

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nika PODVINSKI

**GRAFTIRANJE METIL METAKRILATA NA  
CELULOZO IN PRIPRAVA POROZNEGA  
KOMPOZITNEGA MATERIALA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**GRAFTIRANJE METIL METAKRILATA NA  
CELULOZO IN PRIPRAVA POROZNEGA  
KOMPOZITNEGA MATERIALA**

Diplomsko delo

Študentka: Nika PODVINSKI  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, september 2022

## IZJAVA

Podpisana Nika Podvinski izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_

## ZAHVALA

Rada bi se iskreno zahvalila svoji mentorici, izr. prof. dr. Ireni Pulko, za vso strokovno pomoč, svetovanje, usmerjanje in vzpodbujanje pri opravljanju eksperimentalnega dela ter pisanju diplomskega dela.

Prav tako se zahvaljujem pred. Maji Turičnik in asistentkama Teji Pešl ter Rebeki Lorber za nasvete in pomoč pri opravljanju karakterizacije v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov.

Posebna zahvala gre tudi moji družini in prijateljem, ki so mi med študijem ves čas stali ob strani, me podpirali in vzpodbujali.

## **POVZETEK**

### **Graftiranje metil metakrilata na celulozo in priprava poroznega kompozitnega materiala**

V sklopu diplomske naloge smo s postopkom fotopolimerizacije pripravili polyHIPE materiale z različno zamreženostjo (10 %, 25 % in 50 %), ki smo jih okarakterizirali s termogravimetrično analizo (TGA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR). S TGA smo določili temperature najhitrejših razpadov in deleže posameznih stopenj razpada. Celulozna vlakna smo funkcionalizirali z metil metakrilatom (MMA) pri dveh različnih koncentracijah MMA glede na delež vlaken (30 % in 50 %). Po funkcionalizaciji celuloznih vlaken smo izračunali delež graftiranja, ki je znašal 14,74 % pri 30 % dodanega MMA in 37,55 % pri 50 % dodanega MMA. Celulozo in graftirano celulozo smo okarakterizirali z DSC in FTIR. Pri FTIR analizi smo dokazali graftiranje MMA na celulozo, in sicer pri valovni dolžini okoli  $1720\text{ cm}^{-1}$ , kar kaže na prisotnost razteznih vibracij estrske karbonilne skupine v MMA in je nekoliko izrazitejši pri vzorcu, ki vsebuje 50 % MMA. Pri graftirani celulozi smo opazili izrazitejši vrh pri absorpcijskem traku, značilnem za hidroksilno funkcionalno skupino. Različne deleže celuloze in graftirane celuloze smo dodali k 25 % zamreženim polyHIPE materialom, da bi pripravili porozni kompozitni material, vendar takšnega materiala nismo uspeli sintetizirati.

#### **Ključne besede:**

Celuloza, graftiranje, metil metakrilat, kompoziti, porozni materiali, polyHIPE emulzije.

## **SUMMARY**

### **Grafting of methyl methacrylate to cellulose and preparation of porous composite material**

As part of the thesis we prepared polyHIPE materials with different degrees of crosslinking (10 %, 25 % and 50 %) using the photopolymerization process, which we characterized with thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). We used TGA to determine the temperatures of the fastest degradation and the proportions of each degradation rate. We functionalized cellulose fibres with methacrylate (MMA) at two different MMA concentrations (30 % and 50 %), depending on the fibre content. After functionalization of cellulose fibres, we calculated the degree of grafting, which was 14, 74 % for 30 % added MMA and 37, 55 % for 50 % added MMA. We characterised cellulose and grafted cellulose with DSC and FTIR. FTIR analysis confirmed the grafting of MMA onto cellulose at a wavelength of about  $1720\text{ cm}^{-1}$ , indicating the presence of stretching vibrations of the ester carbonyl group in MMA and was slightly more pronounced in the sample containing 50 % MMA. In the case of grafted cellulose, we observed a more pronounced peak in the absorption band characteristic of the hydroxyl functional group. We added different concentrations of cellulose and grafted cellulose to 25 % cross-linked polyHIPE materials to prepare a porous composite material, but we were unable to synthesize such a material.

#### **Keywords:**

Cellulose, grafting, methyl methacrylate, composites, porous materials, polyHIPE emulsions.

**KAZALO**

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Opis področja dela	1
1.2 Cilji, predpostavke in omejitve diplomskega dela	1
1.3 Metode diplomskega dela	2
<b>2 TEORETIČNI DEL</b>	<b>3</b>
2.1 Celuloza	3
2.1.1 Modifikacija celuloze	5
2.2 Kompoziti	7
2.2.1 Zeleni kompoziti	9
2.3 Porozni polimerni materiali	9
2.4 PolyHIPE materiali	11
2.5 Lastnosti polyHIPE materialov	12
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>13</b>
3.1 Materiali	13
3.2 Priprava polyHIPE	13
3.3 Priprava funkcionalizirane celuloze	15
3.3.1 Izračun deleža graftiranja	17
3.4 Priprava polyHIPE kompozitov	17
3.5 Karakterizacija	18
3.5.1 Termogravimetrična analiza (TGA)	18
3.5.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	19
3.5.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	19
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>21</b>
4.1 Delež graftiranja	21
4.2 Termogravimetrična analiza (TGA)	21
4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	21
4.4 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	22
<b>5 SKLEP</b>	<b>24</b>
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	25
SEZNAM SLIK	27
SEZNAM TABEL	28
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	29
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	30
PRILOGE	31
Priloga 1: Rezultati TGA analize	31
Priloga 2: Rezultati DSC analize	34
Priloga 3: FTIR spektri	36





## 1 UVOD

### 1.1 Opis področja dela

Graftiranje je postopek, pri katerem so monomeri kovalentno vezani in polimerizirani kot stranske verige na glavno polimerno verigo. Graftiranje je pristop za dodajanje različnih funkcionalnih skupin polimeru. Graft polimeri so znani tudi kot graft kopolimeri, saj vsebujejo vsaj dve različni vrsti monomernih enot [1].

Celuloza je najbolj razširjena organska surovina in jo lahko uporabljamo na najrazličnejših področjih, kot so npr. kompozitni materiali, tekstil, sistemi za dostavo zdravil in izdelki za osebno nego. Celuloza je poceni, biološko razgradljiv in obnovljiv vir z odličnimi fizikalnimi in kemijskimi lastnostmi, zaradi česar je deležna veliko pozornosti. Številne lastnosti celuloze se bistveno razlikujejo od lastnosti sintetičnih polimerov [2].

V zadnjih letih je okoljska ozaveščenost spodbudila raziskave o modifikaciji biovlaknen, kot je celuloza, da bi povečali njihovo funkcionalnost in obseg njihove uporabe. Modifikacija celuloze zagotavlja spreminjanje fizikalnih in kemijskih lastnosti celuloze in njene funkcionalnosti. Z napredkom pri sintezi polimerov so sedaj na voljo nove poti za proizvodnjo funkcionalnih in trajnostnih materialov na osnovi celuloze [2].

Porozne polimere z medsebojno povezano strukturo lahko pripravimo z različnimi tehnikami. Ena od uveljavljenih tehnik je polimerizacija kontinuirne faze emulzije (HIPE), pri kateri notranja faza presega 74 % celotnega volumna emulzije. Polimerizacija neprekinjene faze in odstranitev notranje faze dajeta trden material z medsebojno povezano porozno strukturo [3].

### 1.2 Cilji, predpostavke in omejitve diplomskega dela

Cilj diplomskega dela je graftiranje metil metakrilata na dve različni vrsti celuloze in priprava polyHIPE materiala z uporabljenimi graftirano celulozo. HIPE emulzije bomo pripravili z različnim deležem graftirane celuloze ter pripravljene polyHIPE vzorce okarakterizirali s termogravimetrično analizo (TGA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR).

Predpostavljamo, da bomo s FTIR spektroskopijo potrdili vezavo metil metakrilata na celulozo. Glavno težavo pričakujemo pri umešanju graftirane celuloze v emulzijo, kar bomo poskusili rešiti z izmenjavo topila, in sicer bomo vodo, ki se uporablja pri graftiranju celuloze, zamenjali z akrilatom. Težave pričakujemo tudi pri stabilnosti emulzije, na kar bomo vplivali s spreminjanjem pogojev pri pripravi emulzije.

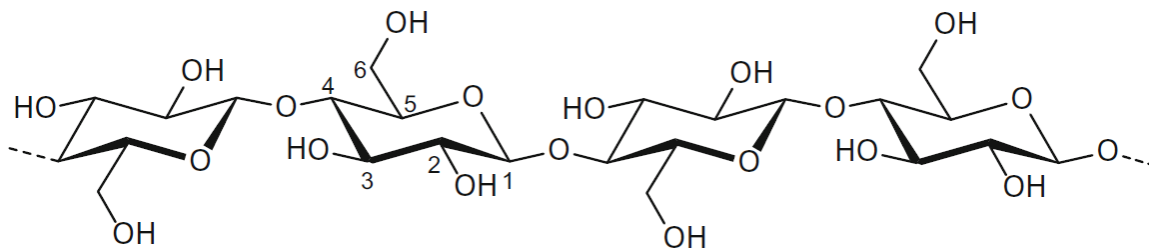
### **1.3 Metode diplomskega dela**

Pri pripravi diplomskega dela smo najprej zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja celuloze, kompozitov, poroznih polimernih materialov, graftiranja akrilatov in priprave polyHIPE emulzije. Najprej smo graftirali metil metakrilat na celulozo in pripravili metilmetakrilatno emulzijo z visokim deležem notranje faze z različnim deležem graftirane celuloze. Lastnosti pripravljenih vzorcev smo karakterizirali v laboratoriju za karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov s TGA, DSC in FTIR.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Celuloza

Celuloza je ogljikov hidrat, ki spada v skupino polisaharidov in je proizvod rastlinskih celic. Botanik Anselme Payen je leta 1838 ugotovil, da je celuloza sestavljena iz 44 % ogljika, 49 % kisika in 6,2 % vodika. Približno 50 let kasneje sta Weilstätter in Zechmeister sestavila empirično formulo celuloze, ki jo zapišemo v obliki  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , kjer  $n$  označuje stopnjo polimerizacije (DP). Neodvisno od vira je celuloza sestavljena iz obročnih enot D-glukopiranoze v konfiguraciji stola  ${}^4C_1$ , ki ima konformacijo z najnižjo energijo. Takšne enote so povezane z  $\beta$ -1,4-glikozidnimi vezmi, kar povzroči izmenično obračanje osi celulozne verige za  $180^\circ$ . V vsaki anhidroglukozni enoti (AGU) znotraj celulozne verige obstajajo tri reaktivne hidroksilne skupine: primarna skupina na C6 in dve sekundarni skupini na C2 in C3, ki sta v ravnini obroča, kar je prikazano na sliki 1 [4, 5].



