prvoj preši provodi se glavnina prešanja na radnoj temperaturi od 180 °C, što odgovara području viskoelastičnog/viskoznog tečenja. Započinje predgrijavanjem kalupa s uzorkom na donjoj podlozi preše u trajanju od 3 minute, nakon čega slijedi približavanje dviju ploča do blagog kontakta s metalnim podlogama uzorka. Ovime se osigurava isparavanje zaostalog otapala iz kompozita što se može čuti kao blago pucketanje, a korak u pravilu traje 2 minute. Slijedi prešanje na tlaku od ≈9,6 MPa u trajanju od 5 minuta. Čeljusti preše se nakon toga odvajaju i uzorak se brzo postavlja u drugu prešu kako ne bi došlo do naglog hlađenja uzorka na sobnu temperaturu, gdje se provodi hlađenje uzorka na temperaturi od 80 °C u trajanju od 20 sekundi na tlaku od ≈15 MPa. Nakon toga se uzorak vadi na sobnu temperaturi i izdvaja iz kalupa. Naime, kad bi se prešanje u hladnoj preši provelo na sobnoj temperaturi, javila bi se značajna toplinska naprezanja zbog naglog hlađenja uzorka u kalupu i prilikom vađenja došlo bi do loma, budući da je kompozit razmjerno krt.

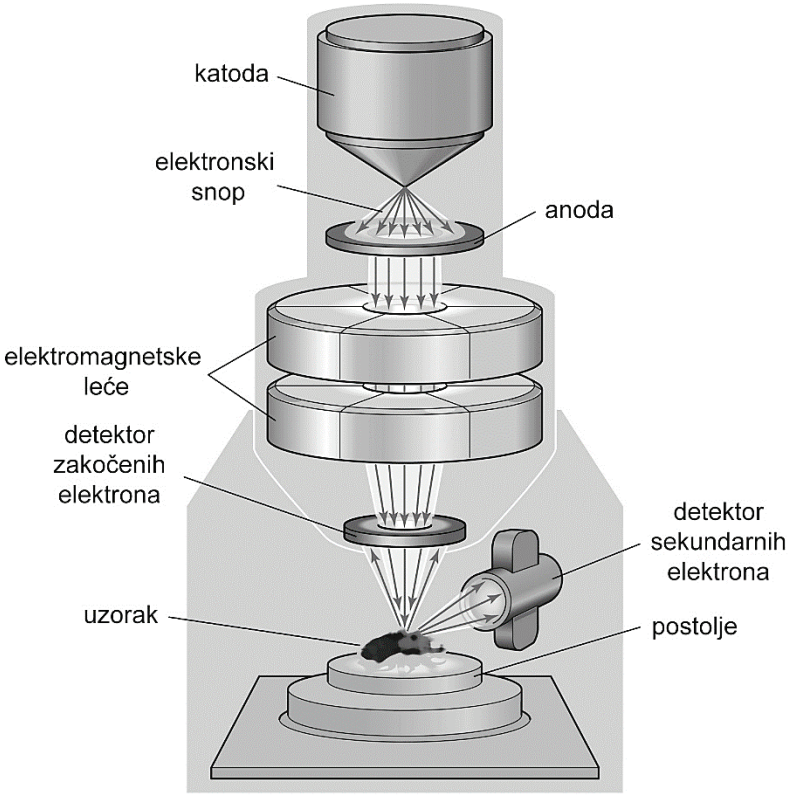
3. 3. Karakterizacija materijala

3. 3. 1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM mikroskopija)

Zbog jednostavnije pripreme uzorka i dostupnosti, u ovom radu je odabran skenirajući elektronski mikroskop (engl. scanning electron microscope, SEM) naspram TEM-a (transmission electron microscope). Mikrografija skenirajućeg elektronskog mikroskopa stvorena je uz pomoć elektronskog snopa naspram elektromagnetskih valova vidljive svjetlosti kakve se nalaze u klasičnoj optičkoj mikroskopiji. Zakoni kvantne mehanike nalažu da elektron posjeduje valna svojstva i valnu duljinu koja je obrnuto razmjerna njegovoj brzini. Kad se

elektroni ubrzavaju u električnom polju visokog napona, posjeduju valne duljine reda veličine od 0,003 nm što omogućuje velika uvećanja i razlučivost. [1]

SEM pokazuje samo strukturu površine uzorka, a važno je da ona bude električki vodljiva pa se na nevodljive materijale kao što su polimeri mora nanijeti vrlo tanak metalni premaz. Elektronske zrake skeniraju površinu uzorka koji se ispituje, a reflektirani snop elektrona se prikuplja i zatim prikazuje na zaslonu. Međudjelovanje elektronskog snopa s površinom uzorka potiče emisiju visokoenergetskih zakočenih elektrona i niskoenergetskih sekundarnih elektrona s površine uzorka. Za ispitivanje na SEM-u nisu potrebne složene tehnike pripreme uzoraka, a mogu se koristiti i razmjerno veliki uzorci. Poželjna je električna vodljivost površine jer se u suprotnom neće dobiti dobra razlučivost fotografije. Električna vodljivost se obično postiže isparavanjem metala, kao što je zlato, debljine 5-10 nm na površinu uzorka u vakuumu. Film tako male debljine ne utječe na razlučivost detalja površine. [18] SEM-ovi obično koriste napone do 30 kV, a daju uvećanja od oko 1-2 milijuna puta. [19]



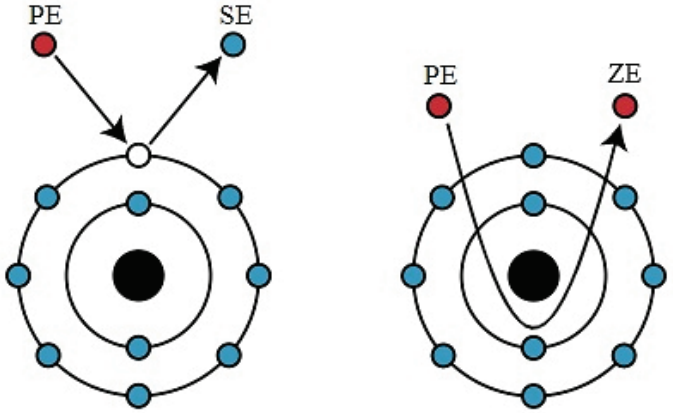
Slika 42. Pojednostavljeni shematski prikaz SEM-a [20]

U gornjem dijelu uređaja, tzv. koloni, proizvode se elektronski snopovi. Kolona je povezana s komorom u kojoj se nalazi uzorak i otvor koji predstavlja ulaz u vakuumsku pumpu. Vakuumska pumpa u uređaju stvara veliki podtlak, odnosno vakuum koji osigurava da ne dolazi do sudara elektrona s molekulama zraka. Uzorci se postavljaju na stap koji ulazi na postolje komore.

Kako bi se proizveo elektronski snop, koristi se termionska katoda od volframa koja je povezana na negativni pol izvora visokog napona i koja kad se zagrije na visoku temperaturu prolaskom električne struje, počinje izbacivati elektrone. Ispod katode nalazi se prstenasta anoda povezana s pozitivnim polom izvora visokog napona.

Snažno električno polje stvoreno između katode i anode ubrzava elektrone prema komori za uzorak. Ti elektroni (elektronski snop) se nazivaju primarnim elektronima i prvotno nastaju kao konusni snop. Kako bi se on fokusirao, koristi se elektromagnetska leća koja ga u obliku tankog snopa usmjerava na površinu uzorka.

Uobičajeno načelo snimanja površine skuplja tzv. sekundarne elektrone niske energije (<50 eV) koji se izbijaju iz vodljivog ili valentnog snopa atoma uzorka neelastičnim sudarima s primarnim elektronima. S druge strane, povratno raspršeni (zakočeni) elektroni sastoje se od primarnih elektrona (visoke energije) koji potječu iz polaznog elektronskog snopa, a koji se koče kroz masu materijala elektrostatskim interakcijama s atomima u masi uzorka. Budući da teški elementi (velikih pozitivnih naboja jezgre) snažnije raspršuju elektrone od lakih elemenata (manje pozitivnih naboja jezgre), oni stvaraju svjetlije piksele na zaslonu. Ovo načelo koristi se za prikazivanje kontrasta između područja površine s različitim kemijskim sastavima. [21]



Slika 43. Temeljne elektronske interakcije u SEM-u (lijevo: emisija sekundarnih elektrona, desno: kočenje primarnih elektrona) [22]

Detektor sekundarnih elektrona povezan je na računalo. Smisao je detektirati sekundarne elektrone i iskoristiti ih kako bi se izgradila fotografija uzorka na zaslonu. Kako bi se povećao broj detektiranih elektrona, detektor na ulazu ima postavljenu pozitivno nabijenu mrežu koja privlači sekundarne elektrone i vodi ih na detektor.

Neki od načela skeniranja površina su sljedeći: snop fokusiranih primarnih elektrona otklanja se elektromagnetski kako bi se omogućilo njegovo pozicioniranje kroz cijelu površinu uzorka dok je postolje nepomično. Druga mogućnost je postavljenje pokretnog postolja i fiksiranog elektronskog snopa. U svakom od ovih načela, elektronski snop se kratko vrijeme zadržava na određenoj točki površine uzorka. Broj izbijenih (sekundarnih) elektrona s te točke na površini se bilježi na detektoru, signal pojačava i prikazuje kao jedan piksel na zaslonu. Elektronski snop (ili postolje) se pomiče tako dugo dok se ne ispiše cijela mikrografija uzorka na zaslonu, odnosno dok se snopom primarnih elektrona ne skenira cijela površina uzorka, piksel po piksel. Broj izbijenih sekundarnih elektrona je razmjeran svjetlini piksela na zaslonu; velik broj izbijenih sekundarnih elektrona vodi svjetlijem pikselu, manji tamnijem, dok crni piksel odgovara nepostojanju izbijenih elektrona. Broj izbijenih elektrona, naravno, ovisi o površini uzorka, odnosno o njenoj interakciji s primarnim elektronskim snopom.

Uzorci polimera, odnosno kompozita su pripremljeni otkidanjem malih komadića s već prešanih uzoraka i njihovim postavljanjem na stap. Otkidanje se izvelo s velikom brzinom

deformacije kako bi se osigurao krti lom, a zatim je lomna površina uzorka u posebnoj komori presvučena tankim slojem metala kako bi se osigurala električna vodljivost za korak elektronske mikroskopije.

3. 3. 2. Kromatografija isključenjem po veličini (kromatografija na propusnom gelu)

Kromatografija isključenjem po veličini, odnosno kromatografija na propusnom gelu (engl. size exclusion chromatography, SEC, gel permeation chromatography, GPC) je analitička odnosno separacijska tehnika primarno upotrebljavana za visokomolekulske sustave. Najvažnija primjena GPC u polimernoj kemiji je za određivanje raspodjele molekulskih masa. Kako bi se dotična moglo točno odrediti, provodi se kalibracija izlaznog signala sa standardnima poznatih (raspodjela) molekulskih masa.

Dva materijala jednakog prosjeka molekulske mase mogu imati vrlo drugačija svojstva ako se prvi sastoji od molekula približno jednake veličine (uske raspodjele molekulskih masa), a drugi velikog broja malih i velikog broja velikih molekula (široke raspodjele molekulskih masa). Upravo je disperznost, *Đ*, mjera širine te raspodjele i definira se kao omjer masenog i brojčanog prosjeka raspodjele. Za istu prosječnu molekulsku masu, veća disperznost znači širu raspodjelu molekulskih masa.

Eksperimentom određena prosječna molekulska masa ovisit će o samoj metodi određivanja. Svaka polimerna molekula, bez obzira na veličinu, jednako doprinosi koligativnim svojstvima; doprinos polimerne molekule neke molekulske mase *M* je razmjeran brojčanom udjelu tih molekula u uzorku. Prosječna molekulska masa koja se pripisuje uzorku u tom je slučaju tzv. brojčani prosjek raspodjele molekulskih masa. S druge strane, metodom rasipanja svjetlosti određuje se maseni prosjek raspodjele molekulskih masa. Intenzitet rasipanja svjetlosti za svaku pojedinu polimernu molekulu razmjeran je njenom volumenu, odnosno masi. Molekule veće molekulske mase jače rasipaju svjetlost.

Molekule veće molekulske mase više doprinose srednjoj vrijednosti jer im je maseni udio uvijek veći od brojčanog. Zato je i maseni prosjek uvijek veći od brojčanog prosjeka molekulskih masa.

$$\bar{M}_{\mathrm{w}} = \sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{n}} w_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{i}} \tag{36}$$

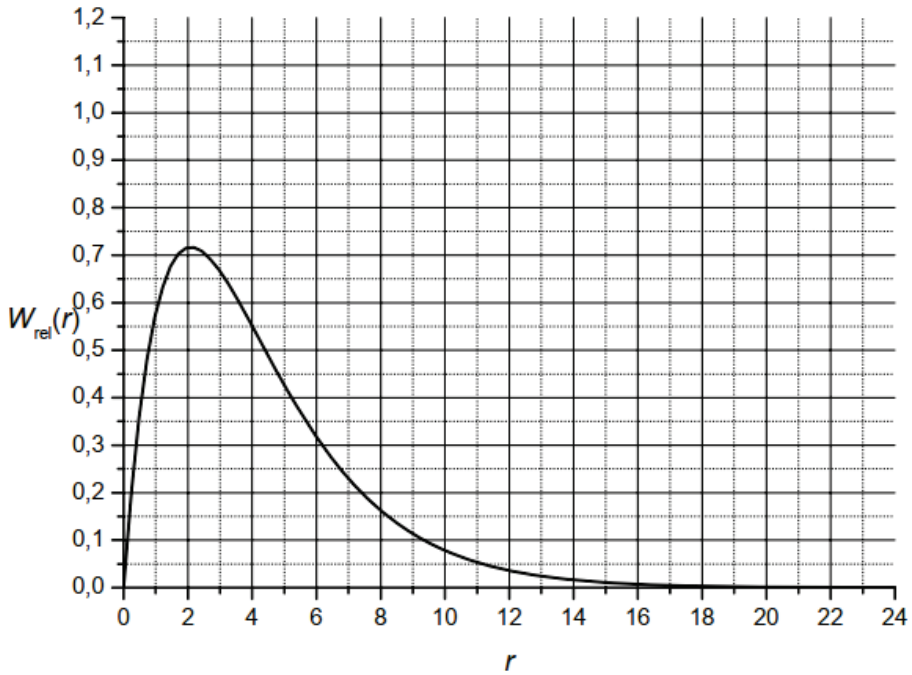
$$\bar{M}_{\mathrm{n}} = \sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{n}} x_{\mathrm{i}} M_{\mathrm{i}} \tag{37}$$

Postoji i tzv. z-prosjek, $\bar{M}_{\mathrm{z}}$. Njemu najviše doprinose molekule na krajnje desnom dijelu krivulje raspodjele. Drugim riječima, ako uzorak ima velik broj molekula vrlo velikih molekulskih masa, one će nesrazmjerno povećati prosjek molekulskih masa.

Izrazi za izračunavanje masenog prosjeka stupnja polimerizacije iz opće funkcije raspodjele su [4]:

$$\bar{r}_{\mathrm{n}} = \frac{\int_0^\infty W(r)dr}{\int_0^\infty \frac{W(r)dr}{r}} \approx \frac{\sum_1^{\mathrm{n}} W_{\mathrm{n}}}{\sum_1^{\mathrm{n}} \frac{W_{\mathrm{n}}}{r_{\mathrm{n}}}} \tag{38}$$

$$\bar{r}_{\mathrm{w}} = \frac{\int_0^\infty rW(r)dr}{\int_0^\infty W(r)dr} \approx \frac{\sum_1^{\mathrm{n}} r_{\mathrm{n}} W_{\mathrm{n}}}{\sum_1^{\mathrm{n}} W_{\mathrm{n}}} \tag{39}$$



Slika 44. Raspodjela stupnjeva polimerizacije nekog polimernog uzorka

Maseni i brojčani prosjek molekulskih masa računaju se kao:

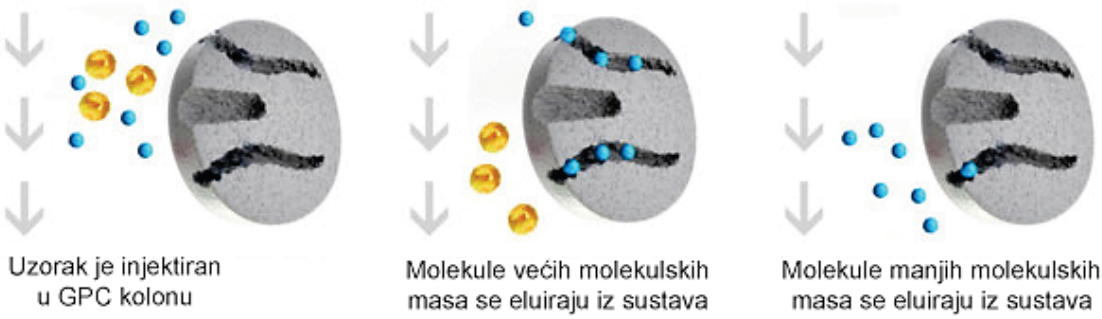
$$\bar{M}_{\mathrm{w}} = \bar{r}_{\mathrm{w}} \cdot M_0 \tag{40}$$

$$\bar{M}_{\mathrm{n}} = \bar{r}_{\mathrm{n}} \cdot M_0 \tag{41}$$

Disperznost se zatim računa preko izraza:

$$Đ = \frac{\bar{M}_{\mathrm{w}}}{\bar{M}_{\mathrm{n}}} \tag{42}$$

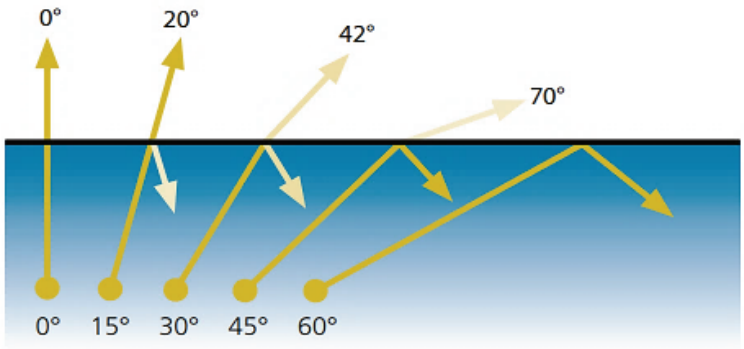
Punila GPC kolone su gusto pakirane polimerne (uobičajeno umreženi poli(stiren-divinilbenzen)) ili silika kuglice promjera od 5-10 μm kroz čije pore difundiraju molekule otapala i otopljenog polimera. [23] Vrijeme zadržavanja molekula u nastaloj mreži pora ovisi o njihovoj veličini. Najkraće polimerne molekule mogu difundirati kroz cijelu mrežu te su stoga najduže zadržane. Na drugom kraju spektra su molekule veće od prosječne veličine pora koje u najvećoj mjeri u njih ne ulaze već prolazi po obodu kuglica punila i najbrže se ispiru iz kolone.



Slika 45. Separacija manjih i velikih molekula u GPC-u [24]

Polimerni uzorak postavlja se u otapalo i kroz njega se pušta snop svjetlosti. Dolazi do rasipanja snopa. Mjeri se intenzitet raspršene laserske svjetlosti. Intenzitet rasipanja svjetlosti za svaku pojedinu polimernu molekulu razmjeran je volumenu, odnosno masi molekule – veće molekule jače rasipaju svjetlost. Uređaj mjeri masenu raspodjelu.

Mjerenje instrumenta temelji se na mjerenju refrakcije. Neka je laserska zraka u vodi usmjerena prema granici sa zrakom. Ako se kut pod kojim je snop usmjeren prema granici mijenja, intenzitet reflektiranih i lomljenih zraka ne ostaje konstantan. Pri upadnom kutu od 0°, sav dio svjetlosti prolazi preko granice. Kako se upadni kut povećava, može se uočiti manji intenzitet svjetlosti lomljenih zraka i veći intenzitet reflektiranih.