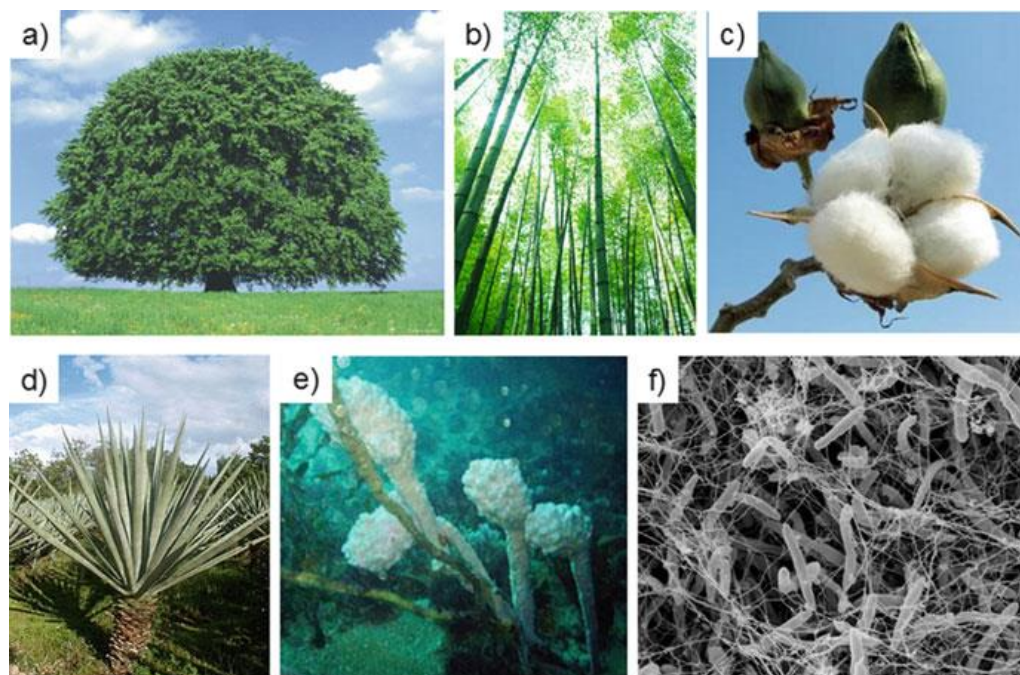
Slika 1: Molekula celuloze [5]

Kot je značilno za polimere, ki nastanejo s polikondenzacijo, se konci verig molekule celuloze razlikujejo v kemijski sestavi. En konec vsebuje ogljikov atom, povezan z glikozidnimi vezmi (nereducirajoči konec), medtem ko ima drugi konec D-glukopiranozno enoto, ki je v ravnotežju z aldehydno funkcionalno skupino (reducirajoča končna skupina) [5].

Spremembe v molekularni strukturi izvirajo iz reakcij, ki vodijo do hidrolize ali oksidacije celulozne verige. Takšne reakcije se večinoma pojavljajo na površini vlaken ali v amorfnih predelih. Stopnja polimerizacije celuloze različnega izvora je 1000 - 30000, kar ustreza dolžini verige 500 - 15000 nm [5].

Vzorci celuloze, pridobljeni z izolacijskimi metodami, imajo stopnjo polimerizacije med 800 in 3000. Vzorci celuloze so polidisperzni, zato je stopnja polimerizacije povprečna vrednost. Obstaja več različnih tehnik, s katerimi dobimo informacije o molskih masah in njihovih porazdelitvah, vključno z merjenjem viskoznosti, velikostno izključitveno kromatografijo (SEC) in sipanjem svetlobe [5].

Celulozo najdemo v naravi v rastlinah, živalih, algah, glivah in mineralih, kar je prikazano na sliki 2 [5].



Slika 2: Pomembni viri celuloze v naravi: bukev (a), bambus (b), bombaž (c), sisal (d), tunicin (e) in *Gluconacetobacter xylinum* (f) [5]

Glavni vir celuloze so rastlinska vlakna. Celuloza prispeva približno 40 % k frakciji ogljika v rastlinah in služi kot strukturni element v njihovih celičnih stenah. Celuloza se lahko v rastlinah nahaja v čisti obliki, običajno pa jo spremljajo hemiceluloze, lignini in majhne količine ekstraktivnih snovi. Les vsebuje približno 40 - 50 mas. % celuloze. Primerljivo količino najdemo v bagasi (35 - 45 mas. %), bambusu (40 - 55 mas. %), še višjo pa v juti (60 - 65 mas. %), lanu (70 - 80 mas. %) in konoplji (75 - 80 mas. %). Bombaž je dokaj čist vir celuloze, ki vsebuje več kot 90 mas. %. Vsako leto se proizvede impresivna količina celuloze, ne samo iz dreves, temveč tudi iz enoletnih rastlin, kot so bambus (10 000 000 ton), bombaž (18 450 000 ton), juta (2 300 000 ton), lan (830 000 ton), sisal (378 000 ton) in konoplja (214 000 ton). Poleg tega več gliv in zelenih alg proizvaja celulozo, nekatere morske živali pa vsebujejo celulozo v svoji zunanji membrani. Bakterije iz rodov *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina* in *Gluconacetobacter* lahko sintetizirajo bakterijsko celulozo iz glukoze in različnih drugih virov ogljika. Bakterijska celuloza, ki jo najdemo kot vlaknasto mrežo, ne vsebuje lignina, pektina, hemiceluloz ali drugih biogenih produktov, zaradi česar je zelo kristalinična in ima visoko stopnjo polimerizacije [5].

Celuloza ima sposobnost vpijanja vlage, visoko trdnost, visoko toplotno stabilnost, dobro biokompatibilnost, relativno nizko ceno in nizko gostoto, a dobre mehanske lastnosti. Kljub temu pa ima nekaj pomanjkljivosti, kot so slaba topnost v običajnih topilih, pomanjkanje termoplastičnosti, slaba dimenzijska stabilnost, visoka hidrofilitnost in pomanjkanje protimikrobnih lastnosti. Kemijsko strukturo celuloze lahko spremenimo s pripravo graft kopolimera celuloze s postopkom kombiniranja sintetičnih polimerov z naravnimi. Vnašanje funkcionalnih skupin v molekule celuloze s kemijsko modifikacijo je eden izmed ključnih načinov spreminjanja strukture celuloze. Drug

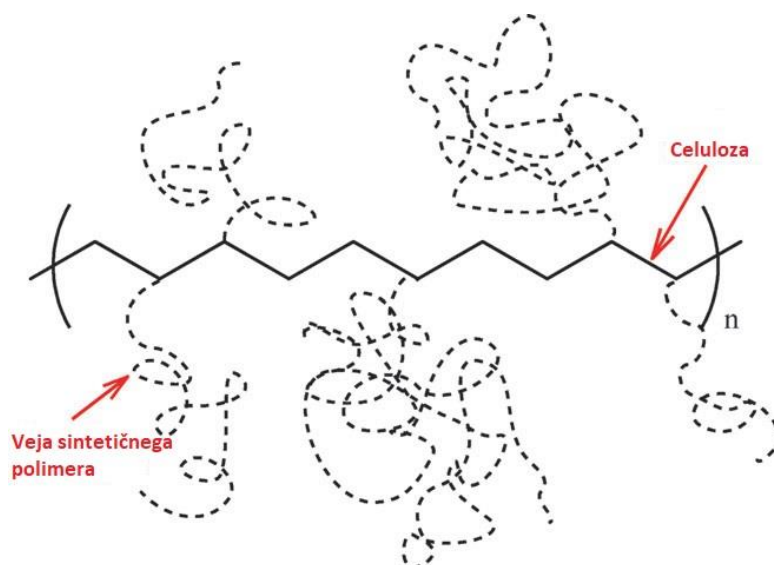
način kemijskega spreminjanja strukture celuloze predstavljajo reakcije eterifikacije. Nekateri komercialno pomembni celulozni etri so metil celuloza, karboksimetil celuloza in hidroksialkil celuloze, ki jih uporabljamo v premazih, laminatih, optičnih filmih, farmacevtskih izdelkih, živilih in kozmetiki [2, 6].

### 2.1.1 Modifikacija celuloze

Graft kopolimeri so sestavljeni iz glavne polimerne verige (hrbtenice), na katero je s kovalentno vezjo vezana ena ali več stranskih verig (vej) [7].

Polimerne materiale z izboljšanimi lastnostmi lahko dosežemo z graft kopolimerizacijo s spreminjanjem parametrov, kot so vrsta polimera, stopnja polimerizacije in polidisperznost. Graft kopolimerizacija oz. graftiranje omogoča, da združimo najboljše lastnosti dveh ali več polimerov v eni fizični enoti. Sinteza celuloznih graft kopolimerov je eden ključnih načinov spreminjanja fizikalnih in kemijskih lastnosti celuloze. To dosežemo z modifikacijo celuloznih molekul s pripajanjem sintetičnih polimerov, ki dajejo posebne lastnosti celuloznemu substratu [2].