Slika 46. Promjena intenziteta reflektirane svijetlosti u ovisnosti o upadnom kutu [25]

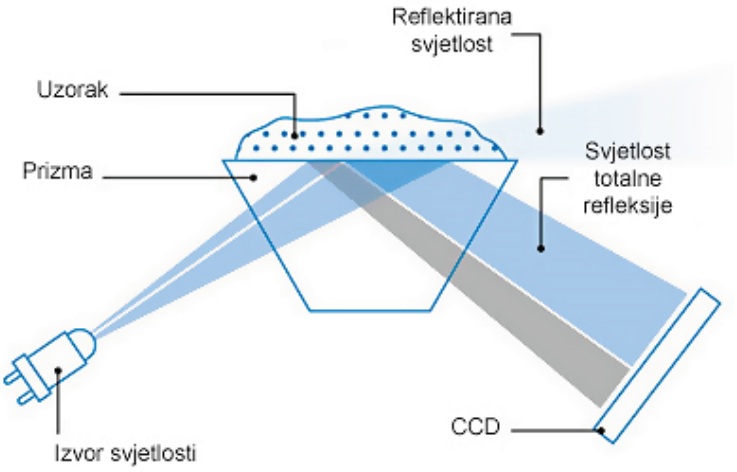
Kutovi refleksije i loma nisu jednaki. Budući da se svijetlost odbija od normale, kut loma veći je od kuta refleksije. U slučaju kad je upadni kut 60° lomljena zraka se gubi i pojava se naziva potpuna refleksija. To se događa kad je upadni kut jednak ili veći od kritičnog kuta α_c, čiji je sinus definiran omjerom indeksa loma u dvama medijima:

$$\sin \alpha_c = \frac{n_2}{n_1} \tag{43}$$

Praktičan smisao jednadžbe leži u tome što ako je poznat indeks loma gušćeg medija n_1, primjerice staklene ili safirne prizme, mjerenjem kritičnog kuta potpune refleksije može se pronaći indeks refrakcije rjeđeg medija n_2:

$$n_2 = n_1 \sin \alpha_c \tag{44}$$

Postavljenjem kapljice na vrh mjerne prizme (slika 47), javlja se oštra linija koja dijeli područja ispod i iznad kritičnog kuta. Instrumenti određuju položaj granične linije pomoću CCD-diode (engl. charge coupled device) i mjere intenzitet svjetlosti na površini koja je obasjana reflektiranom svjetlošću. Fotoni svjetlosti koji padaju na to područje izbijaju iz njega elektrone, a broj prikupljenih elektrona je razmjeran intenzitetu svjetlosti.



Slika 47. Dijelovi refraktometra [26]

Uzorci za GPC pripremljeni su odvagom ≈90 mg svakog od uzoraka nakon prešanja, a zatim otopljeni u ≈6,3 g tetrahidrofurana. Rezultati analize dani su u poglavlju 4. 2. .

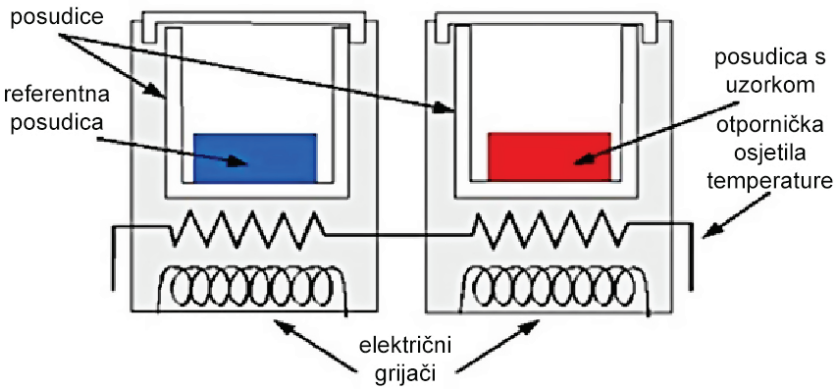
Slika 48. Korišten laboratorijski GPC

3. 3. 3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Na osnovi diferencijalne pretražne kalorimetrije (engl. differential scanning calorimetry, DSC) možemo odrediti strukturu tj. morfologiju polimernog materijala. Kao rezultat DSC-a, dobije se termogram – krivulja koja daje ovisnost između promjene entalpije s temperaturom u nekom temperaturnom području, primjerice od 0-250 °C. Tijekom mjerenja, polimerni uzorak prolazi kroz cikluse hlađenja i zagrijavanja kako bi se izmjerilo njegovo staklište i talište.

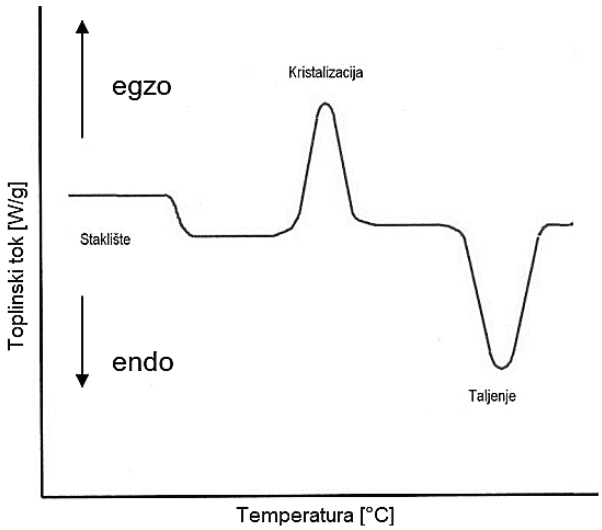
Uređaj se sastoji od svojevrsne peći u kojoj se griju dvije posudice, a hlađenje se provodi ukapljenim dušikom. Prva posudica je referentna (prazna posudica), dok se u drugoj nalazi uzorak. Razlika toplinskih tokova između dviju posudica izravno predstavlja toplinski tok samog uzorka (korištenjem prazne posudice eliminiran je utjecaj same posudice na mjerenje) Toplinski tok predstavlja odziv instrumenta. Na apscisi se uobičajeno nalazi temperatura, mjerena u Celzijevim stupnjevima, a na ordinati toplinski tok, mjeren u vatima po gramu uzorka. Iz termograma možemo očitati temperaturu na kojoj dolazi do faznih promjena kao i toplinu utrošenu na fazne promjene (uz poznato vrijeme i toplinski tok).

DSC na principu kompenzacije snage mjeri suvišak snage potreban za zagrijavanje posudice s uzorkom. Paralelno se griju obje posudice pri zadanoj brzini grijana ili hlađenja (°C/min, nezavisna varijabla). Smisao je paralelno odražavati jednake temperature u obje posudice uz zadanu brzinu grijanja ili hlađenja, što primjerice znači da će za posudicu s uzorkom biti potrebno utrošiti veću količinu topline, odnosno utrošiti veću snagu za grijanje (zavisna varijabla) u odnosu na praznu posudicu za održavanje jednakih temperatura.



Slika 49. Osnovni dijelovi diferencijalnog pretražnog kalorimetra [27]

Mjerenje započinje postavljanjem uzorka u instrument, nakon čega se uzorak uobičajeno prvo ohladi do određene temperature, nakon čega se postepeno zagrijava do neke konačne temperature.



Slika 50. Uobičajeni toplinski fazni prijelazi na DSC termogramu polimera [28]

Prva promjena na tzv. baznoj liniji predstavlja temperaturu staklastog prijelaza (T_g) koja je vezana uz amorfnu fazu polimernog materijala tj. prelazak iz staklastog u viskoelastično stanje polimera. U slučaju da je polimer amorfan, termogram bi u nastavku dao kontinuiranu ravnu liniju, odnosno ne bi bilo daljnjih signala na baznoj liniji. Međutim, ako je polimer semikristalan, onda se daljnjim zagrijavanjem dolazi do sljedećeg signala u kojem dolazi do taljenja kristalne faze polimera pri temperaturi taljenja (T_m).

Nakon faze grijanja, polimerni materijal se hladi i ponovno se susreću dva signala, no ovaj puta kao egzotermni, a ne endotermni prijelazi; redom kristalizacija i staklište.

Smisao DSC analize je na temelju termograma odrediti svojstva polimernog materijala. Na temelju relativno brze analize, može se odrediti radi li se o kristalnom ili amorfnom polimeru, što će reći postojanje (ili nepostojanje) temperatura tališta i kristalizacije, a na temelju vrijednosti tih temperatura, kao i temperature stakališta, moguće je odrediti o kojemu se polimernom materijalu radi, ako dotični nije poznat.

Uzorci za DSC pripremljeni su odvagom ≈10-15 g svakog od uzoraka nakon prešanja, a zatim postavljeni u odgovarajuće posudice koje su probušene kako bi se omogućilo slobodno isparavanje zaostalog otapala i neizreagiranog monomera. Eksperiment je proveden u inertnoj atmosferi dušika. Program zagrijavanja tekao je prvim zagrijavanjem od sobne temperature do 160 °C uz brzinu promjene temperature od 10 °C/min koje služi kako bi se opustila unutarnja naprezanja zaostala unutar materijala tijekom procesa preradbe i pripreme uzoraka. Uzorak se zatim zadržava pri temperaturi od 160 °C 2 min. Nakon toga slijedi hlađenje do 0 °C i zadržavanje na toj temperaturi 2 min. U konačnici slijedi ponovno grijanje uz brzinu promjene temperature od 10 °C/min do temperature od 180 °C. Drugo grijanje dat će vjerodostojniji rezultate obzirom da su uklonjena unutarnja naprezanja te su shodno tome ti rezultati prikazani u poglavlju 4. 3.

3. 3. 4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (engl. thermogravimetric analysis, TGA) temelji se na kontinuiranom mjerenju mase uzoraka koji prolazi kroz postepeni rast temperature. Princip

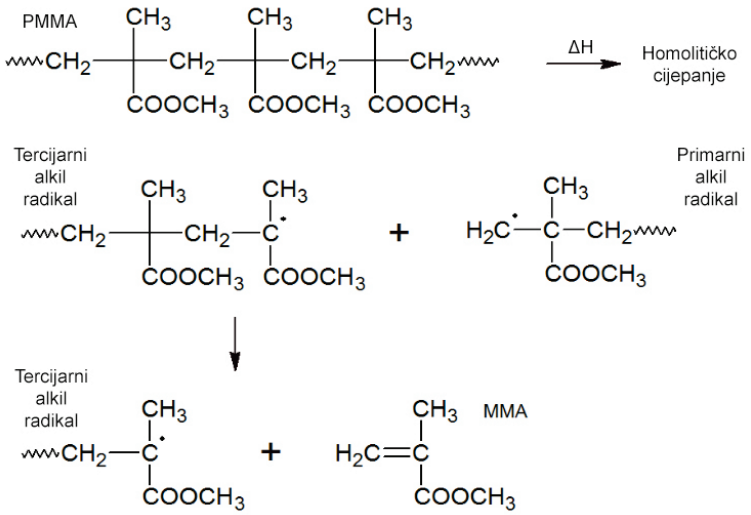
rada uređaja zasniva se na postavljaju uzorka u zdjelicu postavljenu na vrlo točnu termovagu koja ulazi u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Rezultat termogravimetrijske analize je TGA termogram koji na apscisi pokazuje temperaturu, a na ordinati postotak početne mase uzorka. Temperaturno područje rada instrumenta je od sobne temperature do 1000 °C i više.

Ovisno o tome što se želi proučavati, unutar peći se može regulirati i atmosfera, tako da se zagrijavanje provodi u inertnoj atmosferi (atmosferi dušika), reaktivnoj atmosferi (zrak, korozivni plinovi) ili vakuumu. Ovakva analiza daje informacije o fizikalnim pojavama kao što su fazni prijelazi, apsorpcija, adsorpcija i desorpcija, kemijskim pojavama kao što su kemisorpcija, toplinska razgradnja, oksidacija i redukcija. Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom degradacije vode do promjena u mehaničkim, fizičkim i optičkim svojstvima. To uključuje smanjenje molekulske mase (promjenu raspodjele molekulskih masa), smanjenu duktilnost, veću krtost, promjene boje (tamnjenje) i slično.

U kontekstu polimera, TGA se uglavnom koristiti za procjenu njihove toplinske stabilnosti. Naime, ako je u zadanom temperaturnom rasponu materijal toplinski stabilan, neće doći do promjene u masi uzorka. Zanemarivi gubitak mase odgovara malom ili vrlo blagom nagibu u TGA termogramu. Kao primarni rezultat, TGA daje gornju temperaturu upotrebe materijala nakon koje će početi degradacija.

Toplinska degradacija predstavlja kidanje molekulskih lanaca na povišenim temperaturama. Naime, kemijske veze nisu dovoljno jake da se odupru vibraciji pri visokim temperaturama te dolazi do simetričnog (homolitičkog) cijepanja. Prvi je stupanj inicijacije gdje pri visokim temperaturama dolazi do simetričnog pucanja (homolitičkog cijepanja) kemijskih veza (C–C, C–H…). Takvim pucanjem nastaju manje radikalske molekule koje su zbog nesparenog elektrona vrlo nestabilne te uzrokuju daljnje reakcije propagacije. Toplinska stabilnost polimera je mjera otpornosti na kidanje kemijskih veza i u izravnoj je korelaciji s energijom tih veza. Tako je čvrstoća veze C–F veća je od čvrstoće C–H veza što objašnjava visoku toplinsku stabilnost teflona, poli(tetrafluoretilena).

Proces toplinske razgradnje u inertnoj atmosferi (u odsustvu kisika) može se dogoditi kao depolimerizacija koju karakterizira izdvajanje monomera iz glavnog lanca čime dolazi do postepenog smanjenja molekulska mase polimera. Osim toga, toplinska razgradnja može se dogoditi i cijepanjem temeljnog lanca na nasumičnom dijelu prilikom čega molekulska masa naglo pada, a moguće je i izdvajanjem bočnih skupina. Polimeri bez supstituenata ili oni s jednim malim supstituentom se uobičajeno razgrađuju nasumičnim kidanjem lanca. To primjerice vrijedi za polietilen i polipropilen. S druge strane, kidanje lanca s kraja polimerne molekule prevladava kod polimera s dva supstituenta na istom atomu ugljika kao što je poli(metil-metakrilat) [29].



Slika 51. Depolimerizacija PMMA [29]

Proces termooksidativne razgradnje [30] započinje inicijacijom u kojoj do dolazi do simetričnog pucanja veze C–H u polimernom lancu tijekom čega nastaje radikal polimera i radikal vodika:

$$P - H \xrightarrow{T} P\bullet + H\bullet \tag{45}$$

U procesu propagacije radikal polimera reagira s kisikom i nastaje peroksid radikal.

$$P\bullet \ + \ O = O \longrightarrow P - O - O\bullet \tag{46}$$

Peroksid radikal u nastavku propagacije reagira s molekulom polimera čime nastaje hidroperoksid i polimer radikal:

$$P - O - O\bullet \ + \ P - H \longrightarrow P - O - O - H \ + \ P\bullet \tag{47}$$

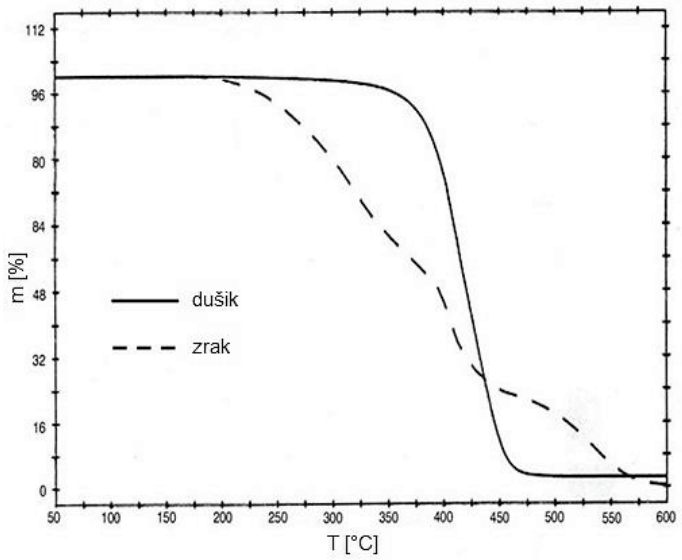
Hidroproksid se može cijepati na druge radikale (alkoksi-radikal i hidroksi-radikal):

$$P - O - O - H \longrightarrow P - O\bullet \ + \ O - H\bullet \tag{48}$$

Hidroksi-radikal može reagirati s molekulom polimera pri čemu nastaje voda i radikal polimera.

$$O - H\bullet \ + \ P - H \xrightarrow{T} H - O - H \ + \ P\bullet \tag{49}$$

Rekombinacijom radikala dolazi do terminacije reakcije.



Slika 52. Primjer usporednog TGA termograma degradacije u inertnoj atmosferi i atmosferi kisika – uočljiva je veća nestabilnost uzorka u atmosferi kisika [31]

Uzorci za TGA pripremljeni su odvagom ≈10-15 g svakog od uzoraka nakon prešanja, a zatim postavljeni u odgovarajuće zdjelice. Program zagrijavanja tekao je zagrijavanjem uzoraka od sobne temperature do 500 °C uz linearni rast temperature od 10°C/min u inertnoj atmosferi dušika, nakon čega je uslijedila promjena atmosfere na zrak kako bi se toplinski razgradila zaostala masa što se vodilo do 600 °C. Rezultati analize, odnosno termogrami dani su u poglavlju 4. 4.

Slika 53. Laboratorijski TGA (lijevo) s približenom peći, kukicom za vagu i postoljem za uzorkovanje (desno)

3. 3. 5. Kontaktni kut

Kohezija je mjera privlačenja između istovrsnih molekula (A i A) dok je adhezija mjera privlačenja između raznovrsnih molekula (A i B). Rad kohezije je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između istovrsnih molekula kapljevine ili krutine i time kreiraju dvije nove površine s napetosti površine γ_{A} i jednak je:

$$\frac{W_{\mathrm{C}}}{A} = 2\gamma_{\mathrm{A}} \tag{50}$$

Rad adhezije je rad potreban da se prevladaju sile privlačenja između dvije različite molekule u kapljevini ili krutini i time kreiraju dvije nove površine. Jednak je novostvorenoj napetosti površine $(\gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{B}})$ umanjenoj za međupovršinsku napetost γ_{AB} (Dupréova jednadžba). Naime, te dvije površine se drže međusobno skupa obzirom na interakcije njihovih molekula. Kad se maknu iz interakcije (odvoje), ostat će razlika jer interakcije raznovrsnih molekula nakon odvajanja više nema. Što su sličnija svojstva dvije faze koje su u kontaktu, energija međupovršine će biti manja.

$$\frac{W_{\mathrm{A}}}{A} = (\gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{B}}) - \gamma_{\mathrm{AB}} \tag{51}$$

Ako se kapljica ulja postavi na površinu vode, ona će se ponašati na jedan od sljedećih načina:

- neće se razliti, već će preostati će u obliku leće (što se javlja ako je afinitet molekula ulja jedne prema drugoj veći od afiniteta ulja prema vodi tj. jače su interakcije kohezije)
- razlit će se u monosloj (što se javlja ako je afinitet molekula ulja prema vodi veći nego afinitet molekula ulja prema drugoj molekuli ulja tj. jače su interakcije adhezije).