Glede na polimer, ki je pripojen na celulozo, je mogoče doseči lastnosti, kot so dimenzijska stabilnost, odpornost proti obrabi, temperaturna odzivnost, toplotna obstojnost in odpornost proti mikrobom. Slika 3 prikazuje shematsko strukturo celuloznega graft kopolimera [2].

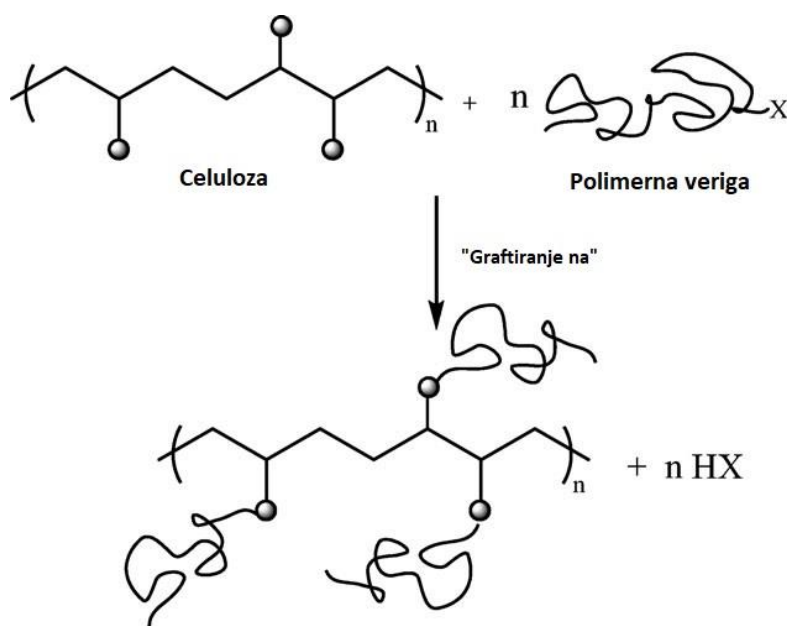


Slika 3: Shematska struktura celuloznega graft kopolimera [2]

Graftiranje številnih monomerov na celulozo in njene derivate lahko izvajamo z različnimi metodami, ki jih na splošno lahko razvrstimo v tri velike skupine [2, 8]:

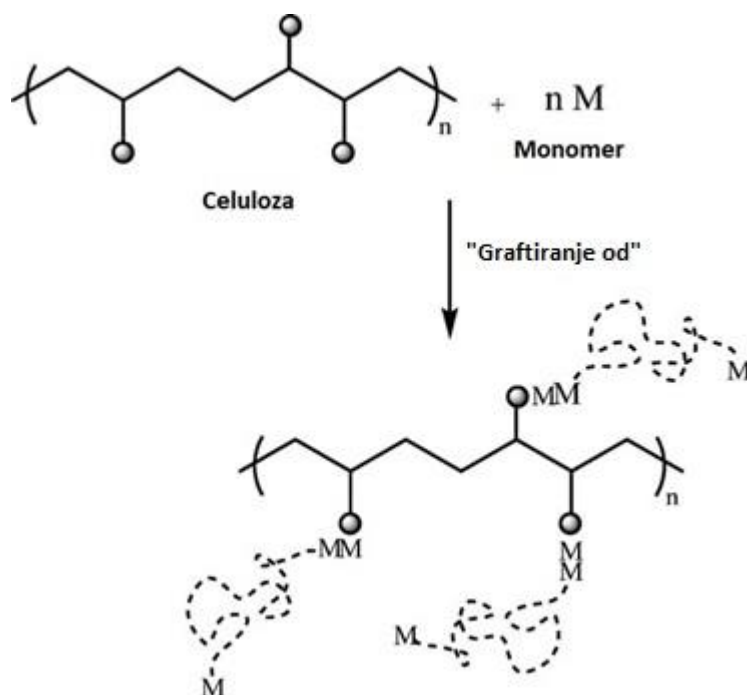
- polimerizacija s prostimi radikali,
- ionska polimerizacija in polimerizacija z odpiranjem obroča in
- živa radikalska polimerizacija.

Graftiranje na celulozo temelji na enem ali več od treh pristopov. Če polimer z reaktivnimi končnimi skupinami reagira s funkcionalnimi skupinami glavne verige, poteka »graftiranje na«, kar je prikazano na sliki 4 [9].



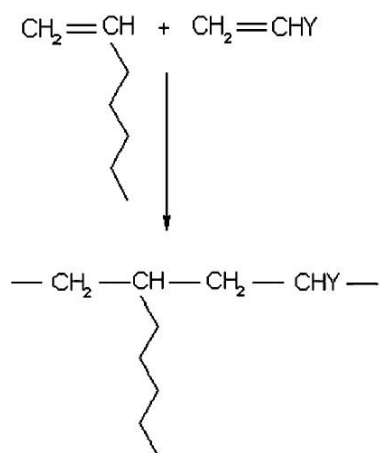
Slika 4: »Graftiranje na« [2]

Če se reakcija propagacije sproži na glavni polimeri verigi s prenosom verige in se rast grafitiranih verig začne od aktivnih mest na glavni polimerni verigi, poteka »graftiranje od«, kar je prikazano na sliki 5 [9].



Slika 5: »Graftiranje od« [2]

Če pri reakciji sodeluje makromer, npr. polimer z nizko molsko maso in reaktivno končno dvojno vezjo, poteka »graftiranje skozi«, kar je prikazano na sliki 6 [2, 8].



Slika 6: »Graftiranje skozi« [2]

Graftiranje lahko izvajamo v heterogenem ali homogenem mediju. Pri graftiranju v heterogenem mediju se reakcija izvaja v vodnem mediju z uporabo ustreznega iniciatorja. Kot iniciator se večinoma uporabljajo cerijev amonijev nitrat (CAN), različni persulfati, azobisizobutironitril (AIBN) in Fentonov reagent. V primeru uporabe CAN iniciatorja, je potrebno graftiranje izvesti v kislem mediju, da preprečimo njegovo hidrolizo. Pri graftiranju v homogenem mediju pa se uporablja bodisi v vodi topen celulozni derivat ali pa se celuloza raztopi v ustreznem topilu in nato izvede graftiranje. Pri homogenem graftiranju dobimo večje število vej na celulozno verigo kot pri heterogenem [9].

Med vsemi metodami polimerizacije je največ pozornosti deležna polimerizacija s prostimi radikali, po kateri pridobivamo približno 60 % vseh razpoložljivih polimerov. Najpomembnejše lastnosti polimerizacije s prostimi radikali so [2]:

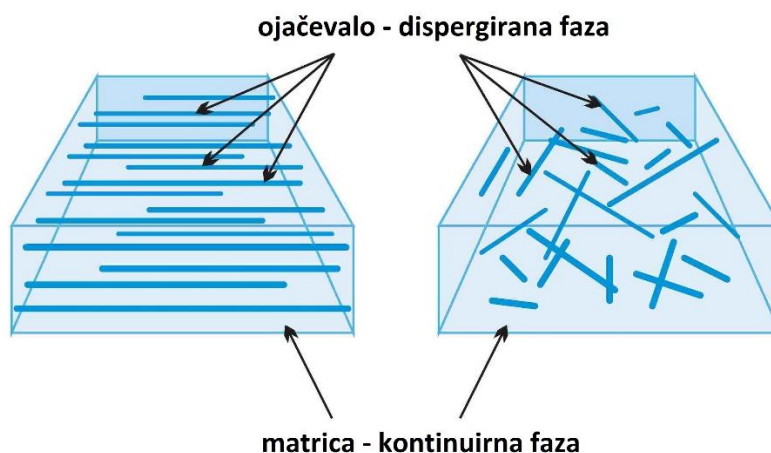
- uporaba širokega spektra monomerov, kot so akrilati, akrilamidi, stiren, butadien, vinil acetat, in vodotopnih monomerov, kot so akrilna kislina, hidroksiakrilati in N-vinil pirolidon,
- zagotavljanje neomejenega števila kopolimerov,

## 2.2 Kompoziti

Kompoziti oz. kompozitni materiali nastanejo s kombinacijo dveh ali več različnih materialov, da dobimo edinstveno kombinacijo lastnosti. Mnogi običajni materiali so dejansko »kompoziti«, vključno z lesom, betonom in kovinskimi zlitinami. Kompozitni materiali, ojačani z vlakni, se razlikujejo od teh običajnih materialov po tem, da so sestavni materiali kompozita (npr. dve ali več faz) makroskopsko ločljivi in sčasoma mehansko ločljivi. Glavna sestavina kompozitov je matrični material oz. matrica. Ojačitev so lahko vlakna, delci ali ojačevala v nano dimenziji. Vlakna so lahko neprekinjena, dolga ali kratka. V naprednih kompozitih so vlakna prisotna kot



enosmerne niti ali tkanina in zagotavljajo trdnost ter togost kompozita. Matrica deluje kot medij za prenos obremenitve, ki zagotavlja togost in ščiti vlakna ter celoten kompozit pred vplivi okolja. Kratka sesekljana vlakna se uporabljajo v nestrukturiranih polimernih kompozitih in v teh primerih zagotavljajo manjšo trdnost in togost kompozita. Slika 7 prikazuje splošno shemo kompozita [10, 11].



Slika 7: Splošna shema kompozita [12]

Polimerni kompoziti, ojačani z vlakni, so najpogostejši napredni kompoziti. Prve kompozitne smole, ojačane s steklenimi vlakni, so bile uporabljene v tridesetih letih prejšnjega stoletja za izdelavo delov čolnov in letal. Od sedemdesetih let prejšnjega stoletja se je uporaba kompozitov močno povečala zaradi razvoja novih vlaken, kot so ogljikova, borova in aramidna. Duromeri, kot so epoksidne, poliestrske in uretanske smole, so med drugim najbolj razširjene matrice naprednih kompozitov. V osemdesetih letih prejšnjega stoletja je razvoj novih termoplastičnih polimerov, kot sta polieter eter keton (PEEK) in polieter imid (PEI), omogočil razvoj novega razreda visoko zmogljivih kompozitov [10].

Kompoziti s termoplastično ali duromerno matrico so v mnogih pogledih boljši materiali v primerjavi s kovinami ali keramičnimi materiali. Njihovo zanesljivost potrjuje velika uporaba v letalski industriji. Mehanske lastnosti polimernih kompozitov izražamo s specifičnim modulom in trdnostjo. Specifični modul ( $E_s$ ) je opredeljen kot razmerje med Youngovim modulom ( $E$ ) in gostoto ( $\rho$ ), specifična trdnost ( $\sigma_s$ ) pa je opredeljena kot razmerje med končno trdnostjo ( $\sigma_{ult}$ ) in gostoto [10].

Prednosti kompozitnih materialov so privedle do njihove široke uporabe v različnih panogah. Nekatere pomembne lastnosti in prednosti kompozitov so majhna teža (bistveno lažji v primerjavi z ostalimi materiali), večja svoboda pri oblikovanju, odpornost na poškodbe in korozijo, kemijska odpornost in nizek koeficient toplotnega raztezanja [11].



### 2.2.1 Zeleni kompoziti

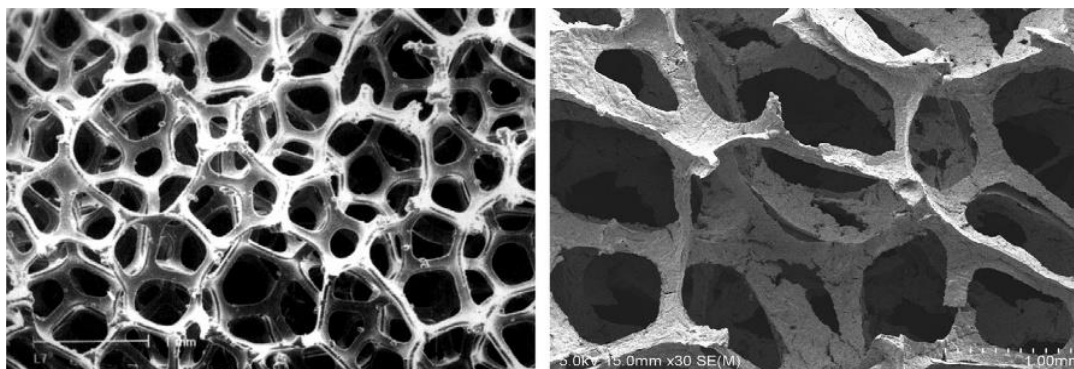
Vse večja onesnaženost okolja, zaskrbljenost zaradi zalog nafte, visoke cene surove nafte in pomanjkanje virov so povzročili povečano raziskavo o okolju in človeku prijaznih materialov. Številni obnovljivi biopolimerni materiali, vključno s celulozo, beljakovinami, škrobom, rastlinskimi olji in sladkorjem, so bili raziskani kot potencialne komponente zelenih polimernih kompozitov. Zeleni kompoziti so poseben razred kompozitov, kjer je vsaj ena od komponent (matrica ali ojačitev) pridobljena iz naravnih virov. Zelene kompozite, zlasti kompozite, ojačane z naravnimi vlakni, ljudje uporabljajo že od začetka človeške civilizacije kot vir energije in kot material za izdelavo zatočišč, oblačil ter orodja [11].

Zeleni kompoziti na osnovi biopolimerov ponujajo obnovljive alternative najbolj razširjenim polimerom na osnovi nafte z enakimi ali boljšimi lastnostmi, kar omogoča nove aplikacije. Zanimanje za zelene kompozite, ki vsebujejo biopolimere kot eno od bistvenih sestavin, se je v zadnjih letih povečalo zaradi obnovljivosti in biorazgradljivosti biopolimerov. Polimerni kompoziti, ojačani s celuloznimi vlakni, se vedno bolj uporabljajo v številnih aplikacijah, zlasti v embalaži. Da se material lahko učinkovito uporablja v aplikacijah za embalažo, morajo biti osnovne surovine obnovljive, končni izdelki pa se morajo razgraditi, da se zmanjša uporaba fosilnih goriv ter omejijo stroški in vpliv odpadkov na okolje [11].

Polimerni kompoziti, ojačani z naravnimi vlakni, predstavljajo pomembno področje v znanosti o polimerih. Ti kompoziti so okolju prijazni in trajnostni. Po desetletjih visokotehnološkega razvoja umetnih vlaken, kot so aramidna, ogljikova in steklena, so naravna vlakna, kot so lesna vlakna, sisal, kenaf, lan, juta, konoplja in druga, ponovno pritegnila zanimanje. Ta naravna celulozna vlakna kažejo velik potencial kot nadomestek sintetičnih vlaken, zlasti steklenih, ki se v veliki meri uporabljajo v avtomobilski in gradbeni industriji. Prednosti naravnih vlaken pred sintetičnimi so njihova nizka cena, nizka gostota, specifične trdnostne lastnosti in biorazgradljivost [11].

### 2.3 Porozni polimerni materiali

Porozni materiali so povsod okoli nas in imajo pomembno vlogo v mnogih vidikih našega vsakdanjega življenja. Najdemo jih lahko v različnih aplikacijah, kot je dušenje vibracij, toplotna izolacija, absorpcija zvoka in filtracija tekočin. Visoko porozne trdne snovi imajo relativno visoko strukturno togost in nizko gostoto mase, zato porozne trdne snovi pogosto služijo kot strukturna telesa v naravi. Kot nam pove že njihovo ime, porozni materiali vsebujejo veliko por. Struktura poroznega materiala je prikazana na sliki 8 [13].



Slika 8: Struktura poroznega materiala [13]

Področje razvoja poroznih polimerov je v zadnjem času deležno veliko pozornosti zaradi njihove velike uporabnosti na različnih področjih, kot so mikroelektronika, biomedicinske naprave, membranski procesi, adsorpcija in shranjevanje plina, adsorpcija organskih onesnaževal, kataliza in shranjevanje čiste energije. Tako velika uporabnost je posledica kombiniranih lastnosti poroznih polimernih materialov. Glede na velikost por lahko takšne polimere razvrstimo v tri skupine, in sicer na makroporozne (velikost por  $> 50$  nm), mezoporozne (velikost por 2-50 nm) in mikroporozne (velikost por  $< 2$  nm). Porozni materiali s prilagojenimi funkcionalnostmi in zgrajeni iz preprostih molekul predstavljajo pomemben vidik raziskovanja v znanosti o materialih. To področje pa je bilo dodatno okrepljeno z novimi vrstami poroznih materialov z izboljšanimi lastnostmi. Enega izmed teh materialov predstavljajo porozni aromatični okvirji (PAF – porous aromatic frameworks), ki so pomemben mejnik na področju poroznih materialov zaradi svoje velike površine z veliko stabilnostjo [14, 15].

Površina, velikost por in geometrija por so najpomembnejše lastnosti poroznih polimerov, od katerih je odvisna njihova uporabnost. Površina takšne mreže je v glavnem odvisna od velikosti in površine por. Dimenzije molekul in uvajanje funkcionalnih delov prilagodita strukturo por in funkcionalnost površine por. Zagotavljanje togosti v poroznem ogrodju je pomemben vidik pri oblikovanju za ohranitev stabilnosti z velikim območjem uporabe. Aromatski monomeri, povezani neposredno ali preko drugih skupin, kot so alkeni ali alkini, zagotavljajo togost in se zato večinoma uporabljajo med sintezo. Organska porozna omrežja imajo več prednosti, na primer, da jih je možno sintetizirati iz lahkih elementov, kot so ogljik, dušik, kisik in vodik [14].

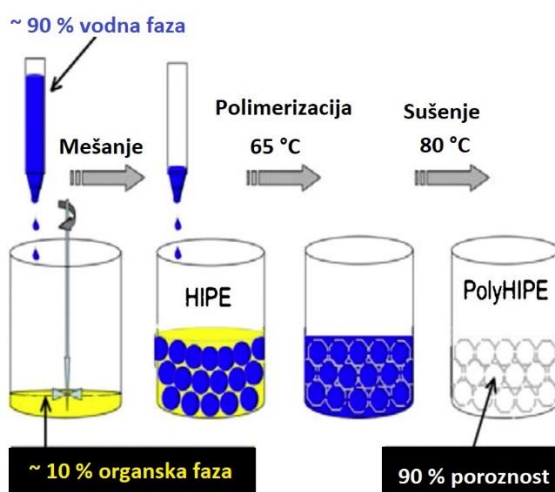
Lastnosti in funkcionalnost poroznih polimerov določa predvsem njihova struktura. Lastnosti posameznih sestavin poroznih ogrodij, tj. monomerov, veziv, usklajevalnih ligandov, funkcionalnih skupin in njihovih interakcij, se seštejejo, da dobimo celotne značilnosti teh ogrodij. Tako so bile za izgradnjo ciljnega ogrodja načrtovane kemične sinteze, da bi olajšali združevanje različnih komponent. Pri sintezi se upoštevajo tudi drugi reakcijski parametri, kot so koncentracija, temperatura in narava topil, od katerih je odvisna tudi struktura poroznih polimerov. Ugotovljeno je bilo, da lahko povišanje temperature vodi do povečanja površine za številne porozne polimere, medtem ko povečanje dolžine opornikov zmanjša površino in poveča volumen mikropor in

medsebojno penetracijo. Optične lastnosti je mogoče prilagoditi tudi s spreminjanjem razmerja monomerov. Lestvi podobna struktura z mesti ukrivljenosti povečuje topnost poroznih polimerov v različnih topilih. Topnost zagotavlja velik prosti volumen in prepustnost. Krajše ali razvejane alkilne verige zagotavljajo večjo mikroporoznost, medtem ko daljše verige zagotavljajo nižjo mikroporoznost [14].