Do razlijevanja dolazi kad je rad adhezije veći od rada kohezije. Ta razlika se naziva koeficijentom razlijevanja, S.

$$S = W_{\mathrm{A}} - W_{\mathrm{C}} > 0 \tag{52}$$

$$S = \gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{B}} - \gamma_{\mathrm{AB}} - 2\gamma_{\mathrm{A}} > 0 \tag{53}$$

$$S = \gamma_{\mathrm{B}} - \gamma_{\mathrm{A}} - \gamma_{\mathrm{AB}} > 0 \tag{54}$$

$$S = \gamma_{\mathrm{B}} - (\gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{AB}}) > 0 \tag{55}$$

Za razlijevanje kapljevine L po krutini S (gdje su oboje su okruženi plinom V) vrijedi:

$$S = \gamma_{\mathrm{SV}} - (\gamma_{\mathrm{LV}} + \gamma_{\mathrm{SL}}) > 0 \tag{56}$$

$$S = \gamma_{\mathrm{SV}} - \gamma_{\mathrm{LV}} - \gamma_{\mathrm{SL}} > 0 \tag{57}$$

Prema jednadžbi 57, kapljevine niske napetosti površine kvasiti će krutine visoke energije površine ako su međumolekulske sile između krutine i kapljevine slične onima u kapljevini (ako

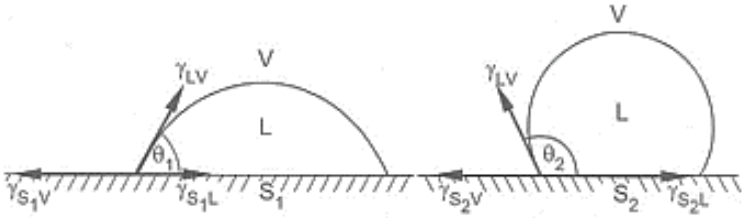
je član γ_{SL} malen). Kapljevine visoke napetosti površine neće kvasiti krutine niže energije površine.

Krutina	Energija površine (mN/m)
bakar	1100
srebro	900
aluminij	500
željezo	1700
staklo	73
nylon	46
PVC	40
polistiren	33
polietilen	31
Teflon	18,5

Slika 54. Energije površine odabranih materijala [32]; može se uočiti kako je teflon vrlo male energije površine što objašnjava njegova loša adhezijska svojstva

Napetost površine vode iznosi 71,97 mN/m pri 25 °C, dok ugljikovodik poput n-oktana ima vrijednost od oko 21,80 mN/m pri 20 °C. [33]

Kapljica na ravnoj krutoj površini može se razliti u monosloj preko površine ili preostati kao kalota. Sile koje djeluju između kapljevine i krutine uključuju tri međupovršine; kruto-kapljevina (SL), kapljevina-plin (LV) i kruto-plin (SV). Sile na obodu leće zatvaraju kontaktni kut.



Slika 55. Razlijevanje kapljice na površini [32]

Ovisnost komponenata površinskih napetosti i ravnotežnog kontaktnog kuta definira termodinamičko kvašenje, što opisuje Youngova jednadžba. Može se izvesti iz bilance sila (npr. za lijevi slučaj sa slike 55):

$$\gamma_{\mathrm{SV}} = \gamma_{\mathrm{SL}} + \gamma_{\mathrm{LV}} \cos\theta \tag{58}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\mathrm{SV}} - \gamma_{\mathrm{SL}}}{\gamma_{\mathrm{LV}}} \tag{59}$$

Rad adhezije potreban za razdvajanje kapljevine od krutine opisuje Dupréova jednadžba:

$$\frac{W_{\mathrm{A}}}{A} = (\gamma_{\mathrm{SV}} + \gamma_{\mathrm{LV}}) - \gamma_{\mathrm{SL}} \tag{60}$$

Povezivanjem dviju jednadžbi (Youngova i Dupréova) dobiva se odnos između veličine kontaktnog kuta (kvašenja) i jakosti interakcija. To je Young – Dupréova jednadžba:

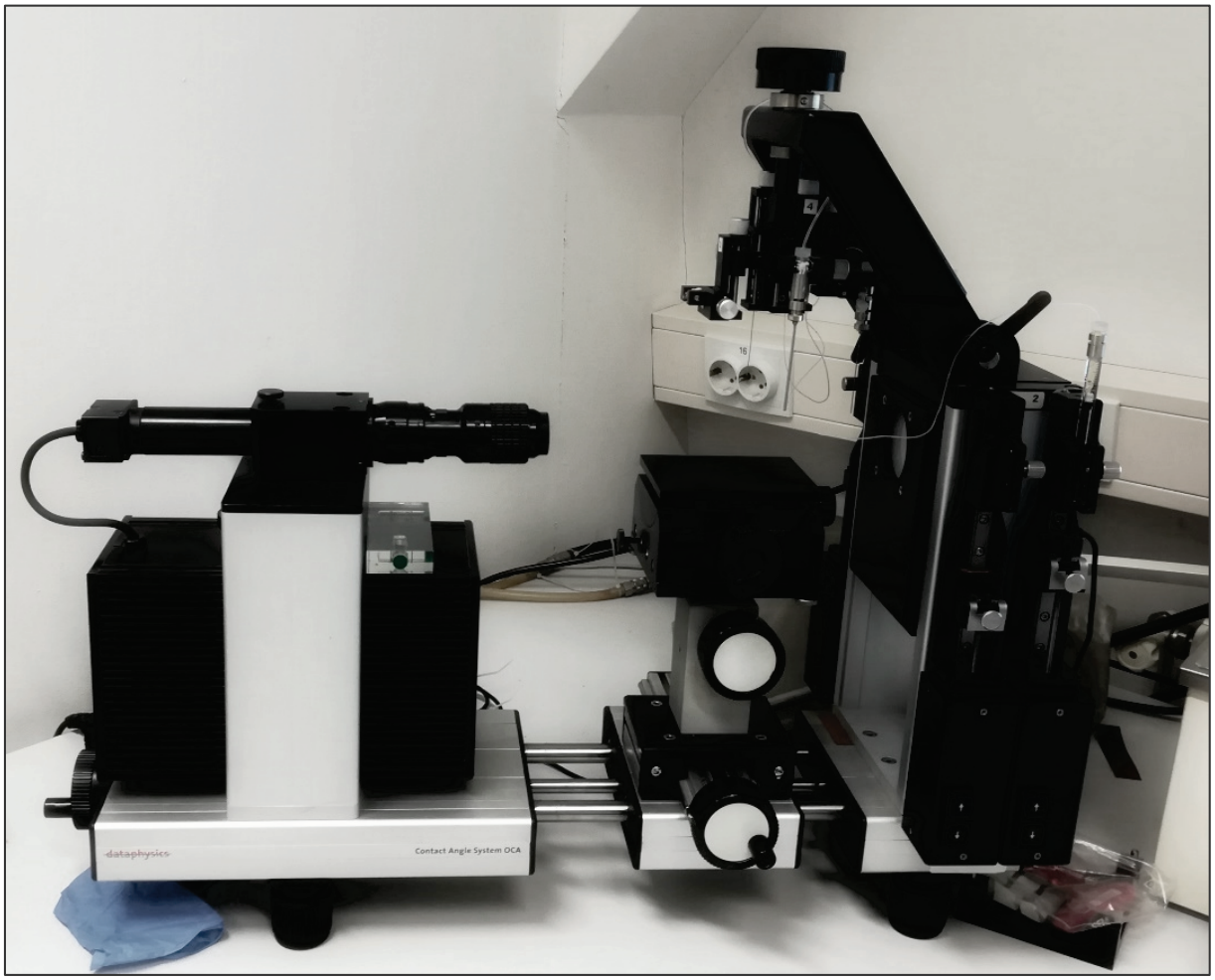
$$\gamma_{\mathrm{SV}} = \gamma_{\mathrm{SL}} + \gamma_{\mathrm{LV}} \cos\theta \tag{61}$$

$$\frac{W_{\mathrm{A}}}{A} = \gamma_{\mathrm{SV}} + \gamma_{\mathrm{LV}} - \gamma_{\mathrm{SL}} = (\gamma_{\mathrm{SL}} + \gamma_{\mathrm{LV}} \cos\theta) + \gamma_{\mathrm{LV}} - \gamma_{\mathrm{SL}} = \gamma_{\mathrm{LV}} + \gamma_{\mathrm{LV}} \cos\theta \tag{62}$$

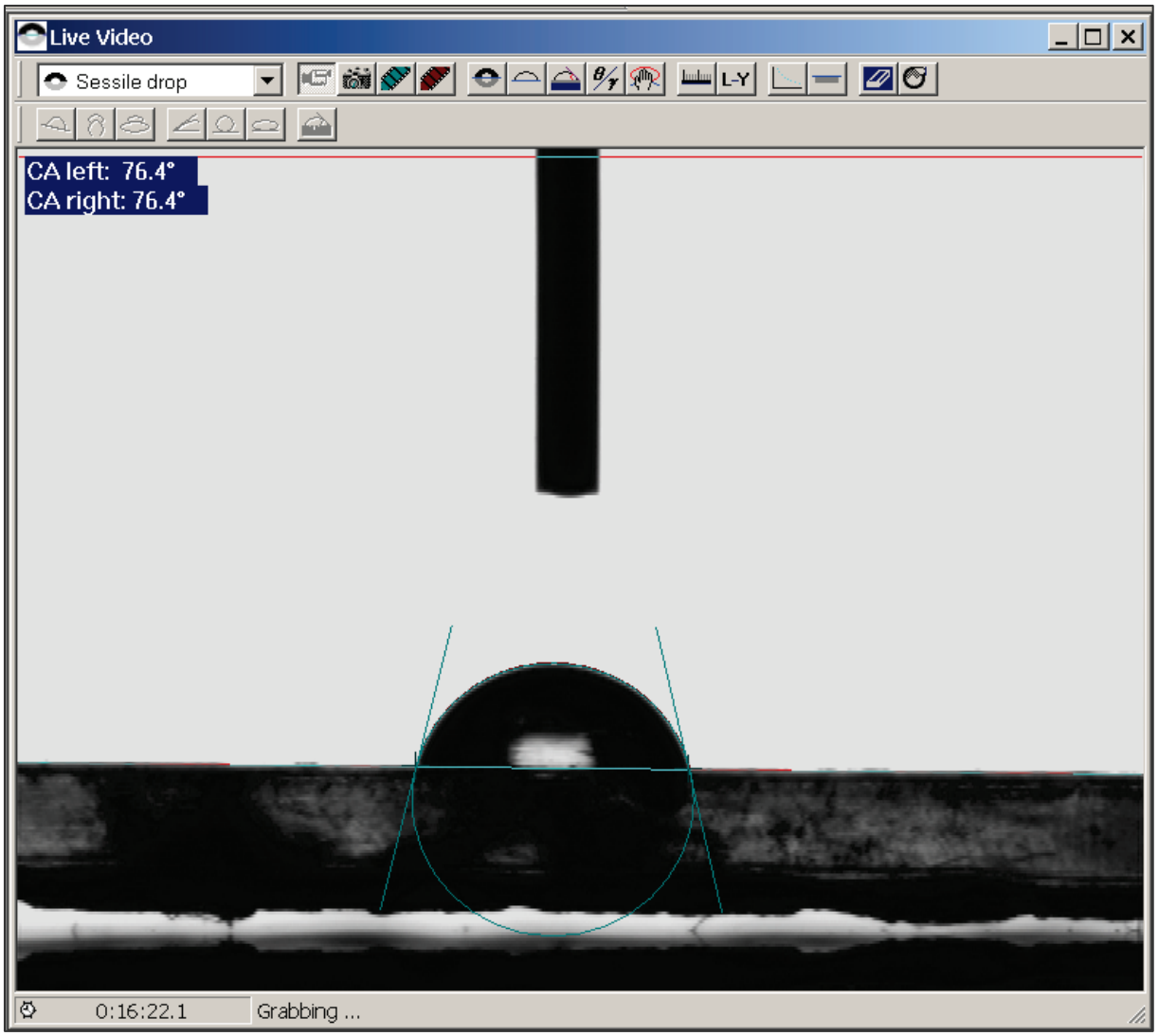
$$\frac{W_{\mathrm{A}}}{A} = \gamma_{\mathrm{LV}}(1 + \cos\theta) \tag{63}$$

Potpuno kvašenje se odvija kad je ($\theta = 0$ tj. $\cos\theta = 1$), odnosno tada je rad adhezije maksimalan.

Kontaktni kut mjeren je na goniometru prikazanom na slici 56. Prešani kompoziti su izrezani u trakice širine ≈1 cm na koje dozimetar goniometra kapa kapljice demineralizirane vode. Kamera s pozadinskim osvjetljenjem snima profil kapljice na podlozi, postavlja se bazna linija podloge, a *software* opisuje obris kapljice te povlači tangentu na obod kapljice u točki kontakta podloga/kapljica/zrak te mjeri kontaktni kut kako je prikazano na slici 57. Rezultati mjerenja dani su u poglavlju 4. 5.



Slika 56. Goniometar korišten za mjerenje kontaktnog kuta



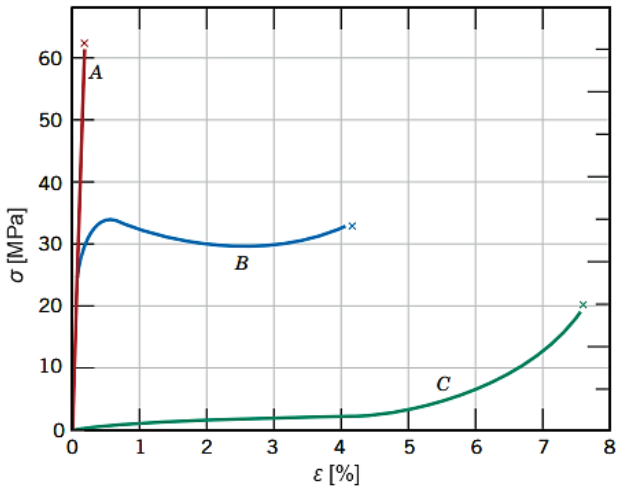
Slika 57. Računalni zaslon prilikom određivanja kontaktnog kuta

3. 3. 6. Statički rastezni pokus

Statički rastezni pokus ispituje elastično i plastično ponašanje materijala u uvjetima jednoosnog statičkog rasteznog naprezanja. Utvrđuju se osnovna mehanička svojstva materijala kao što su granica razvlačenja, rastezna čvrstoća itd. Ispitivanje se provodi uređajima koji se nazivaju kidalice i na kojima se epruvete kontinuirano rastezno opterećuju do loma. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje epruvete te se pisačem grafički registrira dijagram „sila-produljenje“. Opterećenje se kod kidalice ostvaruje hidraulički ili mehanički, a kako bi se precizno mjerilo produljenje, na epruvete se ponekad učvršćuju ekstenzimetri koji rade na mehaničkom ili elektrootporničkom principu. U slučaju polimernih materijala, epruvete su četvrtastog presjeka.

Tipične krivulje naprezanje-istezanje za tri osnovna tipa polimernih materijala (duroplaste, plastomere i elastomere) prikazane su na slici 58. Krivulja A predstavlja krti polimer, duroplast koji se lomi nakon elastične deformacije. Kod krivulje B, plastomera, početna deformacija je elastična nakon koje slijedi popuštanje i područje plastične deformacije. Na granici popuštanja (točki tečenja), formira se vrat na epruveti unutar kojeg lanci postaju orijentirani (tj. osi

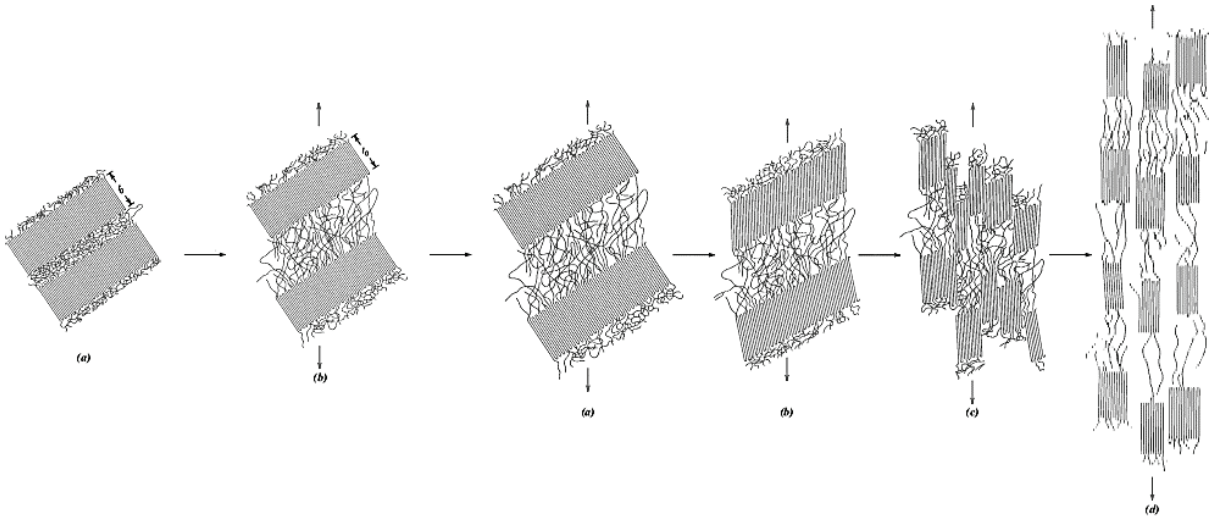
polimernih lanaca postaju paralelne s osi rastezanja) što dovodi do lokaliziranog ojačanja. Za materijal prikazan krivuljom C, elastomer, deformacija je potpuno elastična, no materijal je za razliku od prethodno dva navedena izrazito duktilan i manje krutosti. Elastičnost u govoru kolokvijalno podrazumijeva velike reverzibilne deformacije pri relativno niskim iznosima naprezanja.



Slika 58. Krivulje naprezanje-istezanje za osnovne tipove polimernih materijala [1]

Početak elastične deformacije semikristalnih polimera počinje izduživanjem polimernih lanaca u amorfnim područjima u smjeru primijenjenog rasteznog opterećenja. U slijedećoj fazi lanci u amorfnom području se nastavljaju poravnavati, međutim javlja se i istezanje kovalentnih veza unutar lamela kristalita čime dolazi do reverzibilnog povećanja debljine lamela. Slijedeći korak podrazumijeva plastičnu deformaciju i nastaje tako da susjedni lanci u lamelama klize jedan pored drugog što rezultira naginjanjem lamela i poravnavanjem lanaca s osi rasteznog opterećenja nakon čega se lamele prekidaju u manje kristalne blokove. U posljednjoj fazi, kristalni blokovi i lanci se dalje orijentiraju u smjeru rastezne osi čime nastaje vrlo pravilno orijentirana struktura. Opisan proces može se prikazati na slici 59.

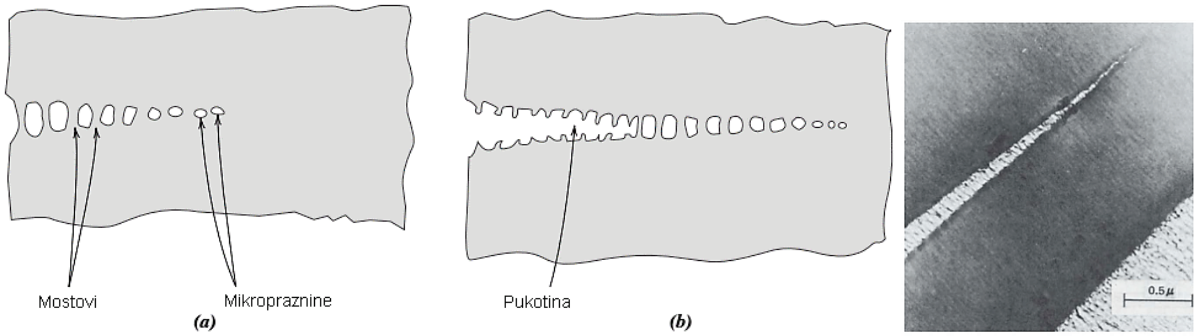
Taj proces naziva se izvlačenje i ciljano se koristi za poboljšanje mehaničkih svojstava polimernih vlakana i filmova. Kad su deformacije velike, sferolitna struktura se potpuno razara. Međutim, procesi koji se odvijaju u plastičnoj deformaciji su u određenoj mjeri reverzibilni. Naime, ako se deformacija završi u nekom proizvoljnom trenutku i uzorak se zagrije na povišenu temperaturu u blizini svoje točke taljenja, materijal će rekristalizirati kako bi ponovno oblikovao sferolitnu strukturu i nastojat će se vratiti na polazne dimenzije.



Slika 59. Mikroskopski prikaz deformacije polimernog materijala [1]

Lom duroplasta je uobičajeno krt. Tijekom procesa loma, pukotine se formiraju u područjima gdje postoji lokalizirana koncentracija naprezanja oko kojih dolazi do naglog širenja pukotine i loma tako što kovalentne veze u umreženoj strukturi pucaju tijekom loma. Kod plastomera je moguć i krti i duktilni lom, a mnogi mogu prijeći s jedne vrste loma na drugi, primjerice promjenom temperature ili brzine deformacije. Staklasti plastomeri su krti ispod stakliišta, međutim, kako se temperatura povećava, postaju duktilni kako se približavaju stakliištu.

Fenomen koji često prethodi lomu u plastomerima je nastanak povezanih područja lokalizirane plastične deformacije u područjima gdje je naprezanje koncentrirano. One vode do stvaranja malih i međusobno povezanih mikropraznina. Između njih se formiraju mostovi u kojima su lanci orijentirani. Ako je primijenjeno rastezno opterećenje dovoljno veliko, ti mostovi se izdužuju i lome prilikom čega se praznine šire i nastaju pukotine, što je prikazano na slici 60. U staklastim polimerima ova pojava nije toliko izražena što rezultira i nižom lomnom žilavošću.



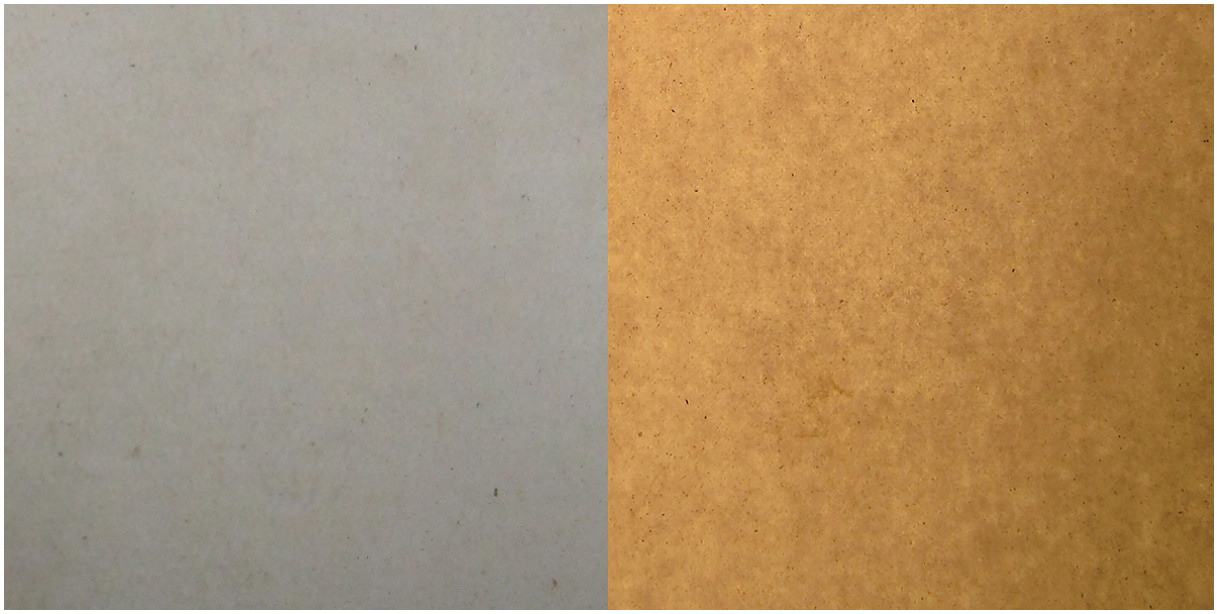
Slika 60. Mikropraznine formirane prilikom loma polimera [1]

Uzorci za statički rastezni pokus pripremljeni su izrezivanjem epruveta (dimenzija 7-10 cm × 1 cm) četvrtastog poprečnog presjeka skalpelom iz već prešanih uzoraka. Pripremljeno je 4-6 epruveta od svakog kompozita. Dimenzije poprečnih presjeka su zatim izmjerene pomičnim mjerilom na točki polovice duljine epruvete te 1,5 cm od polovice, sa svake strane. Iz tih podataka izračunat je srednji poprečni presjek epruvete.

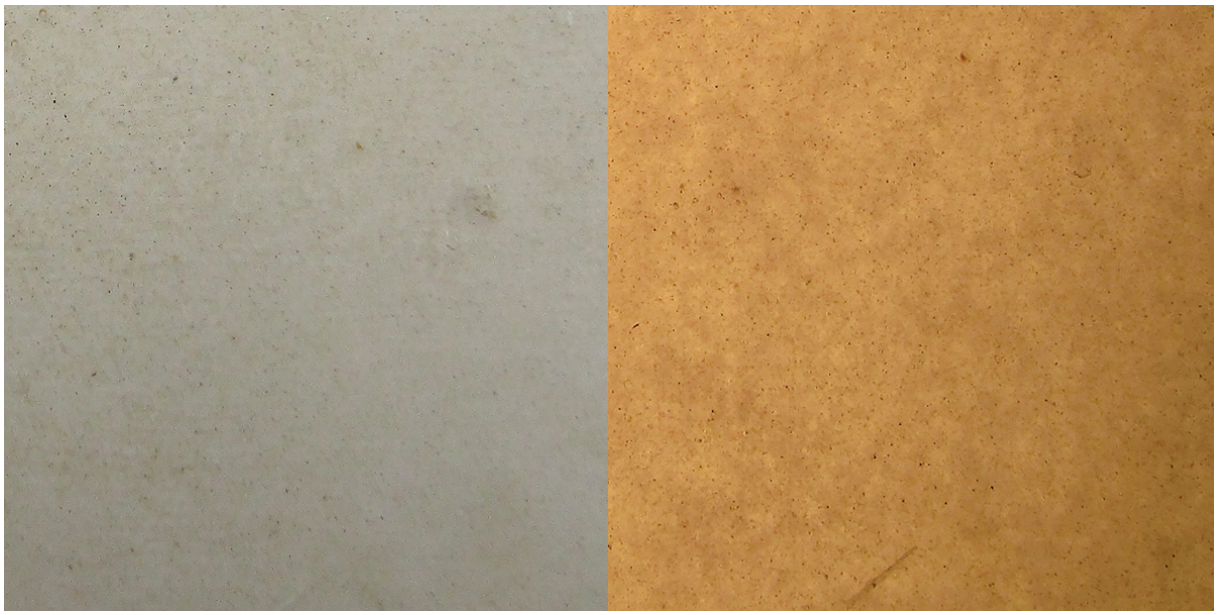
4. REZULTATI I RASPRAVA

4. 1. Morfologija pripremljenih nanokompozita

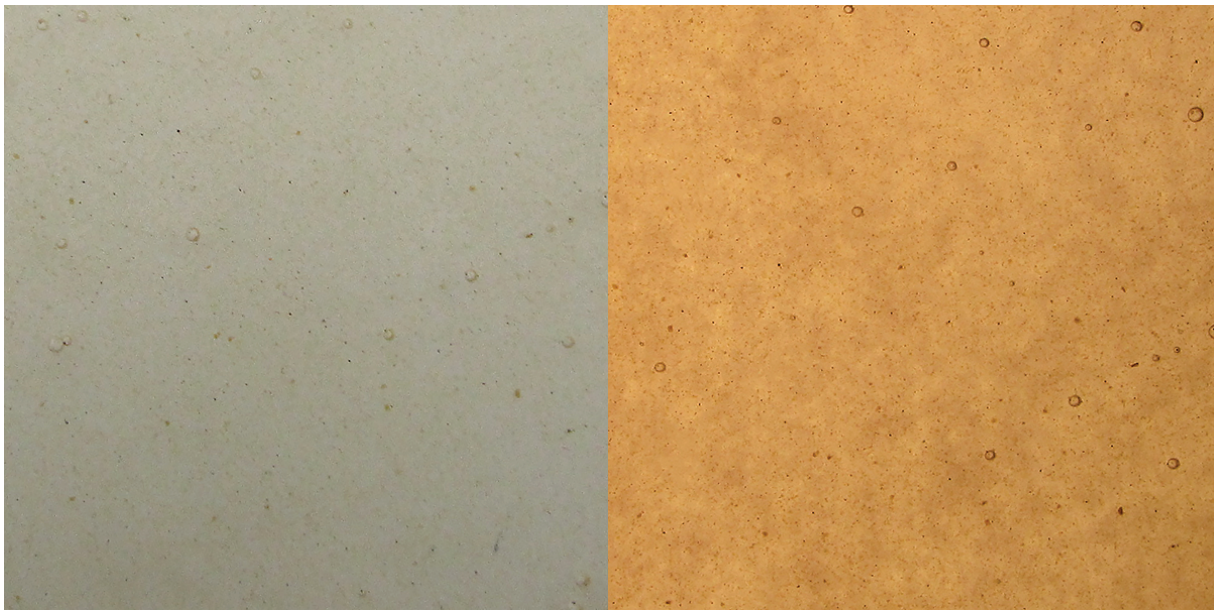
Uzorci pripremljeni *ex situ* tehnikom nakon prešanja pokazali su preliminarno zadovoljavajuće rezultate; naime, nije bilo aglomerata nanoceluloze vidljivih golim okom. Nakon što je utvrđena dobra homogenizacija na makroskopskoj razini, uslijedila je provjera homogenosti na mikroskopskoj razini pomoću SEM mikroskopije. U nastavku su dane fotografije i mikrografije prešanih uzoraka.



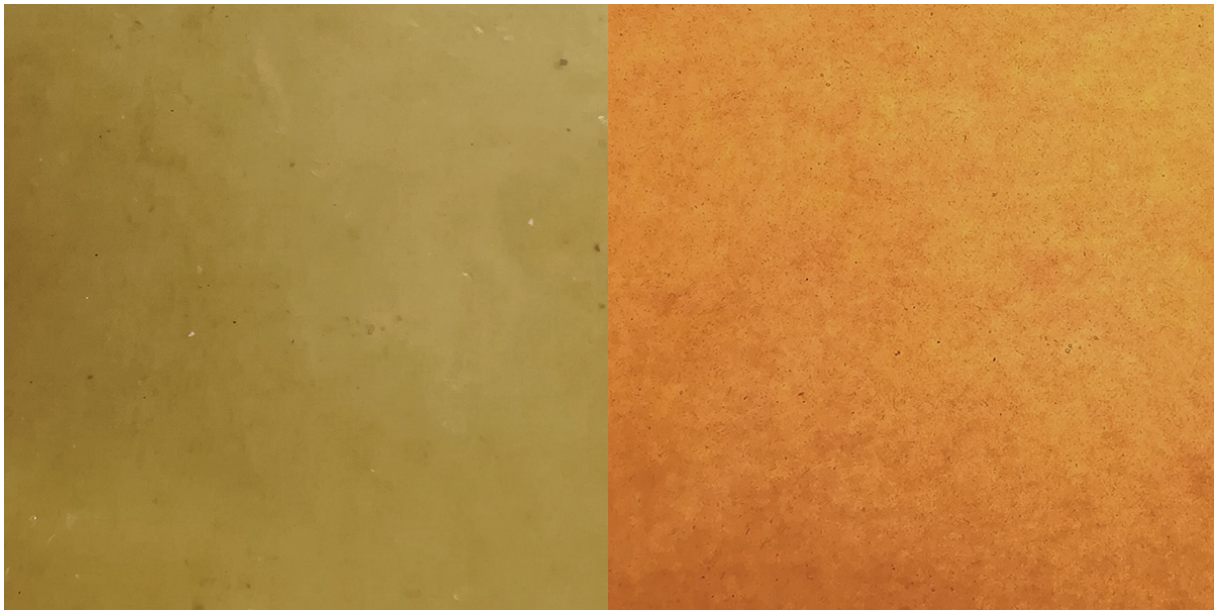
Slika 61. Fotografija kompozita M100C1 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno)



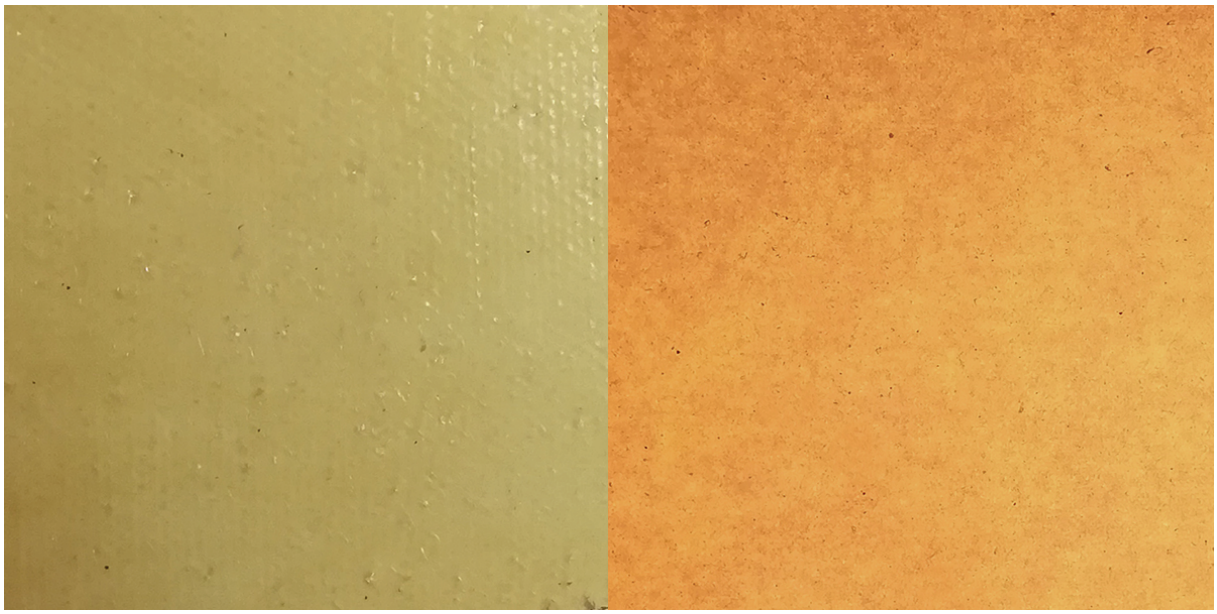
Slika 62. Fotografija kompozita M100C2,5 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno)



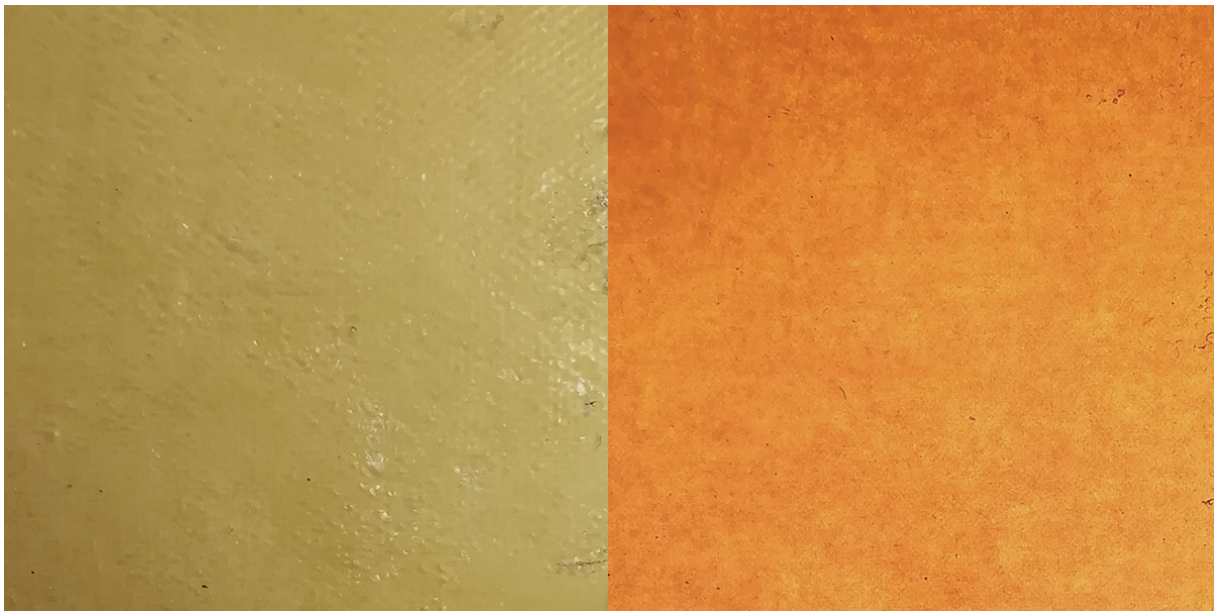
Slika 63. Fotografija kompozita M100C5 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno); na uzorku su uočljivi mjehurići, odnosno uključci u strukturi nastali isparavanjem zaostalog kloroforma



Slika 64. Fotografija kompozita M90D10C1 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno)



Slika 65. Fotografija kompozita M90D10C2,5 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno)



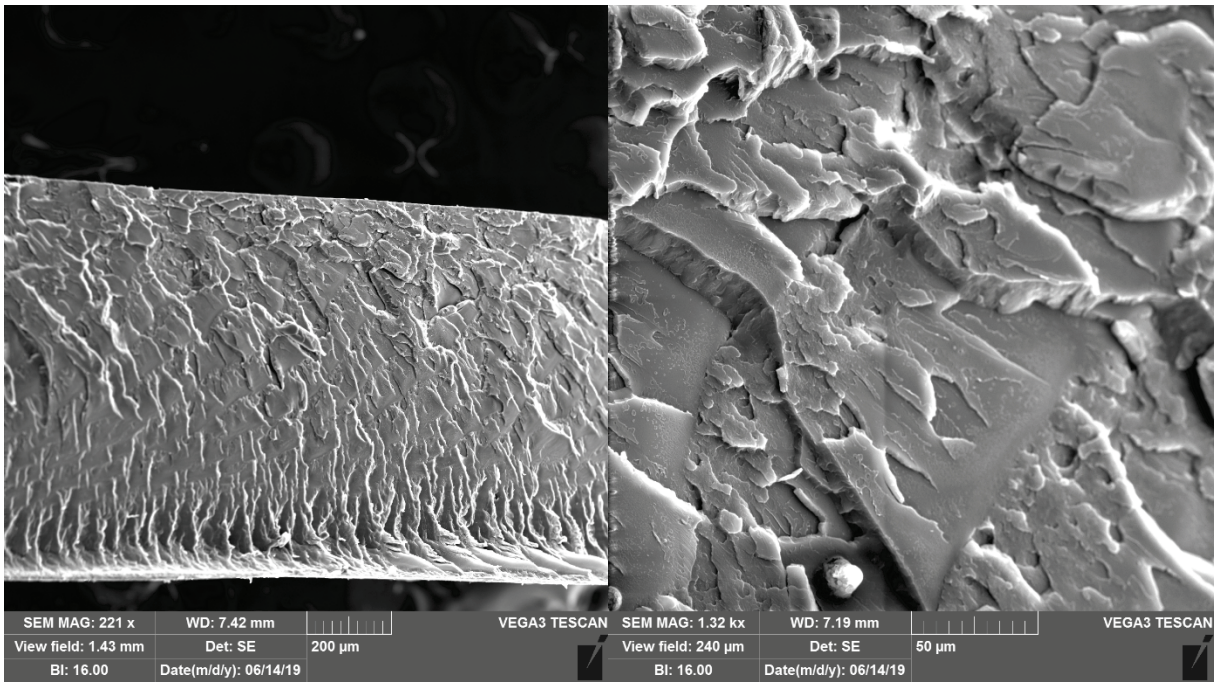
Slika 66. Fotografija kompozita M90D10C5 bez (lijevo) i s uključenim pozadinskim osvjetljenjem (desno)