## 2.4 PolyHIPE materiali

PolyHIPE so porozni polimeri, sintetizirani v emulzijah z visokim deležem notranje faze (HIPE). HIPE so zelo viskozne, pastozne emulzije, v katerih glavna, »notranja« faza predstavlja več kot 74 % prostornine in je razpršena znotraj neprekinjene, manjše »zunanje« faze. Na primer v majonezi je glavna faza rastlinsko olje, emulgirano v kisu, ki predstavlja manjšo fazo z uporabo jajčnega rumenjaka kot površinsko aktivne snovi. Vsebnost notranje faze nad 74 % je mogoče doseči z deformacijo monodisperznih kapljic ali s tvorbo polidisperzne porazdelitve velikosti kapljic [15].

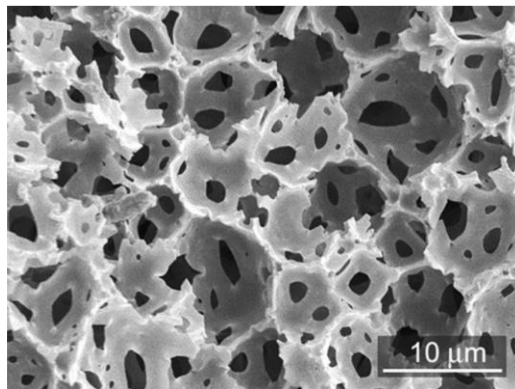
Če notranja faza, zunanja faza ali obe fazi HIPE vsebujeta monomere, potem je mogoče polimere sintetizirati znotraj HIPE. PolyHIPE, ki temelji na neprekinjeni polimerni fazi, ki obdaja dispergirane kapljice notranje faze, nastane, če so monomeri prisotni samo v zunanji fazi. Nastanek tipičnega HIPE in sinteza tipičnega polyHIPE materiala sta shematično prikazana na sliki 9 [15].



Slika 9: Shema nastanka HIPE in sinteza polyHIPE materiala [15]

Pogosto obstajajo pomembne razlike med strukturo prvotnega HIPE in strukturo nastalega polyHIPE. Med polimerizacijo lahko pride do združitve kapljic in/ali Ostwaldovega zorenja, še posebej, če se pri povišani temperaturi polimerizacije poveča difuzija. Razpoke, ki jih pogosto imenujemo luknje oz. pore, se pogosto razvijejo na najtanjših točkah zunanje fazne ovojnice, ki obdaja notranjo fazo. Razširjena tvorba takšnih por pretvori kapljice notranje faze HIPE v neprekinjeno medsebojno povezano fazo polyHIPE. Odstranitev notranje faze, ki je zdaj postala

neprekinjena, daje praznine namesto kapljic in tvori medsebojno povezano porozno strukturo z odprtimi celicami, kar je prikazano na sliki 10 [15].



*Slika 10: Tipična porozna polyHIPE struktura [15]*

Običajno polyHIPE materiale sintetiziramo s polimerizacijo s prostimi radikali (FRP), stabilizirano s površinsko aktivnimi snovmi. Obstajajo pa tudi druge metode polimerizacije: radikalska polimerizacija s prenosom atoma (ATRP), polimerizacija z odpiranjem obroča (ROMP) in druge vrste HIPE (npr. olje v vodi (O/W)). PolyHIPE sistemi vključujejo kopolimere, biološko razgradljive polimere, organsko-anorganske hibride, porozne anorganske snovi in nanokompozite. PolyHIPE so razvili tudi za kemično sintezo, kromatografijo, ionsko izmenjavo, tkivno inženirstvo in nadzorovano dostavo zdravil [15].

## **2.5 Lastnosti polyHIPE materialov**

PolyHIPE imajo izjemne lastnosti zaradi svoje edinstvene morfologije. PolyHIPE materiali so makro porozni polimeri s porami, velikosti od 5 do 100  $\mu\text{m}$  in z zelo nizkimi gostotami. Te pore, ki jih imenujemo tudi primarne pore, nastajajo med polimerizacijo na mestih, kjer je bila predhodno notranja faza. S poskusi staranja emulzije pri sobni temperaturi v prisotnosti redoks iniciatorja so ugotovili, da je velikost primarnih por v polimeru enaka kot velikost kapljic notranje faze, dodane pred polimerizacijo, zato je stabilnost emulzije še posebej pomembna za tvorbo polyHIPE materialov. Na velikost primarnih por ključno vplivata narava in koncentracija surfaktanta, pa tudi vnos energije med pripravo emulzije. Koncentracija surfaktanta ključno vpliva na celično strukturo polyHIPE materialov. Sekundarne ali povezovalne pore nastanejo zaradi tanjšanja medfaznega filma zaradi spremembe gostote, ki vodi do krčenja volumna med tankim monomernim filmom in nabrekli polimernim filmom [16-18].

Obstajajo raziskave, ki kažejo, da se sekundarne pore tvorijo zaradi sušenja in ekstrakcije notranje faze po polimerizaciji. Volumsko razmerje med notranjo in kontinuirno fazo ima tudi velik vpliv na povezovalno strukturo v polyHIPE materialih. V koncentriranih emulzijah so kapljice zelo tesno skupaj, kar vpliva na njihovo preureditev in strukturo končnega polimera. Poleg primarnih in sekundarnih por obstajajo tudi terciarne pore ali pore v stenah [19, 20].

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Materiali

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili celulozo proizvajalca Lenzing AG (Avstrija), in sicer gre za Tencel vlakna z oznako FCP 9/300. Uporabili smo tudi cerijev amonijev nitrat (CAN) proizvajalca Alfa Aesar, dušikovo kislino ( $\text{HNO}_3$ , 65 %) proizvajalca Carlo Erba, aluminijev oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 98%) proizvajalca Sigma Aldrich, metil metakrilat ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , MMA, 99 %) proizvajalca Acros Organics, etilen glikol dimetilakrilat ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , EGDMA) proizvajalca Aldrich Chemistry, poli (etilen glikol) – blok – poli (propilen glikol) – blok – poli (etilen glikol) (PEL121) proizvajalca Aldrich Chemistry, kalcijev klorid dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) proizvajalca Sigma Aldrich in fotoiniciator Irgacure 819.

#### 3.2 Priprava polyHIPE

S fotopolimerizacijo smo pripravili 10 %, 25 % in 50 % zamrežene polyHIPE s 6 % dodatkom surfaktanta PEL121 glede na monomera (MMA + EGDMA) in 1 % fotoiniciatorja glede na organsko oz. oljno fazo (MMA + EGDMA + PEL121). Ločeno smo pripravili vodno fazo, kjer smo 1,79 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  raztopili v 100 mL degazirane in deionizirane vode. Upoštevali smo, da morajo pripravljene polyHIPE vsebovati 25 % organske faze in 75 % vodne faze. Pred začetkom priprave polyHIPE emulzij smo s pomočjo izračunov določili količine posameznih reagentov, ki so prikazane v tabeli 1.

*Tabela 1: Količine reagentov za pripravo polyHIPE*

Ime vzorca	Zamreženost polyHIPE	MMA [g]	EGDMA [g]	PEL121 [g]	Fotoiniciator [g]	Vodna faza [g]
polyHIPE10	10 %	2	0,40	0,14	0,02	7,62
polyHIPE25	25 %	2	0,99	0,18	0,03	9,51
polyHIPE50	50 %	2	1,98	0,24	0,04	12,66

Najprej smo monomera MMA in EGDMA prefiltrirali skozi plast aluminijevega oksida, da smo iz njiju odstranili inhibitorje. Organsko oz. oljno fazo smo pripravili tako, da smo ustrezne količine MMA, EGDMA, PEL121 in fotoiniciator dali v 250 mL reaktor s tremi vratovi, ki smo ga opremili z »overhead« mešalom.

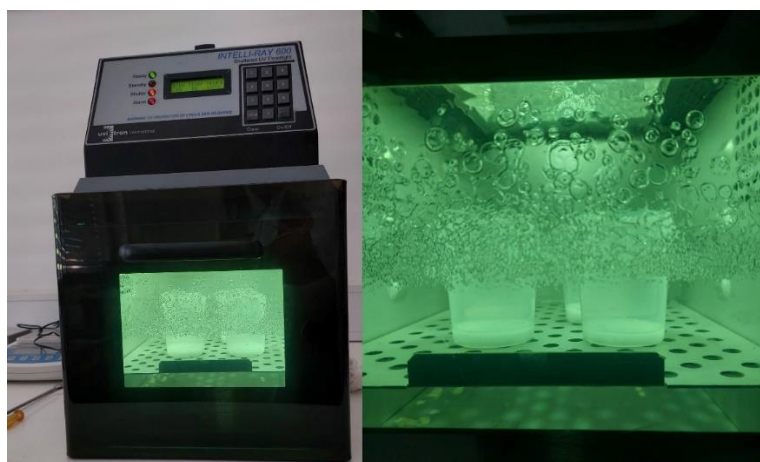
Ustrezno količino vodne faze smo po kapljicah s pomočjo dozirnika dodali oljni fazi ob stalnem mešanju pri 500 obratih na minuto (obr/min). Po končanem dodajanju vodne faze smo z mešanjem nadaljevali nadaljnjih 180 minut, da smo dobili homogeno emulzijo, kar je prikazano na sliki 11.



*Slika 11: Priprava polyHIPE emulzije*

Med pripravo emulzij smo ugotovili, da je hitrost mešanja 500 obr/min preveč intenzivna in nam polyHIPE ni nastajal, zato smo pri pripravi 50 % zamreženega polyHIPE zmanjšali hitrost mešanja na 350 obr/min, namesto 180 minut smo z mešanjem nadaljevali le 60 minut.