Pretraživanjem lomne površine uzoraka nisu pronađeni aglomerati nanoceluloze što bi se moglo protumačiti dvojako:

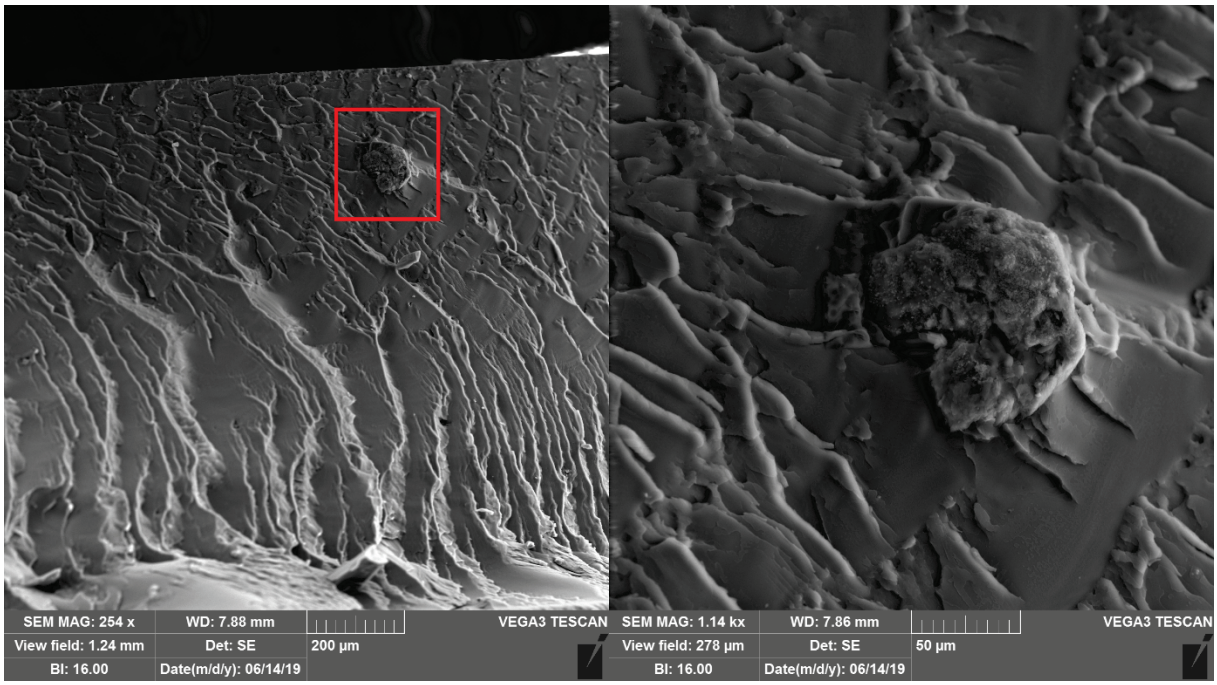
- nakon loma, svi aglomerati su zbog loše adhezije s matricom ispali s lomne površine te ih nije moguće uočiti na mikroskopu
- adhezija nanoceluloze i polimerne matrice je dobra te je došlo do njene homogene raspodjele kroz masu materijala.

U korist drugom argumentu ide činjenica da je pretraživanjem većeg broja uzoraka pronađen tek jedan aglomerat i to onaj prikazan na slikama 68 i 69. Pretpostavka je da se radi o aglomeratu koji je zaostao u fazi usitnjavanja i prosijavanja. Obzirom da je to jedini pronađeni aglomerat, pretpostavlja se da je sva ostala celuloza u nano-dimenzijama i homogeno raspodijeljena kroz uzorak.

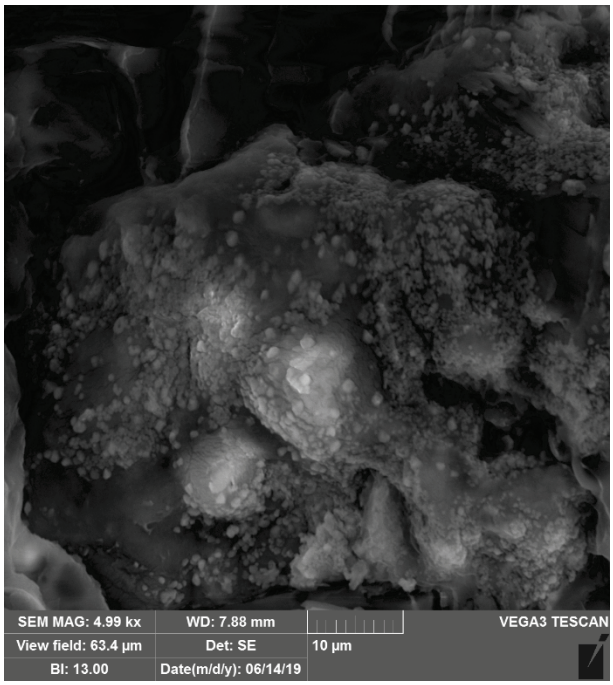
Također, može se uočiti kako su uzorci s većim udjelom nanoceluloze (što je posebno izraženo kod kompozita s 5 mas.% nanoceluloze) dali lomne presjeke koji ukazuju da je došlo do izraženije krtog loma, što se poklapa s već navedenom hipotezom o povećanju krutosti uslijed krutih mreža nanoceluloze.



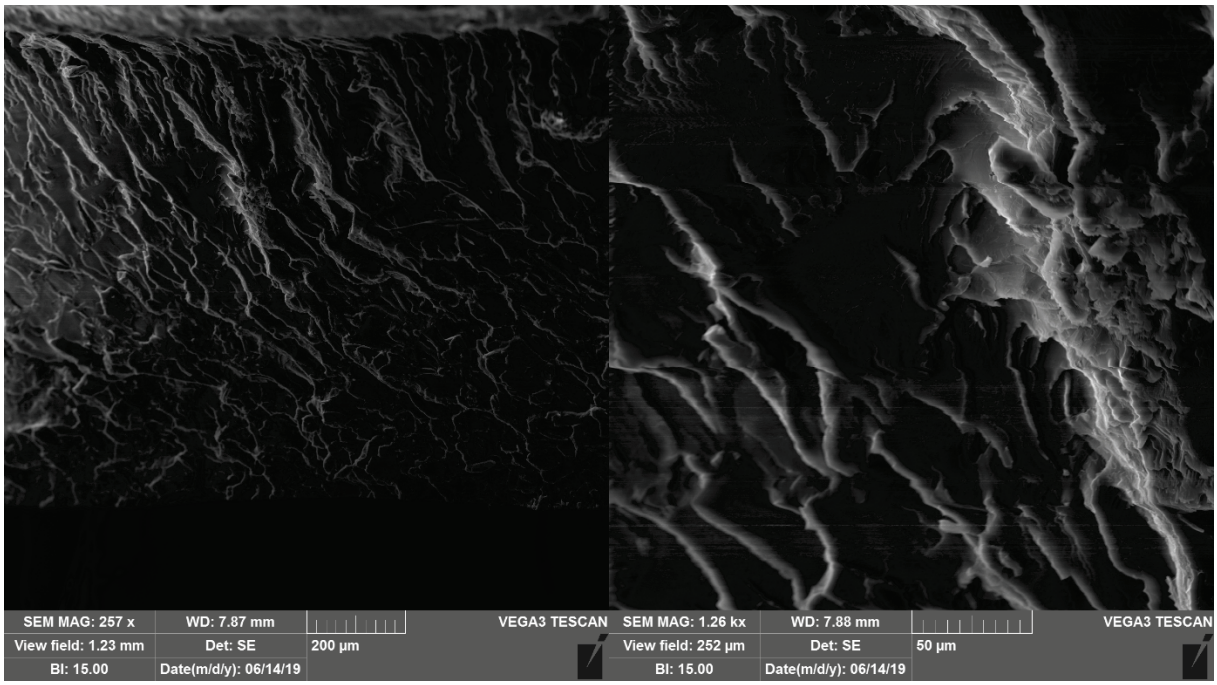
Slika 67. SEM mikrografije lomnog presjeka PMMA na uvećanjima od 221× (lijevo) i 1320 × (desno)



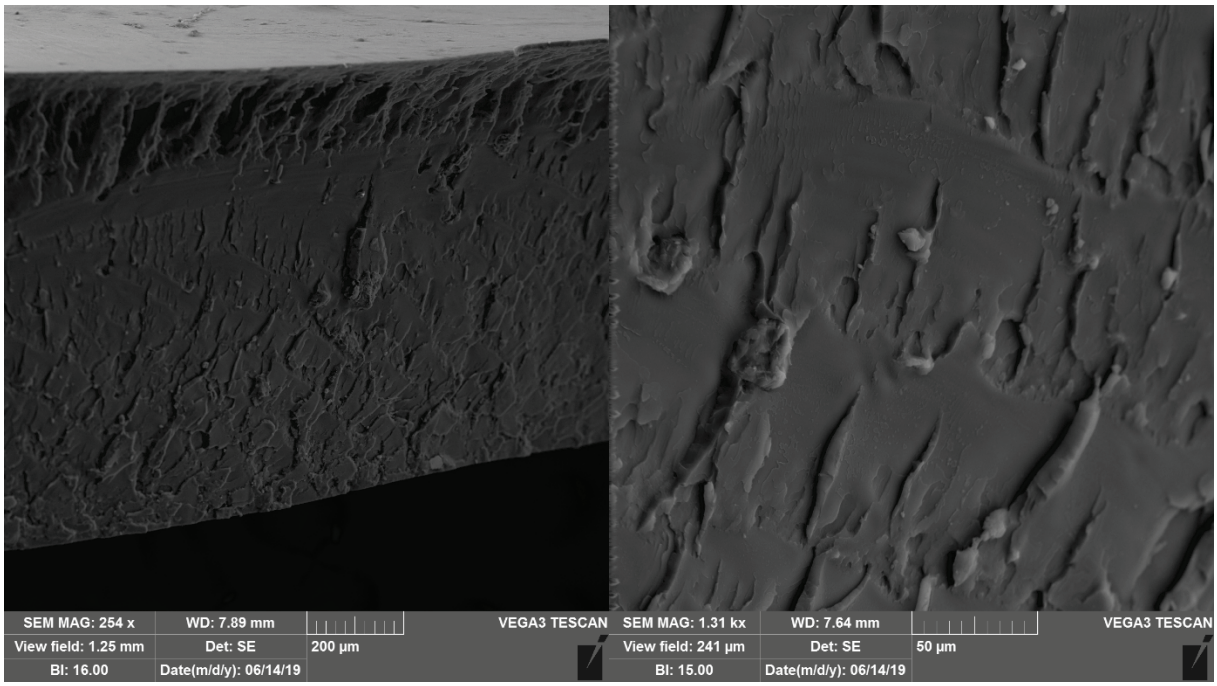
Slika 68. SEM mikrografije lomnog presjeka kompozita M100C1 s uočenim aglomeratom nanoceluloze na uvećanjima od 254 (lijevo) i 1140 puta (desno)



Slika 69. SEM mikrografija aglomerata nanoceluloze s kompozita M100C1 uvećanog 4990 puta



Slika 70. SEM mikrografije lomnog presjeka kompozita M100C2,5 na uvećanjima od 257 (lijevo) i 1260 puta (desno)



Slika 71. SEM mikrografije lomnog presjeka kompozita M100C5 na uvećanjima od 254 (lijevo) i 1310 puta (desno)

4. 2. Raspodjela molekulskih masa

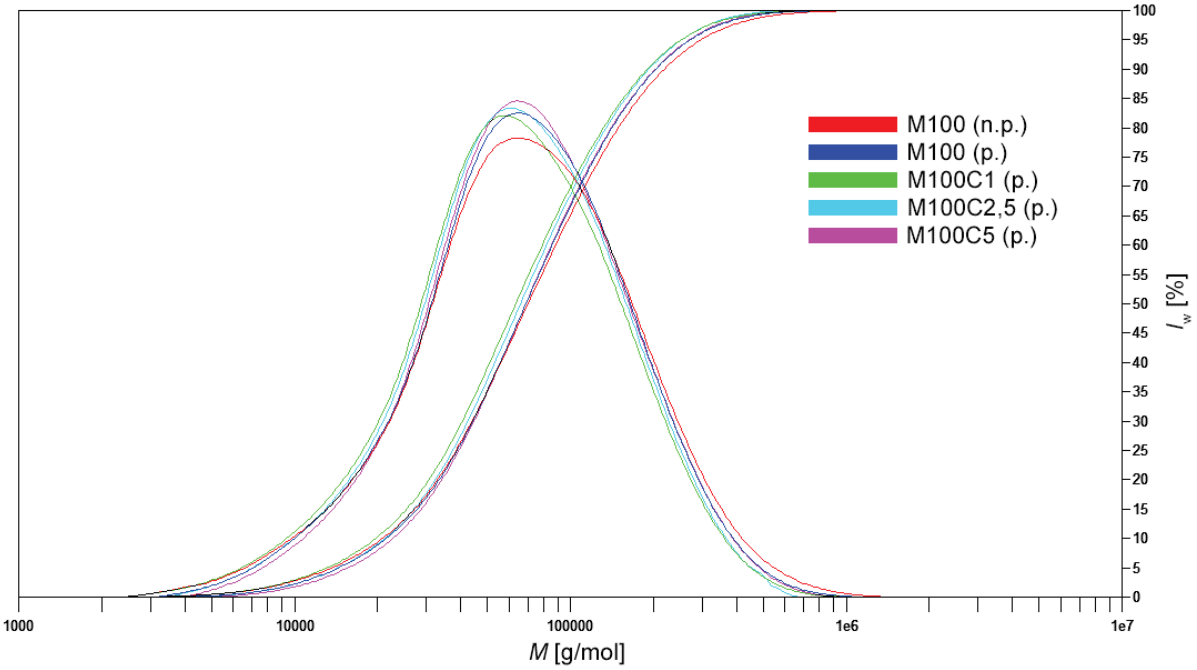
Konačni rezultati kromatografije isključenjem po veličini dani su u tablicama 6 i 7:

Tablica 6. Vrijednosti prosjeka molekulskih masa i disperznosti M100 polimera u različitim kompozitima

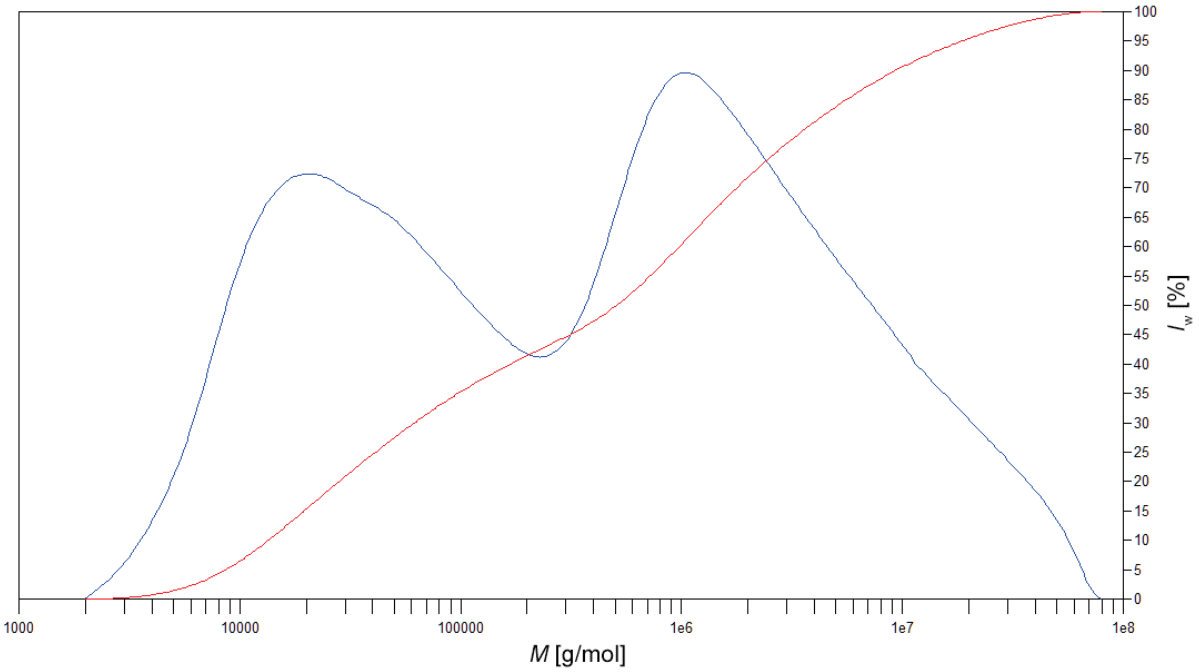
Uzorak	$\bar{M}_n$ [kg/mol]	$\bar{M}_w$ [kg/mol]	$\bar{M}_z$ [kg/mol]	Đ
M100 (n.p.)	43	101	206	2,354
M100 (p.)	44	96	180	2,149
M100C1 (p.)	40	88	165	2,189
M100C2,5 (p.)	43	90	159	2,067
M100C5 (p.)	46	95	174	2,048

Tablica 7. Vrijednosti prosjeka molekulskih masa i disperznosti M90D10 kopolimera u M90D10C1 kompozitu

Uzorak	$\bar{M}_n$ [kg/mol]	$\bar{M}_w$ [kg/mol]	$\bar{M}_z$ [kg/mol]	Đ
M90D10C1 (p.) (ukupni signal)	43	3373	21993	78,683
M90D10C1 (p.) (signal manjih molekulskih masa)	19	57	121	2,997



Slika 72. Raspodjela molekulskih masa PMMA u kompozitima



Slika 73. Raspodjela molekulskih masa kopolimera M90D10 u kompozitu M90D10C1, prešanog jedan puta

Prema rezultatima iz tablice 6 može se zaključiti kako poli(metil-metakrilat) koji nije podvrgnut prešanju (n.p.) ima nešto veću molekulsku masu od uzoraka koji su prešani (p.). To znači da je prešanje na povišenim temperaturama u određenoj mjeri dovelo do blage degradacije. Smanjenje molekulske mase najveće je u slučaju M100C1 (≈12,9%), M100C2,5 (≈11,3%), M100C5 (≈6,2), a najmanje u slučaju M100C1 (p.) (≈5,6%).

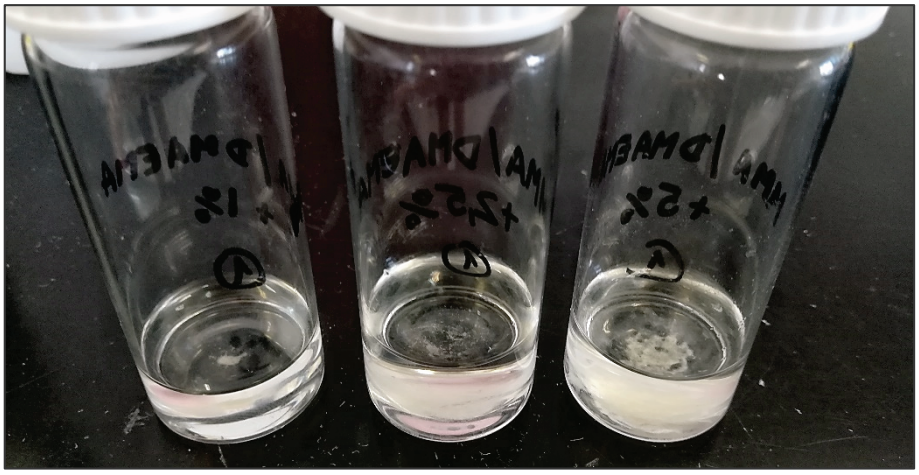
Pri tome je važno napomenuti kako su svi ispitani uzorci nakon polimerizacije otopljeni u kloroformu i zatim homogenizirani na Turrax miješalici (neovisno o tome da li su umiješani celulozni nanokristali) kako bi se uklonio faktor mogućeg smanjenja molekulskih masa tijekom podvrgavanja smičnim silama miješalice, odnosno potencijalnom lomu molekula.

Posebno je zanimljiva raspodjela molekulskih masa dobivena kod kompozita pripravljenih s kopolimerom M90D10. Kod pripravljenih kompozita primijećeno je otežano otapanje u tetrahidrofuranu, posebno izraženo kod uzoraka koji su prešani dva puta. Naime, jedan dio polimera je otopljen, no drugi dio je ostao nabubren na dnu bočice i nije se otopio ni kroz nekoliko dana izloženosti miješanju na magnetskoj miješalici. Njihove fotografije prikazane su na slikama 74 i 75.

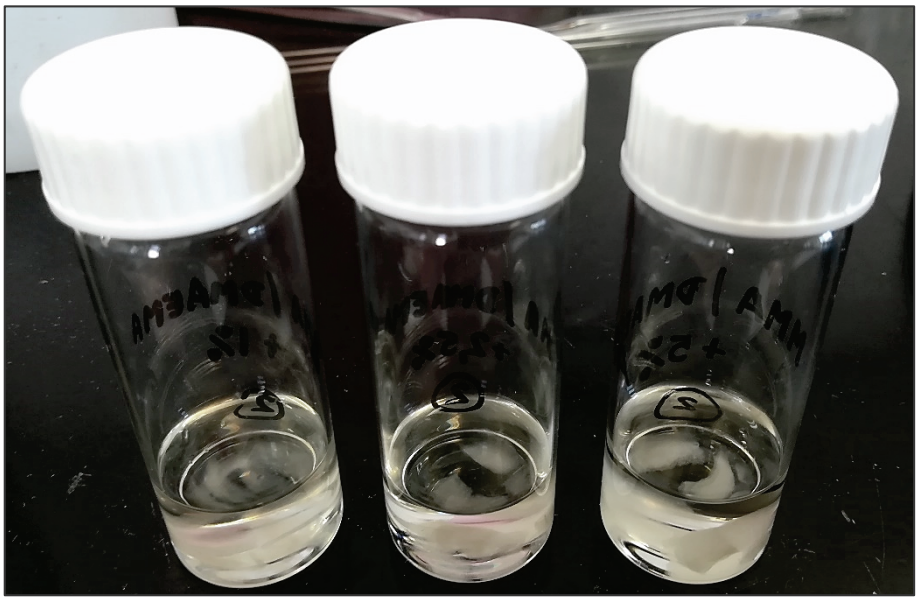
Na slici 73 uočljiva su dva karakteristična signala kod kompozita prešanog jedanput. Pretpostavlja se da lijevi (manjih molekulskih masa) pripada neumreženom polimeru, a desni (većih molekulskih masa) djelomice umreženom polimeru. U tablici 7 uočava se kako postoji nesrazmjerno velik broj vrlo velikih molekula obzirom na veliku vrijednost z-prosjeka molekulskih masa, za koji su zaslužne duge umrežene molekule. Mogući mehanizam umreženja podrazumijeva pucanje bočnih skupina neizreagiranog DMAEMA monomera na povišenim temperaturama, čiji radikali zatim započinju umrežavanje kopolimera.

Naime, uzorak kopolimera prve sinteze, koji je sušen na 180 °C u vakuumskom sušioniku, odnosno na temperaturi značajno nižoj od očekivane temperature razgradnje, u potpunosti je

promijenio boju u narančasto-crvenu i nije se topio u kloroformu. U ponovljenoj sintezi (čiji su uzorci korišteni u svim analizama), uzorak je sušen na značajnije nižoj temperaturi (130 °C) i to kroz dulje vremensko razdoblje kako bi se osiguralo isparavanje neizreagiranog monomera, a spriječilo pokretanje reakcije umrežavanja. Iako manje intenzivna, promjena boje je i dalje uočena, no ovaj puta se uzorak topio u kloroformu. Međutim, zbog zahtjeva preradbe, prešanje se moralo odviti na većoj temperaturi (180 °C) i pretpostavlja se kako je tad došlo do umreženja budući da se boja ponovno značajnije promijenila.

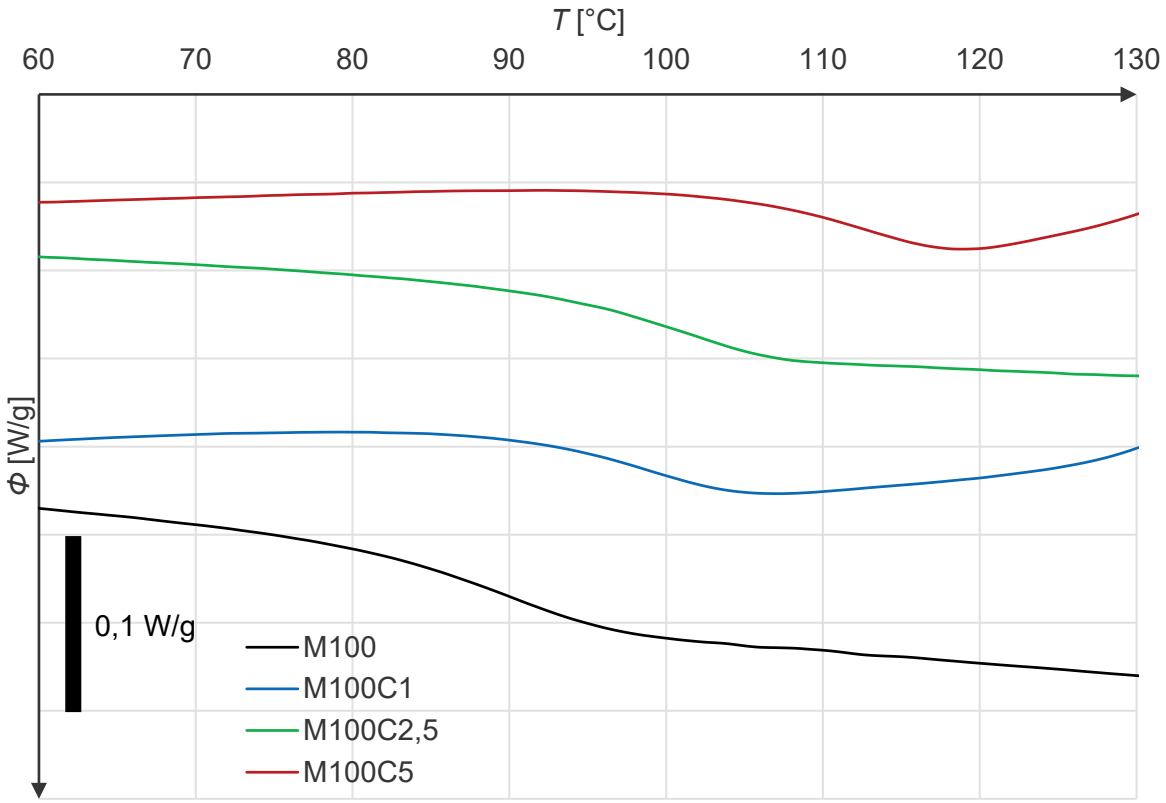


Slika 74. Uzorci otopljenog kompozita nakon prvog prešanja – na dnu bočice vidljive su čestice sedimentirane nanoceluloze

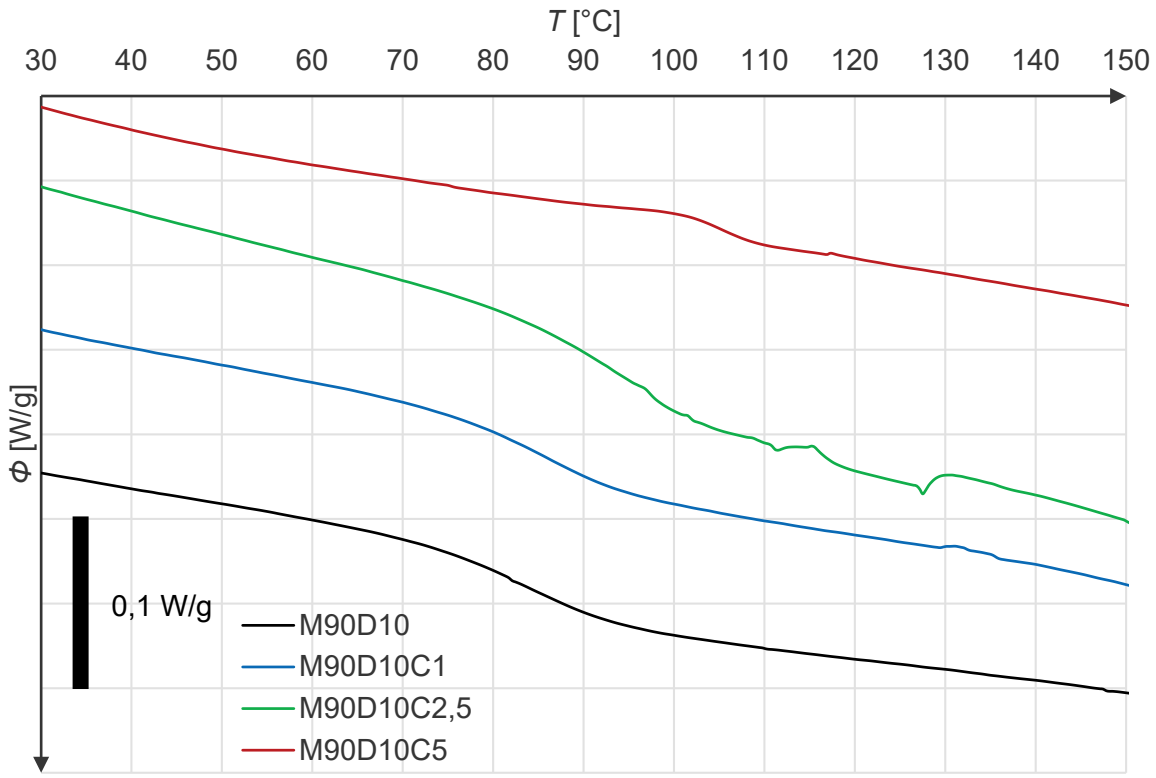


Slika 75. Uzorci otopljenog kompozita nakon prvog prešanja – na dnu bočice vidljiv je nabubreni neotopljeni kopolimer

4. 3. Toplinski fazni prijelazi



Slika 76. Usporedni rezultati DSC analize kompozita s PMMA za fazu drugog grijanja



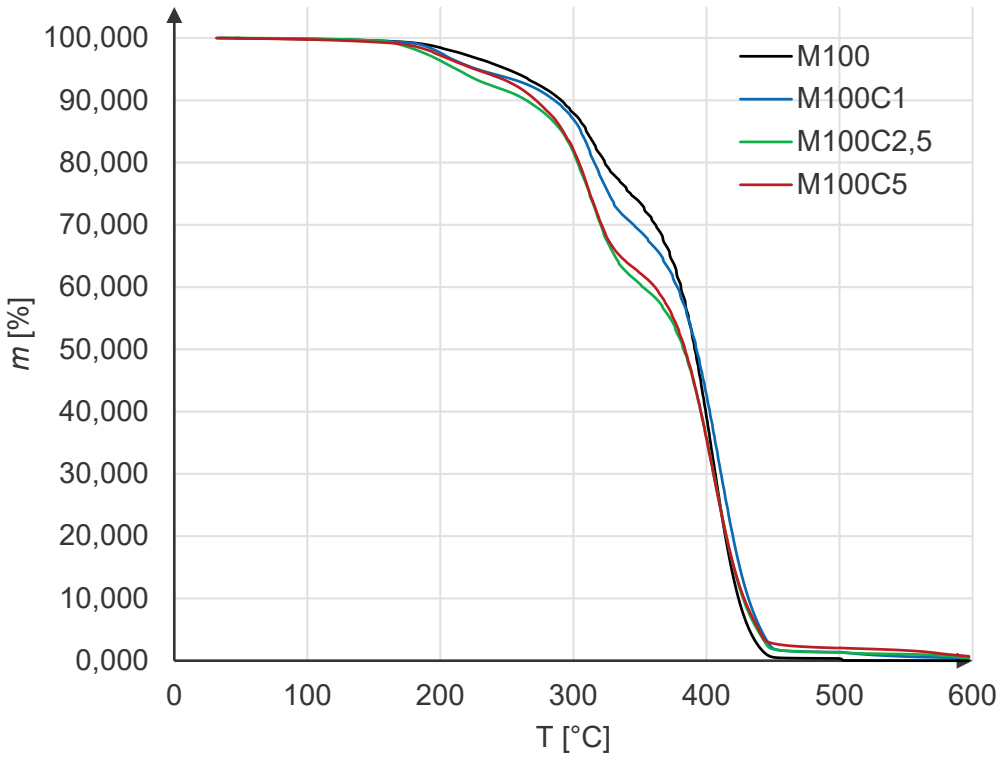
Slika 77. Usporedni rezultati DSC analize kompozita s kopolimerom za fazu drugog grijanja

Tablica 8. Stakliśta izmjerena u fazi 2. grijanja

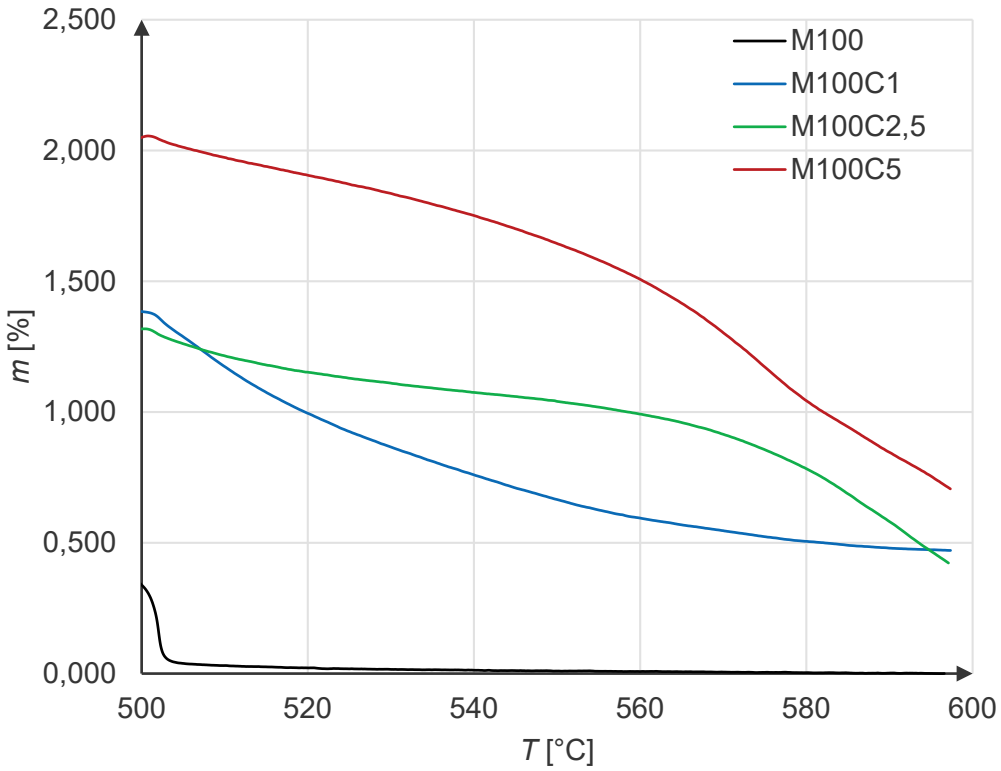
Uzorak	T_g [°C]	Uzorak	T_g [°C]
M100	91,7	M90D10	82,0
M100C1	98,4	M90D10C1	87,8
M100C2,5	102,4	M90D10C2,5	93,6
M100C5	112,9	M90D10C5	104,6

Prema rezultatima danim u tablici 8, odnosno prikazanim na slikama 76 i 77, može se uočiti trend povećanja stakliśta s povećanim udjelom celuloznih nanokristala, kako kod kompozita s PMMA, tako i kod M90D10 kompozita. Dotično se može pripisati činjenici da čestice punila, odnosno nanoceluloze djeluju tako da smanjuju slobodu promjene konformacija i gibanja polimernih molekula što pomiče temperaturu staklastog prijelaza prema većim vrijednostima. Također, iz tabličnih vrijednosti može se uočiti kako dodana nanoceluloza značajnije utječe na pomak stakliśta kod kopolimera (22,6 °C) nego kod homopolimera (9,7 °C). (Gledano uz pomak udjela nanoceluloze od 0 mas.% do 5 mas.%.)

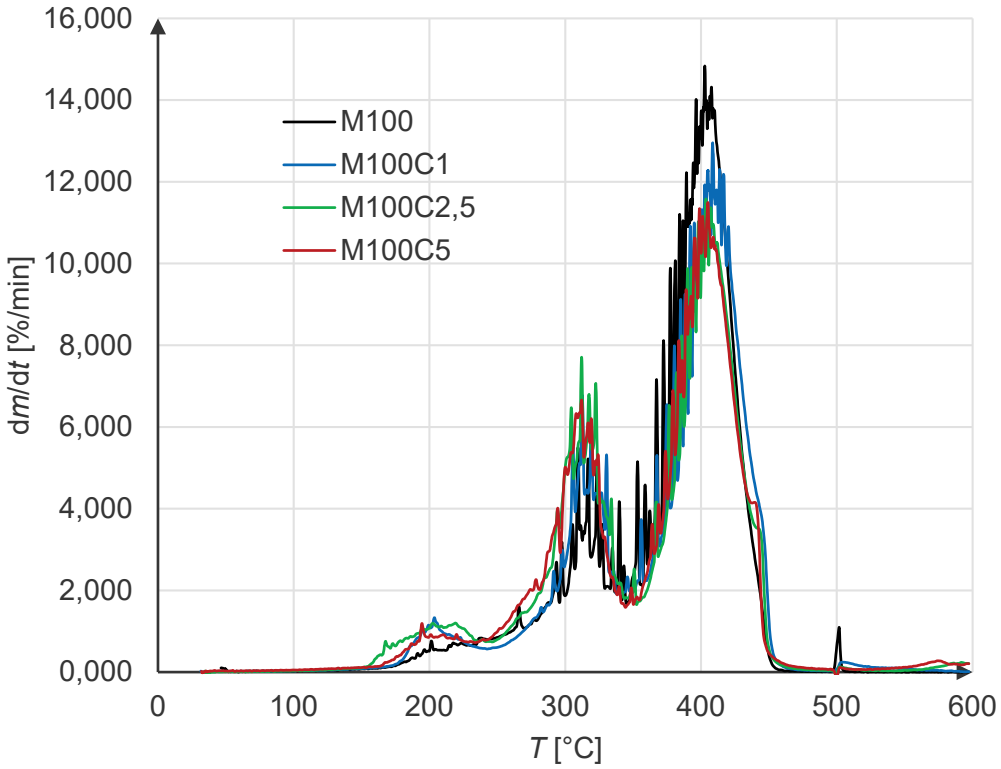
4. 4. Toplinska stabilnost



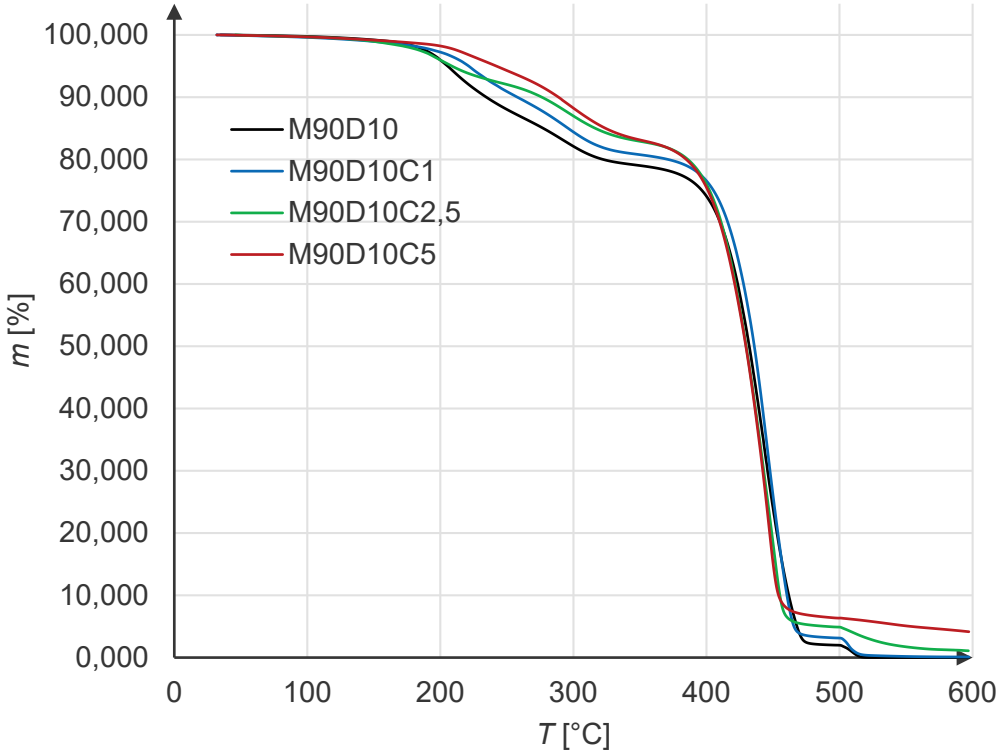
Slika 78. Postotni gubitak mase u ovisnosti o temperaturi kod PMMA kompozita