Pripravljeno emulzijo smo nato prenesli v plastične lončke in jih postavili v fotopolimerizacijsko komoro (Uvitron Intelli-Ray 600), da je prišlo do zamreženja. Emulzijo smo za 3 minute izpostavili UV svetlobi, s pomočjo katere smo aktivirali fotoiniciator. PolyHIPE v fotopolimerizacijski komori so prikazani na sliki 12.



*Slika 12: PolyHIPE v fotopolimerizacijski komori*

Nastale polyHIPE smo nato spirali s pomočjo Soxhlet aparata z vodo in etanolom ter jih posušili v sušilniku pri temperaturi 50 °C, dokler nismo dosegli konstantne mase.

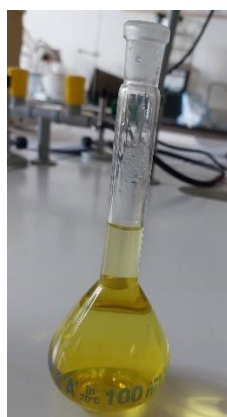
10 %, 25 % in 50 % zamreženi polyHIPE so prikazani na sliki 13.



Slika 13: Zamreženi polyHIPE

### 3.3 Priprava funkcionalizirane celuloze

Najprej smo pripravili raztopino CAN in  $\text{HNO}_3$ . V 100 mL bučki smo raztopili 1,102 g CAN in 1,949 g  $\text{HNO}_3$ , kar je prikazano na sliki 14.



Slika 14: Raztopina CAN in  $\text{HNO}_3$

Nato smo zatehtali 4 g suhe mase celuloze v dve 250 mL bučki. Dodali smo 100 mL vode, pri tem pa smo odšteli vodo, ki jo je vsebovala celuloza (8,916 %). Bučki smo segrevali in mešali z uporabo magnetnega mešala pri temperaturi 50 °C, kar je prikazano na sliki 15.



Slika 15: Raztopina celuloze v vodi



V bučki smo dodali raztopino CAN in HNO<sub>3</sub> ter mešali 15 minut. Po 15 minutah smo dodali 30 % monomera MMA (1,2 g) v eno bučko in 50 % (2 g) monomera MMA v drugo bučko (utežni delež MMA glede na suho maso celuloze). Po dodatku monomera v bučko smo raztopino mešali 3 ure pri temperaturi 50 °C, kar je prikazano na sliki 16.



Slika 16: Priprava grafitirane celuloze

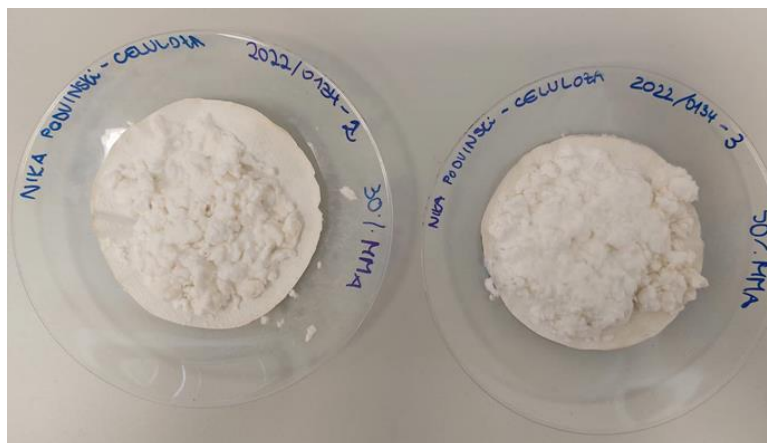
Po triurnem mešanju smo celulozo sprali s postopkom nučiranja, in sicer petkrat z vročo vodo in petkrat z acetonom, kar je prikazano na sliki 17.



Slika 17: Nučiranje celuloze

Po nučiranju smo celulozo posušili do konstantne mase na 105 °C. Celuloza s 30 % deležem MMA je imela maso 4,44 g, celuloza s 50 % deležem MMA je imela maso 5,31 g. Na sliki 18 sta prikazana vzorca grafitirane celuloze po sušenju.





Slika 18: Graftirana celuloza po sušenju

### 3.3.1 Izračun deleža graftiranja

Delež graftiranja smo izračunali iz podatkov o masah celuloze pred in po dodatku monomera. Pri izračunu smo upoštevali tudi delež vode oz. vlage, ki jo je vsebovala celuloza. Delež vode v celulozi smo izmerili z analizatorjem vlage Mettler Toledo HX 204. Pred graftiranjem smo izmerili vlago 8,916 %, po graftiranju in sušenju smo izmerili vlago 5,864 % pri celulozi s 30 % MMA in 5,645 % pri celulozi s 50 % MMA.

Delež graftiranja smo izračunali po enačbi (1) [21]:

$$DOG (\%) = \frac{m_k - m_z}{m_z} \cdot 100 \quad (1),$$

pri čemer je:

- $DOG$  - delež graftiranja (%),
- $m_k$  - končna masa posušene celuloze po graftiranju (g),
- $m_z$  - začetna masa posušene celuloze pred graftiranjem (g).

### 3.4 Priprava polyHIPE kompozitov

PolyHIPE kompozite smo poskušali pripraviti tako, da smo v organsko fazo 25 % zamreženega polyHIPE dodali 1 % celuloze in nato ob mešanju po kapljicah dodajali vodno fazo. Emulzija je nastala, vendar je razpadla ob zamreževanju z UV svetlobo. Postopek smo ponovili še z dodatkom 1 %, 5 % in 10 % graftirane celuloze s 30 % MMA v organsko fazo 25 % zamreženega polyHIPE. V vseh primerih je nastala emulzija, vendar polimerizacija v UV komori ni bila uspešna, saj je emulzija tekom polimerizacije razpadla oz. so nastali vzorci zelo krhkega materiala. Nastali vzorci so prikazani na sliki 19.



Slika 19: PolyHIPE z različnimi deleži celuloze

Poskusili smo še z dodajanjem celuloze tako, da smo jo raztopili v vodni fazi in to raztopino po kapljicah dodajali organski fazi. V tem primeru je bila emulzija preveč tekoča, emulzija je nastala, a je bila polimerizacija neuspešna.

V tabeli 2 so prikazani vzorci za karakterizacijo in opis njihove sestave.

Tabela 2: Oznake vzorcev za karakterizacijo in njihova sestava

Oznaka vzorca v diplomskem delu	Oznaka vzorca v laboratoriju	Opis sestave vzorca
01	822_2022_0134_1	25 % zamrežen polyHIPE brez celuloze
02	822_2022_0134_2	graftirana celuloza s 30 % MMA
03	822_2022_0134_3	graftirana celuloza s 50 % MMA
04	822_2022_0134_4	25 % zamrežen polyHIPE z 1 % celuloze
05	822_2022_0134_5	25 % zamrežen polyHIPE z 1 % graftirane celuloze (30 % MMA)
06	822_2022_0134_6	25 % zamrežen polyHIPE z 1 % graftirane celuloze (30 % MMA)
07	822_2022_0134_7	25 % zamrežen polyHIPE s 5 % graftirane celuloze (30 % MMA)
08	822_2022_0134_8	25 % zamrežen polyHIPE z 10 % graftirane celuloze (30 % MMA)
09	822_2022_0134_9	10 % zamrežen polyHIPE brez celuloze
10	822_2022_0134_10	50 % zamrežen polyHIPE brez celuloze

## 3.5 Karakterizacija

### 3.5.1 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, standardizirana z ISO 11358, pri kateri se masa polimera meri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu v kontrolirani atmosferi. Čistilni plin, ki teče skozi tehniko, ustvarja atmosfero, ki je lahko inertna (dušik, argon ali helij), oksidativna (zrak ali kisik) ali redukcijska (8 - 10 % vodika v dušiku) [22, 23].

Polimeri na splošno kažejo izgubo mase, čeprav je možno opaziti povečanje mase pred razgradnjo pri počasnem segrevanju v oksidacijski atmosferi. Izgubo mase lahko

kategoriziramo kot hlapne komponente, kot so absorbirana vlaga, ostanki topila ali dodatki z nizko molekulsko maso oz. oligomeri, ki običajno izhlapevajo med sobno temperaturo in 300 °C; reakcijski produkti, kot sta voda in formaldehid pri utrjevanju fenolnih inaminskih smol, ki na splošno nastanejo med 100 °C in 250 °C ter nastajanje hlapnih produktov razgradnje, ki so posledica cepitev verig, ki na splošno zahtevajo temperature nad 200 °C, vendar ne več kot 800 °C. Vse te procese izgube mase lahko karakteriziramo s TGA, da pridobimo informacije o sestavi in termični stabilnosti [22].

Meritve smo izvajali na termogravimetričnem analizatorju Perkin Elmer, TGA 4000. TGA meritev smo izvedli za 10 %, 25 % in 50 % zamrežene polyHIPE vzorce, ki smo jih najprej segrevali eno minuto pri 40 °C in jih nato segrevali od 40 °C do 550 °C, in sicer za 10 K/min. Vzorce smo na koncu še 10 minut segrevali pri temperaturi 550 °C.

### 3.5.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je termična kvantitativna tehnika, s katero določimo količino toplote, ki se porabi (endotermna sprememba) ali sprosti (eksotermna sprememba) med fizikalno ali kemijsko spremembo vzorca. DSC se uporablja za analizo toplotnih prehodov skupaj z njihovo entropijo in entalpijo. Analizator DSC meri spremembo energije, ki nastane, ko se vzorec segreva ali ohlaja, skupaj s temperaturo, pri kateri se ta sprememba pojavi. Ena večjih prednosti DSC je to, da je priprava vzorcev zelo enostavna, tako da je meritve mogoče opraviti hitro in enostavno. [24, 25].