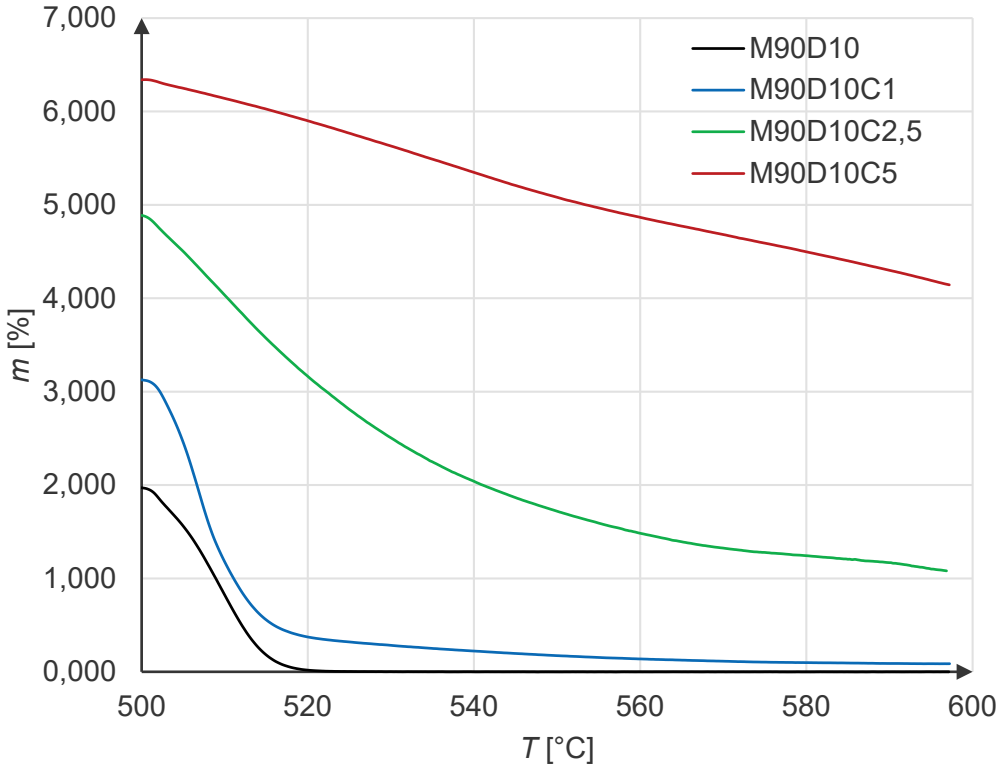
Slika 79. Postotni gubitak mase pri temperaturama iznad 500 °C u atmosferi zraka u ovisnosti o temperaturi kod PMMA kompozita



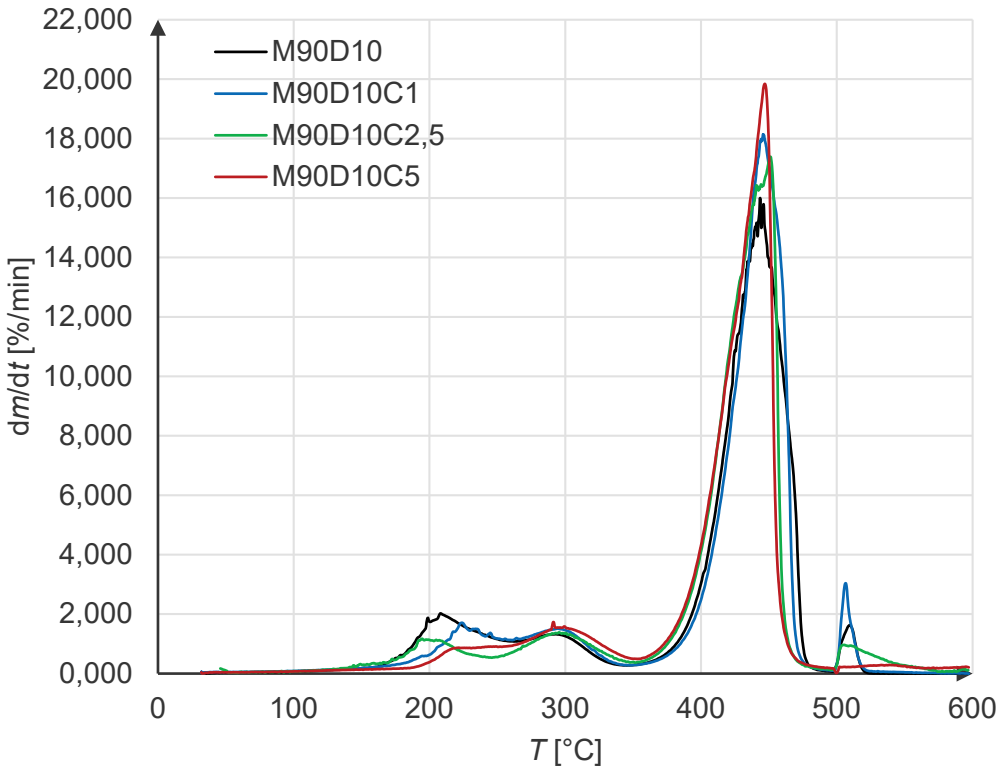
Slika 80. Brzina razgradnje u ovisnosti o temperaturi kod PMMA kompozita



Slika 81. Postotni gubitak mase u ovisnosti o temperaturi kod M90D10 kompozita



Slika 82. Postotni gubitak mase pri temperaturama iznad 500 °C u atmosferi zraka u ovisnosti o temperaturi kod M90D10 kompozita



Slika 83. Brzina razgradnje u ovisnosti o temperaturi kod M90D10 kompozita

Priložene slike za toplinsku stabilnost poli(metil-metakrilata) s celuloznim nanokristalima (slika 78) ukazuju kako povećanje udjela CNK u kompozitu vodi ka nešto ranijoj razgradnji. Međutim, može se uočiti kako je brzina razgradnje kompozita u prvoj fazi veća ako je u njemu prisutna nanoceluloza (slika 80). Konkretno, uočava se kako se razgradnja odvija u dvije značajne faze. Prva faza velike brzine nalazi se na oko 320 °C i tu možemo uočiti kako u brzini razgradnje prednjače M100C2,5, nakon kojeg slijede M100C5, M100C1 i u konačnici M100. U drugoj fazi još veće brzine razgradnje na oko 410 °C situacija je obrnuta i brže se razgrađuju kompoziti koje je u prošloj fazi karakterizirala manja brzina razgradnje. Dakle, u brzini razgradnje dominira PMMA bez nanoceluloze, nakon kojeg slijedi M100C1, M100C5 i u konačnici M100C2,5.

Na slici 79 uočljivo je kako je zaostala masa prije uključivanja atmosfere zraka u pravilu razmjerna udjelu nanoceluloze u uzorku. U tom trendu iskaču 1 %-tni, odnosno 2,5 %-tni kompozit. Razgradnja PMMA bez nanoceluloze završava na oko 505 °C, no svi ostali uzorci nastavljaju razgradnju i nakon 600 °C što s jedne strane ukazuje da nakon 505 °C slijedi isključivo razgradnja nanoceluloze, no također potvrđuje i njenu vrlo dobru toplinsku stabilnost obzirom da uz zadanu brzinu zagrijavanja nije u potpunosti razgrađena niti na 600 °C uz termooksidativnu razgradnju.

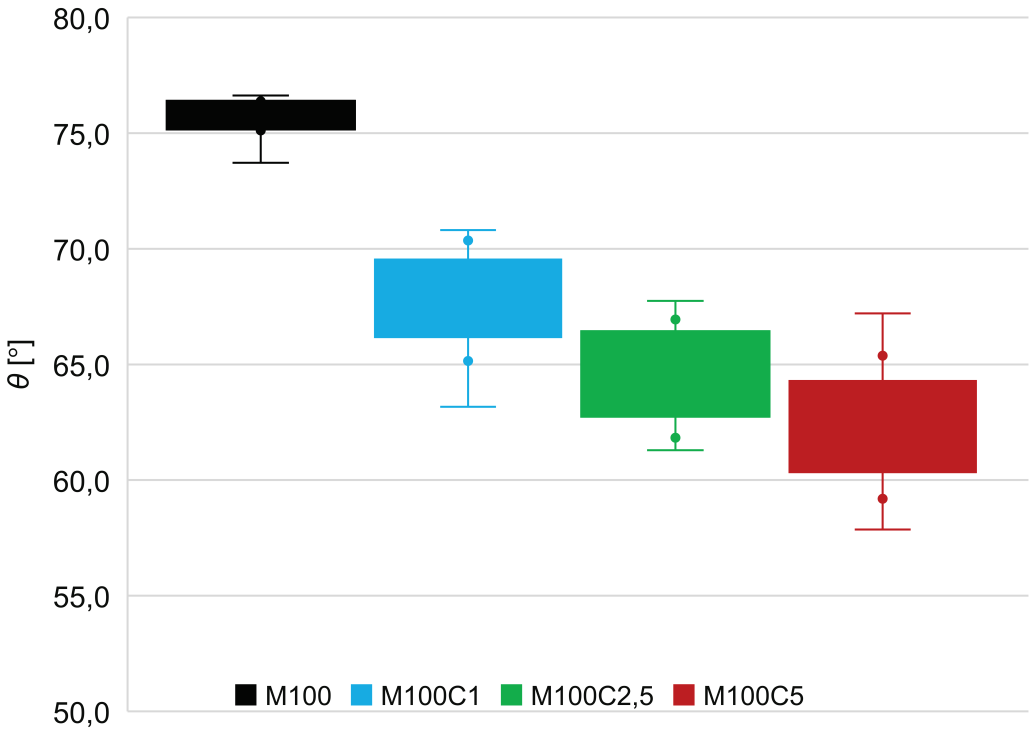
U prilog visokoj stabilnosti nanoceluloze idu i mjerenja provedena za kompozit s kopolimernom matricom. Tako slika 82 pokazuje kako je kopolimer bez nanoceluloze razgrađen u potpunosti pri 520 °C, no preostala masa kod kopolimera s nanocelulozom je razmjerna njenom udjelu. Posebno se može uočiti relativno velik udio CNK kod kompozita s 5 %-tnim udjelom čija su mjerenja provedena dva puta.

Vrijednosti masenih udjela za kompozit s kopolimernom matricom sa slike 81 relativno su sličnih vrijednosti preostalih masenih udjela naspram analognih mjerenja kod PMMA matrice. Tek se u rasponu od 200 °C do 400 °C može očitati kako najveću toplinsku stabilnost ima kompozit s najvećim udjelom, a najmanju kopolimer bez nanoceluloze što je u suprotnosti s rezultatima očitanim za isti temperaturi raspon kod kompozita s PMMA. Iako su uočljive tri faze veće brzine razgradnje, sa slike 83, ne može se uočiti jasan trend.

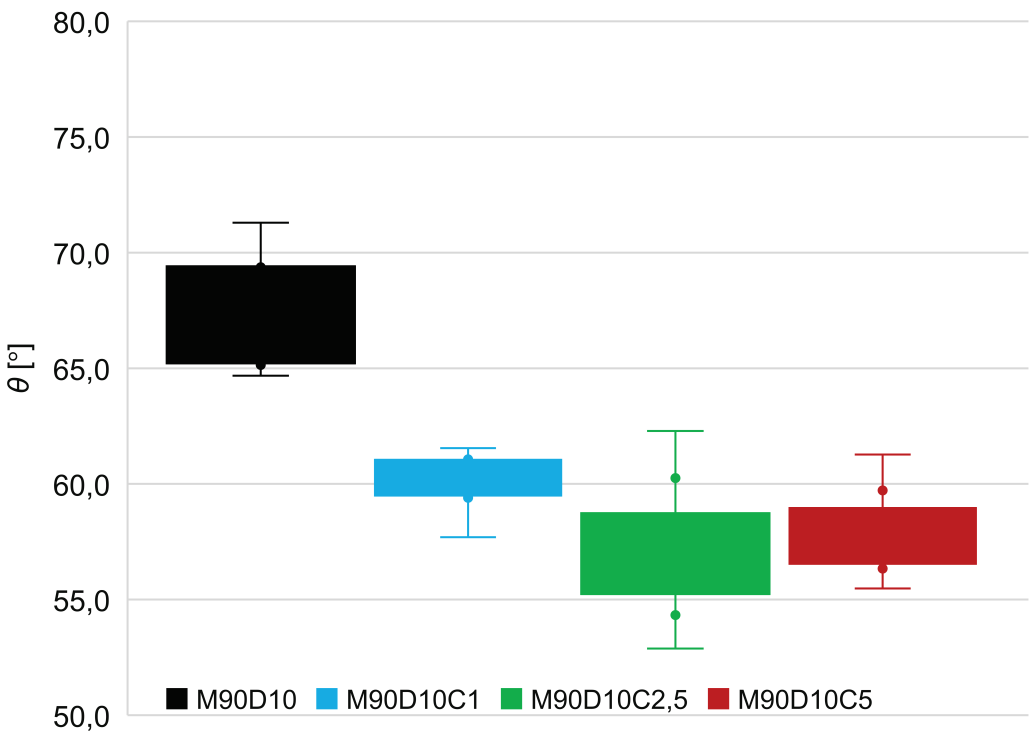
4. 5. Kvašenje površine kompozita vodom

Tablica 9. Srednje vrijednosti kontaktnog kuta $\bar{\theta}$ i odgovarajuća standardna devijacija *SD* za ispitane uzorke

Uzorak	$\bar{\theta}$ [°]	*SD* [°]	Uzorak	$\bar{\theta}$ [°]	*SD* [°]
M100	75,6	0,9	**M90D10**	67,6	2,2
M100C1	66,9	3,4	**M90D10C1**	60,1	1,2
M100C2,5	64,5	2,2	**M90D10C2,5**	57,0	2,8
M100C5	62,3	2,9	**M90D10C5**	58,0	1,7



Slika 84. Podaci mjerenja kontaktnog kuta za kompozite s PMMA

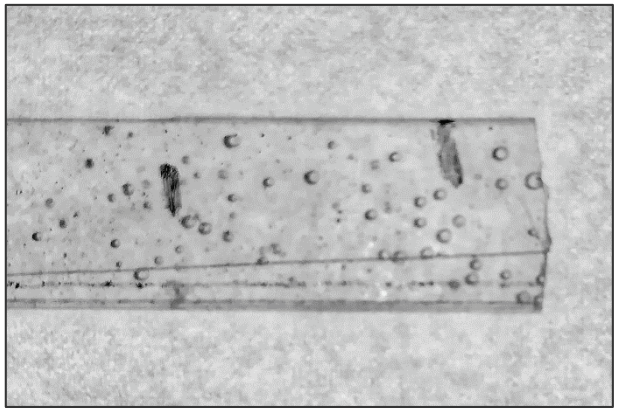


Slika 85. Podaci mjerenja kontaktnog kuta za kompozite s M90D10 kopolimerom

Prema rezultatima prikazanim na slikama 84 i 85 te danim u tablici 9 može se uočiti trend smanjenja kontaktnog kuta s povećanim udjelom celuloznih nanokristala što se pripisuje sve većoj dodanoj polarnosti koju ta komponenta unosi u sustav. Kompoziti s CNK postaju hidrofilniji što omogućuje bolje kvašenje vodom odnosno njenu adheziju za površinu kompozita. Također, vrijednosti kontaktnog kuta su niže u slučaju matrice s kopolimerom zbog dodatne polarne amino skupine u strukturi.

4. 6. Statički rastezni pokus

Na pripremljenim epruvetama za statički rastezni pokus uočen je nezanemariv broj golim okom vidljivih grešaka. To uključuje uključke neisparenog otapala (priprema je uključivala polimerizaciju u toluenu, a zatim otapanje polimerizata u kloroformu), ogrebotine nastale prilikom rezanja te nepravilnosti na površini nastale tijekom prešanja na teflonskoj podlozi. Kako je već objašnjeno u poglavlju 2. 6. 2. , greške u materijalima smanjuju vrijednosti stvarne čvrstoće materijala. Primjer je dan na slici 86.

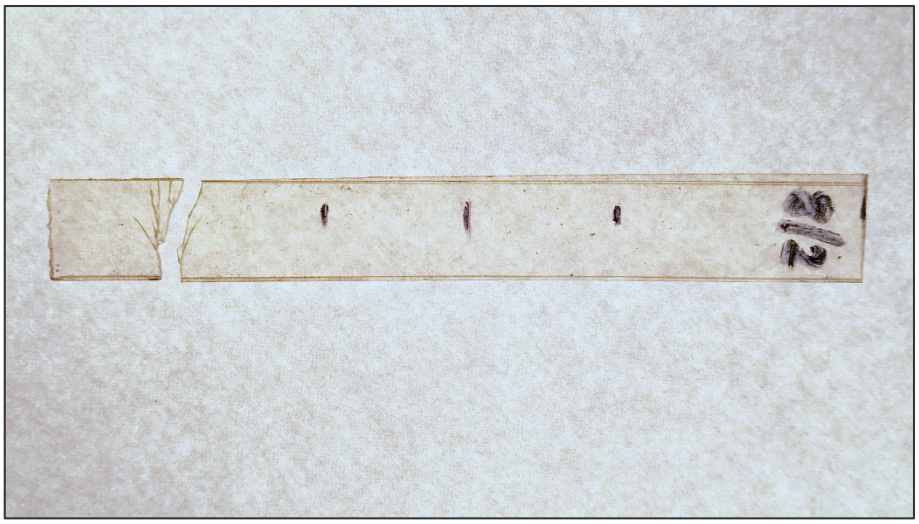


Slika 86. Fotografija jednog od pripremljenih kompozita s vidljivim uključcima i ogrebotinama

Također, obzirom na postojanje molekula otapala u uzorcima (sudeći prema količini uključaka), očekivane vrijednosti modula elastičnosti bile bi manje od stvarnih vrijednosti za te materijale. Razlog tome je što molekule otapala djeluju kao omekšavala. Omekšavala smanjuju modul elastičnosti polimera tj. smanjuju krutost čime on postaje deformabilniji. Djelovanje im se temelji na uvlačenju u prostore između molekulskih lanaca čime uzrokuju slabljenje jakosti međumolekulskih sila polimernih molekula. Kako bi se smanjio sadržaj otapala u uzorcima, opcija je provesti veći broj prešanja tijekom kojih će na povišenoj temperaturi doći do njihovog isparavanja. Međutim, svako novo prešanje unosi i rizik toplinske degradacije. Ono će zbog degradacije smanjiti prosjek molekulsku masu polimera što će negativno utjecati na njegova mehanička svojstva.