DSC naprave so zasnovane po dveh osnovnih merilnih principih: DSC z merjenjem razlike toplotnega toka in DSC s kompenzacijo električne moči. Spremembe toplotne kapacitete polimernega materiala in posledično toplotnega toka omogočajo preučevanje različnih toplotnih prehodov, kot so temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) pri amorfnih polimerih, temperatura tališča ( $T_m$ ), talilna entalpija ( $\Delta H_m$ ), temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) in entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) za delno kristalinične polimere ter temperatura degradacije oz. razpada ( $T_d$ ) in entalpija degradacije oz. razpada ( $\Delta H_d$ ). Poleg tega pa DSC omogoča še določanje specifične toplotne kapacitete ( $c_p$ ), morfoloških značilnosti, entalpijo polimerizacije in zamreževanja ( $\Delta H_r$ ), sušenja polimernega materiala ter odpornosti polimernih materialov za termično oksidacijsko razgradnjo [17, 23].

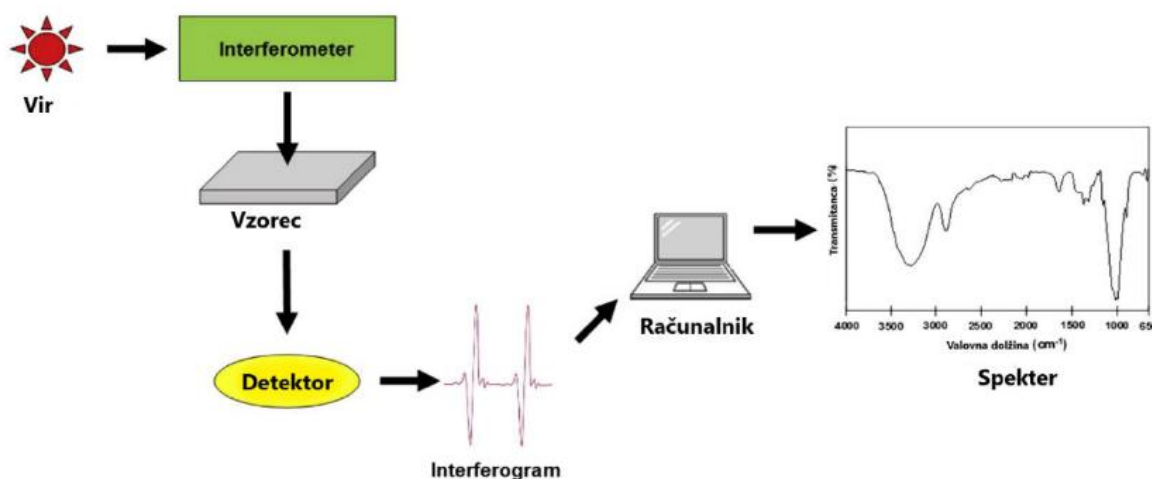
Meritve smo izvajali na diferenčnem dinamičnem kalorimetru Mettler Toledo, DSC 2. DSC meritev smo izvedli za 10 %, 25 % in 50 % zamrežene polyHIPE vzorce, za celulozo ter za grafitirano celulozo s 30 % in 50 % monomera MMA. Vzorce smo samo segrevali od 25 °C do 180 °C.

### 3.5.3 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Med različnimi metodami karakterizacije je infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) ena izmed glavnih metod za določanje funkcionalnih skupin in

kemijskih vezi v spojinah. Razumevanje položajev infrardečih absorpcijskih pasov v spektru kot valovnih dolžin lahko uporabimo za identifikacijo različnih kemijskih komponent [26].

Instrument, ki ga uporabljamo za določanje absorpcijskega spektra spojine, imenujemo spektrofotometer. S FTIR spektrofotometrom lahko infrardeči spekter posnamemo veliko hitreje v primerjavi s tradicionalnim spektrofotometrom. Na sliki 20 je prikazana shema glavnih komponent preprostega FTIR spektrofotometra [26].



Slika 20: Glavne komponente preprostega FTIR spektrofotometra [26]

Instrument proizvaja žarek infrardečega sevanja, ki ga oddaja vir žarečega črnega telesa. Žarek nato preide v interferometer, kjer poteka spektralno kodiranje. Rekombinacija žarkov z različnimi dolžinami poti v interferometru ustvarja konstruktivno in destruktivno interferenco, imenovano interferogram. Žarek nato vstopi v prostor, kjer se nahaja vzorec, ki absorbira specifične frekvence energije. Na koncu želene spekter pridobimo tako, da programska oprema samodejno odšteje spekter ozadja [26].

Nastali spekter predstavlja prstni odtis vzorca. Tako kot prstni odtis tudi nobena edinstvena molekularna struktura ne proizvaja enakega infrardečega spektra. Zaradi tega je infrardeča spektroskopija uporabna za več vrst analiz. S pomočjo FT-IR analize lahko torej [26]:

- prepoznamo neznane materiale,
- določimo kakovost in konsistenco vzorca in
- določimo količino sestavin v vzorcu.

Meritve smo izvajali na FTIR spektrometru Perkin Elmer, Spectrum 65. Najprej smo posneli spektre za vzorce celuloze in grafitirane celuloze, nato pa še za 10 %, 25 % in 50 % zamrežene polyHIPE ter za polyHIPE z različnim dodatkom grafitirane celuloze.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Delež grafitiranja

Po enačbi (1) smo izračunali delež grafitiranja, kar je prikazano v tabeli 3.

*Tabela 3: Delež grafitiranja*

Delež MMA [%]	Začetna masa celuloze [g]	Končna masa celuloze [g]	Delež grafitiranja [%]
30	3,64	4,18	14,74
50	3,64	5,01	37,55

Iz tabele je razvidno, da je bilo grafitiranje monomera MMA na celulozo uspešno, saj je končna masa celuloze višja od začetne mase. Delež grafitiranja pri celulozi, grafitirani s 30 % dodatkom MMA, je znašal 14,74 %, pri celulozi, grafitirani s 50 % dodatkom MMA, pa je bil delež grafitiranja za več kot dvakrat višji, in sicer 37,55 %.

### 4.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Temperature najhitrejših razpadov ( $T_d$ ) in deleži posameznih stopenj razpada ( $\Delta Y$ ) za vzorce z različnim deležem zamreženja, ki smo jih izmerili s termogravimetričnim analizatorjem, so podani v tabeli 4 ter prikazani v prilogi 1. Kot je razvidno iz tabele 4 in grafov vsi vzorci razpadejo pri temperaturah nad 300 °C, in sicer je razpad odvisen od stopnje zamreženja, najnižjo temperaturo razpada ima 10 % zamrežen vzorec (306,3 °C), sledita 25 % zamrežen vzorec in 50 % zamrežen vzorec s temperaturama razpada pri 333,9 oz. 336,8 °C. Opazno je tudi precejšnje zmanjšanje mase pri najbolj zamreženem vzorcu, kar pripisujemo večji specifični površini in večji absorpciji topila.

*Tabela 4: Rezultati TGA analize*

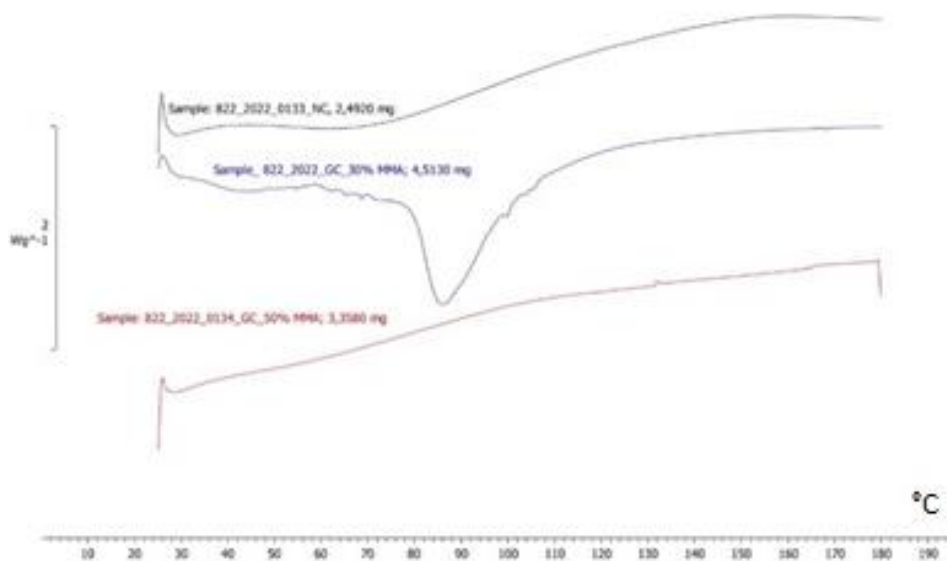
Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]
01	333,9	22,3	355,3	75,8
09	306,3	96,3	/	/
10*	336,8	80,7	/	/

\*zmanjšanje mase do 200°C je 13,4 %

### 4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Rezultati DSC analize za polyHIPE z različnim deležem zamreženja so prikazani v prilogi 2.