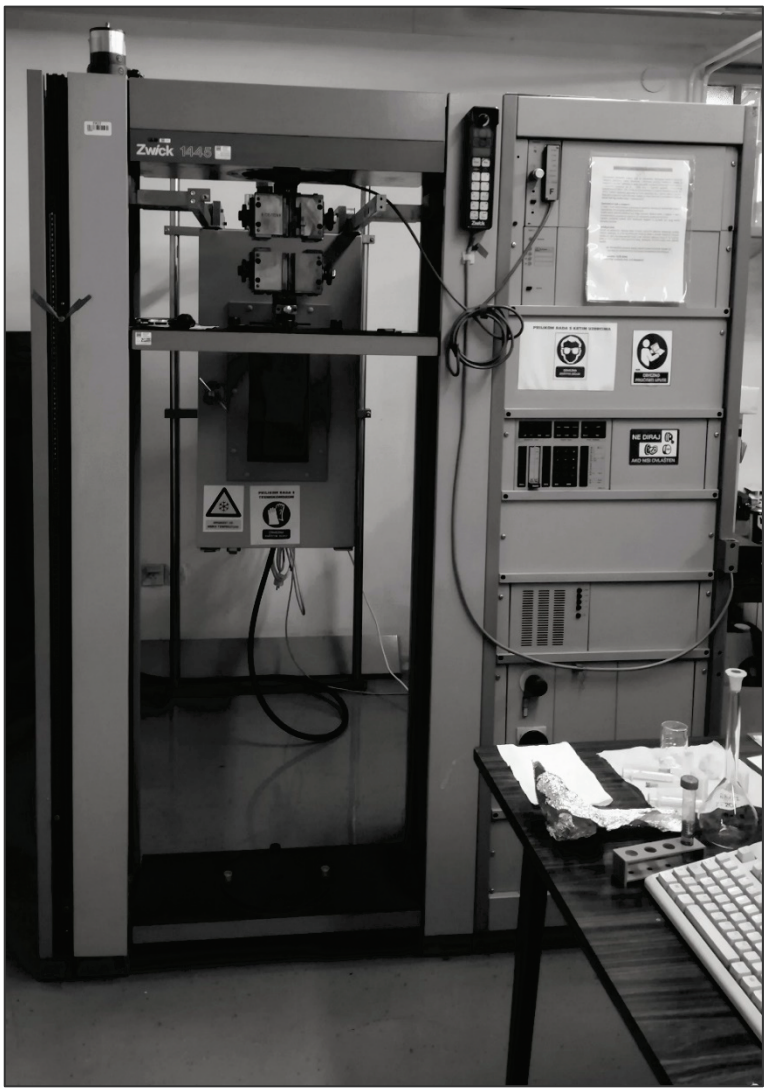
Iz tog razloga, kako bi se u potpunosti odredile prave, primjenske vrijednosti mehaničkih svojstava pripremljenih kompozita (elastični modul, lomna čvrstoća te istezanje pri lomnoj čvrstoći), uzorke je potrebno pripremiti s minimalnim brojem oštećenja. Drugim riječima, prave vrijednosti mehaničkih svojstava usko su povezane s kvalitetom njihove pripreme.

U nastavku je dana fotografija epruvete nakon loma. Do lokaliziranog suženja uzoraka, tj. nastanka vrata na epruveti nije došlo – lom svih uzoraka vrlo je krt (slika 87).



Slika 87. Slomljena epruveta uzorka M100

Epruvete su ispitane na kidalici Zwick/Roel 1445 (slika 88) uz relativno malu brzinu istezanja (5 mm/min, preporučenoj po normi ISO 527) budući da su uzorci krti.



Slika 88. Kidalica Zwick/Roel 1445

5. ZAKLJUČAK

Uzorci pripremljeni *ex situ* tehnikom nakon prešanja pokazali su preliminarno zadovoljavajuće rezultate; naime, nije bilo aglomerata nanoceluloze vidljivih golim okom. Pretraživanjem lomne površine uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom nisu pronađeni aglomerati nanoceluloze te se pretpostavlja kako je sva celuloza u nano-dimenzijama i homogeno raspodijeljena kroz uzorak. Uzorci s većim udjelom nanoceluloze dali su lomne presjeke koji ukazuju da je došlo do izraženije krtog loma, odnosno ukazuju na vezu između masenog udjela nanoceluloze i krutosti kompozita.

Prema rezultatima kromatografije isključenjem po veličini može se zaključiti kako poli(metil-metakrilat) koji nije podvrgnut prešanju ima nešto veću molekulsku masu od uzoraka koji su prešani. To znači da je prešanje na povišenim temperaturama u određenoj mjeri dovelo do blage degradacije. Među prešanim uzorcima nije uočen jasan trend između masenog udjela nanoceluloze i raspodjele molekulskih masa. Raspodjela molekulskih masa dobivena kod kompozita pripravljenih s kopolimerom pokazuje dva karakteristična signala. Pretpostavlja se kako signal manjih molekulskih masa pripada neumreženom, a signal većih molekulskih masa umreženom polimeru. Pretpostavlja se kako do umreženja dolazi pucanjem bočnih skupina neizreagiranih DMAEMA monomera na povišenim temperaturama (tijekom sušenja i prešanja) čiji radikali zatim započinju umrežavanje kopolimera. U korist hipotezi o umrežavanju ide činjenica da se pripremljeni kompoziti, odnosno kopolimeri nisu u potpunosti otopili već tek bubrili u otapalu.

Prema rezultatima diferencijalne pretražne kalorimetrije može se uočiti trend povećanja temperature staklastog prijelaza s povećanim udjelom celuloznih nanokristala kod kompozita s oba tipa matrica. Dotično se može pripisati hipotezi da nanoceluloza u strukturi smanjuje slobodu gibanja polimernih molekula. Izmjerene vrijednosti ukazuju kako dodano punilo značajnije utječe na pomak stakliśta kod kopolimera (+22,6 °C) nego kod homopolimera (+9,7 °C), gledano uz pomak od 0 mas.% do 5 mas.% celuloznih nanokristala. Izmjerena vrijednost stakliśta poli(metil-metakrilata) (91,7 °C) niža je literaturnih vrijednosti (105 °C) što se može pripisati prisustvu zaostalih molekula monomera i otapala iz pripreme, kao i raspodjeli molekulskih masa. Vrijednost temperature staklastog prijelaza kopolimera je niža nego kod PMMA te iznosi 82,0 °C.

Rezultati termogravimetrijske analize potvrdili su visoku toplinsku stabilnost nanoceluloze, međutim, dodatak nanoceluloznog punila nije utjecao na temperaturu početka toplinske razgradnje. Utjecaj njenog masenog udjela u kopolimeru na toplinsku stabilnost pripremljenih kompozita nije jednoznačan; u slučaju matrice poli(metil-metakrilata) povećanje udjela nanoceluloze pomiče krivulju razgradnje prema nižim temperaturnim vrijednostima (jasno uočljivo u temperaturnom području od ≈200-400 °C), dok je kod matrice kopolimera učinak suprotan; kompoziti s većim udjelom nanoceluloze imaju termogravimetrijske krivulje pomaknute prema većim vrijednostima (također uočljivo u temperaturnom području od ≈200-400 °C).

Mjerenje kontaktnog kuta ukazuje na trend smanjenja kontaktnog kuta s povećanim udjelom celuloznih nanokristala što se pripisuje sve većoj dodanoj polarnosti koju ta komponenta unosi

u sustav. Kompoziti s CNK su hidrofilniji što omogućuje bolju adheziju kapljica vode za površinu kompozita. Također, vrijednosti kontaktnog kuta su niže u slučaju matrice s kopolimerom zbog dodatne polarne amino-skupine u strukturi. Kod PMMA matrice, kontaktni kut smanjio se s 75,6° na 62,3°, a kod kopolimerne matrice s 67,6° na 58,0°, gledano uz pomak s 0 mas.% na 5 mas.% nanoceluloze.

Obzirom na nezanemariv broj golim okom vidljivih grešaka u pripremljenim epruvetama za statički rastezni pokus, rezultati takvog ispitivanja dali bi rezultate koji nisu prava slika tih materijala. Kako bi se u potpunosti odredile prave, primjenske vrijednosti mehaničkih svojstava pripremljenih kompozita (elastični modul, lomna čvrstoća te istezanje pri lomnoj čvrstoći), potrebno je pripremiti epruvete s minimalnim brojem oštećenja.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

Popis kratica:

CCD	„charge coupled device“
CNK	celulozni nanokristali
CNV	celulozna nanovlakna
DMAEMA	2-(dimetilamino)etil-metakrilat
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
GPC	gel permeacijska kromatografija
HDPE	polietilen visoke gustoće
LDPE	polietilen niske gustoće
M100	poli(metil-metakrilat)
M100C1	kompozit poli(metil-metakrilata) i 1 mas.% CNK
M100C2,5	kompozit poli(metil-metakrilata) i 2,5 mas.% CNK
M100C5	kompozit poli(metil-metakrilata) i 5 mas.% CNK
M90D10	poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilat))
M90D10C1	kompozit poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilata)) s mol. omjerom monomera 90/10 i 1 mas.% CNK
M90D10C2,5	kompozit poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilata)) s mol. omjerom monomera 90/10 i 2,5 mas.% CNK
M90D10C5	kompozit poli((metil-metakrilat)-*ko*-(2-(dimetilamino)etil-metakrilata)) s mol. omjerom monomera 90/10 i 5 mas.% CNK
MMA	metil-metakrilat
PE	primarni elektroni
PET	poli(etilen-tereftalat)
PLMA-b-PHMA	bločni kopolimer poli(lauril-metakrilat)-*b*-poli(hidroksietil-metakrilat)
PMMA	poli(metil-metakrilat)
PVA	poli(vinil-alkohol)
SE	sekundarni elektroni
SEC	kromatografija isključenjem po veličini
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TGA	termogravimetrijska analiza
ZE	zakočeni elektroni

Popis simbola:

a	polovica širine pukotine	[nm]
A	površina	[m^2]
d	promjer vlakna	[nm]
Đ	disperznost	[-]
E	modul elastičnosti	[MPa]
$\bar{E}$	srednja vrijednost modula elastičnosti	[MPa]
E_c	modul puzanja	[MPa]
E_d	modul elastičnosti čestica	[MPa]
$E_\mathrm{k}(d)$	donja granica modula elastičnosti kompozita	[MPa]
$E_\mathrm{k}(g)$	gornja granica modula elastičnosti kompozita	[MPa]
E_m	modul elastičnosti matrice	[MPa]
E_r	relaksacijski modul	[MPa]
f	udio radikala inicijatora koji reagira s monomerom	[-], [%]
f_1	udio monomera M_1 u reakcijskoj smjesi	[-], [%]
F_1	udio monomerne jedinice M_1 u kopolimeru	[-], [%]
F_1^{inst}	trenutni udio monomerne jedinice M_1 u kopolimeru	[-], [%]
F_1^{kum}	kumulativni udio monomerne jedinice M_1 u kopolimeru	[-], [%]
I	koncentracija inicijatora	[mol/dm^3]

k_{12}	konstanta brzine kem. reak. kojom R_1 reagira s M_2	[mol/dm^{3}s]
k_{21}	konstanta brzine kem. reak. kojom R_2 reagira s M_1	[mol/dm^{3}s]
k_{11}	konstanta brzine kem. reak. kojom R_1 reagira s M_1	[mol/dm^{3}s]
k_{22}	konstanta brzine kem. reak. kojom R_2 reagira s M_2	[mol/dm^{3}s]
k_d	konstanta disocijacije inicijatora	[s^{-1}]
k_p	konstanta propagacije	[mol/dm^{3}s]
k_t	konstanta terminacije	[mol/dm^{3}s]
K_f	koeficijent koncentracije naprezanja	[-]
l_c	kritična duljina vlakna	[nm]
M	koncentracija monomera	[mol/dm^3]
M_0	molarna masa ponavljajuće jedinice	[kg/mol]
M_1	koncentracija monomera M_1	[mol/dm^3]
M_2	koncentracija monomera M_2	[mol/dm^3]
m	masa	[kg]
m_m	masa monomera	[kg]
m_p	masa polimera	[kg]
$\bar{M}_\mathrm{n}$	brojčani prosjek mol. masa	[kg/mol]

$\bar{M}_w$	maseni prosjek mol. masa	[kg/mol]
$\bar{M}_z$	z-prosjek mol. masa	[kg/mol]
n_1	indeks loma medija 1	[-]
n_2	indeks loma medija 2	[-]
p	konverzija	[-], [%]
P	koncentracija polimera	[mol/dm^3]
r	stupanj polimerizacije	[-]
$\bar{r}_n$	brojčani prosjek stupnja polimerizacije	[-]
$\bar{r}_w$	maseni prosjek stupnja polimerizacije	[-]
r_1	omjer kop. reaktivnosti monomera M_1 prema monomeru M_2	[-]
r_2	omjer kop. reaktivnosti monomera M_2 prema monomeru M_1	[-]
S	koeficijent razlijevanja	[mN/m]
SD	standardna devijacija	[-]
t	vrijeme	[s]
w	maseni udio	[-], [%]
W_A	rad adhezije	[J]
W_C	rad kohezije	[J]
x	molarni udio	[-], [%]
α_c	kritični kut	[°]

γ_A	napetost površine A	[mN/m]
γ_B	napetost površine B	[mN/m]
γ_{AB}	međupovršinska napetost	[mN/m]
γ_s	specifična površinska energija	[mN/m]
ε_0	početno istezanje	[-], [%]
ε	istezanje	[-], [%]
θ	kontaktni kut	[°]
$\bar{\theta}$	srednja vrijednost kontaktnog kuta	[°]
υ	kinetička duljina lanca	[-]
ρ_t	radijus zakrivljenosti pukotine na njenom kraju	[nm]
σ	naprezanje	[MPa]
σ_c	kritični iznos naprezanja	[MPa]
σ_f	lomna čvrstoća vlakna	[MPa]
σ_m	maksimalni iznos naprezanja	[MPa]
σ_n	nominalni iznos naprezanja	[MPa]
τ_c	smična čvrstoća veze matrica-vlakno	[MPa]
φ_d	volumni udio čestica	[-], [%]
φ_m	volumni udio matrice	[-], [%]
Φ	toplinski tok po gramu materijala	[W/g]

7. LITERATURA

[1] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering – An Introduction, SAD, Wiley, 2014, str. 124-126, 253-254, 557-558, 568-569, 581-583, 585-589, 896.

[2] D. Vrsaljko, Nano- i mikromehanika materijala, Zagreb, (nastavni tekstovi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije), str. 19.

[3] Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2011, str. 370-375.

[4] M. Rogošić, Polimerizacijsko inženjerstvo, Zagreb, (nastavni tekstovi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije), 2013, str. 53-63.

[5] T. A. Osswald, G. Menges, Material Science of Polymers for Engineers, Njemačka, Hanser, 2012, str. 74.

[6] http://molview.org/?cid=4093. (pristup: 1. travanj 2019.).

[7] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Zagreb, HDKI – Kemija u industriji, 1997, str. 60-62, 269-277, 360-362.

[8] https://www.ipolymer.com/pdf/Acrylic.pdf. (pristup: 1. travanj 2019.).

[9] Tehnička enciklopedija 2 (Beto-C), Zagreb, Jugoslavenski leksikografski zavod, 1956, str. 564-566.

[10] V. K. Thakur, Nanocellulose Polymer Nanocomposites, SAD, Wiley, 2015, str. 6-12, 295-302.

[11] https://umaine.edu/pdc/nanocellulose/nanocellulose-basics/. (pristup: 11. travanj 2019.).

[12] K. Sakakibara, H. Yano, Y. Tsujii, Surface Engineering of Cellulose Nanofiber by Adsorption of Diblock Copolymer Dispersant for Green Nanocomposite Materials, ACS Appl. Mater. Interfaces, br. 8, str. 24893−24900, 2016.

[13] https://www.celluloselab.com/our-products/. (pristup: 11. travanj 2019.).

[14] https://www.celluforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/. (pristup: 11. travanj 2019.).

[15] S. Fujisawa, E. Togawa, S. Kimura, Large specific surface area and rigid network of nanocellulose govern the thermal stability of polymers: Mechanisms of enhanced thermomechanical properties for nanocellulose/PMMA nanocomposite, Materials Today Communications, br. 16, str. 105–110, 2018.

[16] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2006, str. 231.

[17] K. Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, A. Bismarck, On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites, Composites Science and Technology, str. 1-37, 2014.

[18] https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope. (pristup: 16. lipanj 2019.).

[19] https://blog.phenom-world.com/sem-tem-difference. (pristup: 16. lipanj 2019.).

[20] https://cdn.britannica.com/88/113688-050-4E044488.jpg. (pristup: 16. lipanj 2019.).

[21] G. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, New York: Plenum Press, 1981..

[22] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/34/Electron_emission_mechanisms.svg. (pristup: 2019. lipanj 16.].

[23] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Boston, SAD, Cengage Learning, 2018, str. 771-774.

[24] K. T. Jia Wei, K. Yong Jie, A. Jun Wei, Literature Review on the Ion Exchange and Size Exclusion Chromatography, Aalto University, Helsinki, 2017.

[25] https://schmidt-haensch.com/wp-content/uploads/2015/04/Technical-basics-refractometry.pdf. (pristup: 21. lipanj 2019.).

[26] https://www.brs.be/refractometers.html. (pristup: 21. lipanj 2019.).

[27] https://www.researchgate.net/figure/DSC-power-compensation-principle_fig9_300278103. (pristup: 17. lipanj 2019.).

[28] E. Govorčin Bajsić, Polimerni inženjerski materijali - Diferencijalna pretražna kalorimetrija, Zagreb, (nastavni tekstovi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije), 2015., str. 25.

[29] http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Depolymerization.html. (pristup: 19. lipanj 2019.).

[30] E. Govorčin Bajsić, Polimerni inženjerski materijali - Razgradnja polimera, Zagreb, (nastavni tekstovi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije), 2015., str. 3.

[31] https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-12-introduction-thermogravimetric-analysis-tga/. (pristup: 18. lipanj 2019.).

[32] S. L. Blagojević, M. Leskovac, Formulacijsko inženjerstvo - Površine i međupovršine, koloidni sustavi, Zagreb, (nastavni tekstovi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije), 2013., str. 12.

[33] https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension#Data_table. (pristup: 17. lipanj 2019.).

8. ŽIVOTOPIS

[redacted] Osnovnu školu i X. gimnaziju Ivan Supek (prirodoslovno-matematički smjer) završio sam u Zagrebu. Preddiplomski studij Ekoinženjerstvo završio sam 2016. godine s obranom završnog rada na temu *Kombinirani procesi s integriranim rasplinjavanjem krutog goriva* na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na kojemu sam 2017. godine upisao diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijsko-procesno inženjerstvo. Postersko priopćenje teme završnog rada izložio sam na skupu *Energetska i procesna postrojenja* u Rovinju 2016. godine. Tijekom studija obavljao sam demonstrature iz laboratorijskih vježbi na *Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu* i *Zavodu za mjerenja i automatsko vođenje procesa*. Sudjelovao sam u izradi posterskog izlaganja *Priprema i testiranje keramičkih monolitnih katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva* za *XII. susret mladih kemijskih inženjera* održanog 2018. godine u Zagrebu, kojemu je dodijeljena nagrada za najbolje postersko priopćenje. Iste godine dodijeljena mi je Rektorova nagrada za temu *Razvoj naprednih keramičkih monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju toluena*.