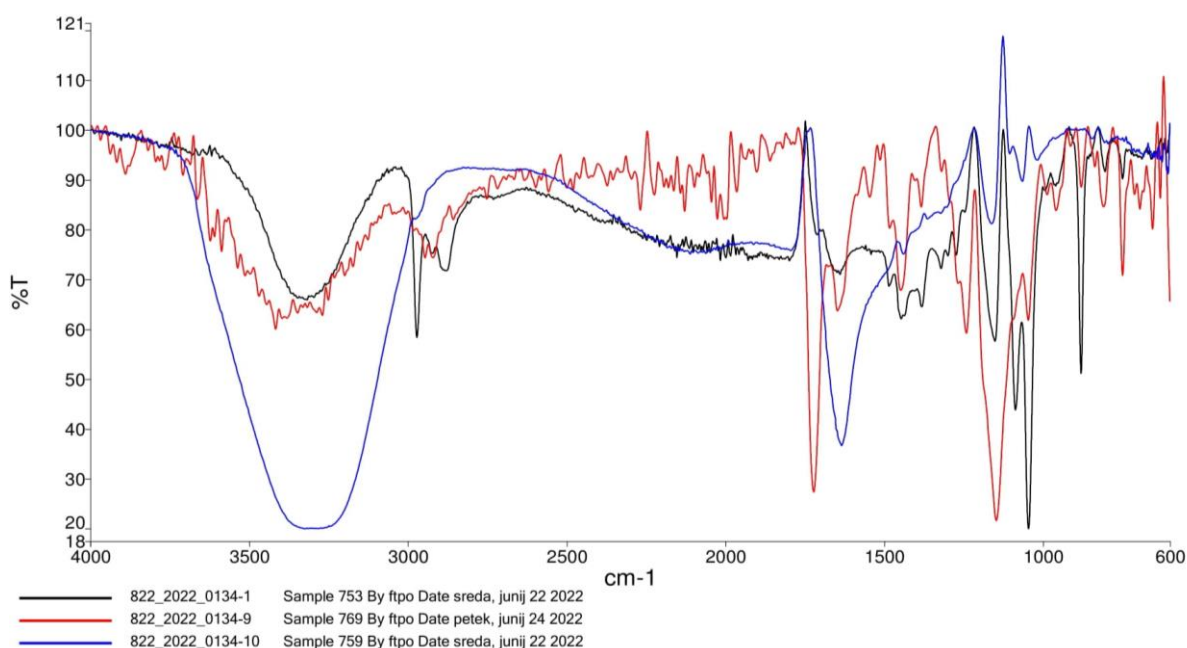
Rezultati prvega segrevanja DSC analize za celulozo in grafitirano celulozo so prikazani na sliki 21. Celuloza ima rahel endotermni signal pri temperaturi pod 100 °C, ki je najverjetneje posledica prisotnega topila (vode), podobno velja za vzorec s 30 % dodatkom MMA. Ostali izraziti temperaturni efekti v merjenem temperaturnem območju niso prisotni.



Slika 21: Rezultat DSC analize za celulozo in graftirano celulozo

#### 4.4 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Posamezni spektri različnih vzorcev so prikazani v prilogi 3. Na sliki 22 je prikazana primerjava FTIR spektrov polyHIPE materialov z različnim deležem zamreženja.

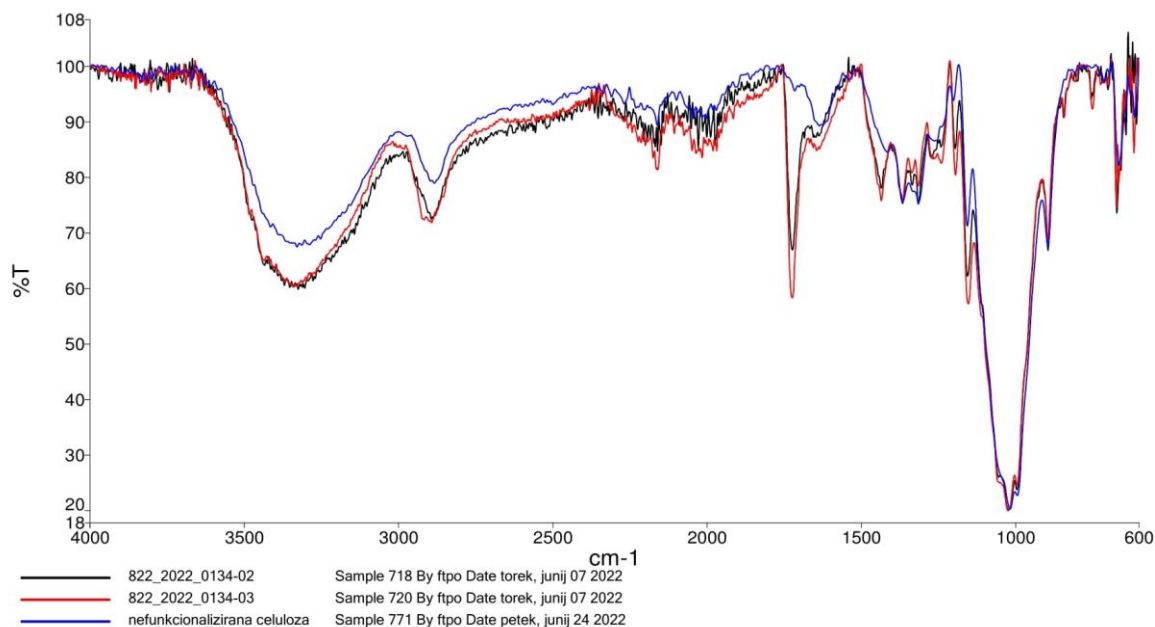


Slika 22: Primerjava FTIR spektrov polyHIPE materialov

Na FTIR spektru različno zamreženih polyHIPE materialov lahko opazimo širok signal pri valovni dolžini med  $3500\text{ cm}^{-1}$  in  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ki je značilen za hidroksilno (-OH) skupino. Izrazit signal lahko opazimo tudi pri valovni dolžini okoli  $1722\text{ cm}^{-1}$ , ki se je pojavil zaradi prisotne -C=O skupine. Ta skupina je prisotna tako v MMA kot tudi v EGDMA. Pri valovni dolžini med in  $1050\text{ cm}^{-1}$  in  $1000\text{ cm}^{-1}$  opazimo signal, ki kaže na

prisotnost C-O-C vezi. Signal pri  $1650\text{ cm}^{-1}$  nakazuje na nezreagirane dvojne vezi, ki so lahko posledica prisotnega nezreagiranega monomera ali nezreagirane ene od dvojnih vezi zamreževala.

Na sliki 23 je prikazana primerjava FTIR spektrov celuloze in celuloze, grafitirane z MMA.



*Slika 23: Primerjava FTIR spektrov celuloze in grafitirane celuloze*

Pri celulozi je prisoten značilni širok IR signal za hidroksilno (-OH) funkcionalno skupino v območju med  $3500\text{ cm}^{-1}$  in  $3000\text{ cm}^{-1}$  ter IR absorpcijski trak pri valovni dolžini  $1020\text{ cm}^{-1}$ , ki je značilen za nihanje glikozidnih vezi (C-O-C), ki povezujejo med seboj glukozne enote v molekuli celuloze. Sledi nekoliko ožji signal pri  $2890\text{ cm}^{-1}$ , ki je povezan z absorpcijo alifatskih -CH skupin v strukturi celuloze. Ob dodatku monomera MMA k celulozi, lahko na spektru, v primerjavi s celulozo, opazimo intenzivnejši signal pri  $1720\text{ cm}^{-1}$ , ki se je pojavil zaradi prisotnosti razteznih vibracij karbonilne skupine v MMA in je nekoliko izrazitejši pri vzorcu 3, ki vsebuje 50 % MMA. Pri funkcionalizirani celulozi lahko opazimo izrazitejši vrh pri absorpcijskem traku, značilnem za -OH funkcionalno skupino, ki je prav tako prisotna v MMA.

Trije zaporedni absorpcijski trakovi v območju med  $1380\text{ cm}^{-1}$  in  $1300\text{ cm}^{-1}$  so povezani z nihanjem -CH<sub>2</sub> in -CH skupin. Pomemben je tudi absorpcijski trak pri valovni dolžini okoli  $895\text{ cm}^{-1}$ , ki je povezan z absorpcijo -CH<sub>2</sub> in -CH skupin in predstavlja amorfni delež v strukturi. Poleg tega pa ima celuloza še nekoliko intenzivnejše absorpcijske trakove pri valovni dolžini okoli  $670\text{ cm}^{-1}$ , ki so značilni za nihanja -CH<sub>2</sub> in -CH skupin ter -OH skupin v strukturi [27].



## 5 SKLEP

Med pripravo diplomskega dela smo s fotopolimerizacijo pripravili 10 %, 25 % in 50 % zamrežene polyHIPE vzorce. Pripravili smo vzorce z modificiranimi celuloznimi vlakni, ki smo jih modificirali z različno količino monomera MMA (30 % in 50 %). Graftirani celulozi smo izračunali delež graftiranja, in sicer je bil delež graftiranja 14,74 % pri dodatku 30 % MMA in 37,55 % pri dodatku 50 % MMA. Pripravili smo tudi polyHIPE kompozite, kjer smo v organsko fazo 25 % zamreženega polyHIPE vzorca dodali različne deleže celuloze in graftirane celuloze. Ob dodatku 1 % graftirane celuloze je emulzija nastala, vendar je kompozit razpadel ob polimerizaciji v UV komori. Nato smo poskusili še z dodatkom 1 %, 5 % in 10 % graftirane celuloze (30 % MMA). Emulzija je nastala, vendar je polyHIPE kompozit večinsko razpadel. Celulozo smo tudi poskusili umešati v vodno fazo in jo po kapljicah dodajati organski fazi, vendar je bila emulzija preveč tekoča in polyHIPE kompozit ni nastal.

Za sintetizirane polyHIPE materiale smo opravili TGA, DSC in FTIR analizo. Pri FTIR analizi smo opazili značilen absorpcijski trak za prisotno -OH. Zasledili smo tudi signale, ki nakazujejo na prisotnost karbonilne skupine, ki je prisotna tako v MMA kot v EGDMA, in glikozidnih vezi.

Prav tako smo z DSC in FTIR analizo okarakterizirali celulozo in graftirano celulozo. Pri spektru graftirane celuloze so prisotni vsi značilni signali, ob dodatku monomera k celulozi se je na spektru pojavil signal, značilen za raztezanje karbonilne skupine v MMA (okoli  $1720\text{ cm}^{-1}$ ). Ta signal je bil nekoliko izrazitejši pri vzorcu 3, ki je bil pripravljen s 50 % dodatkom MMA. Ob dodatku monomera smo pri graftirani celulozi opazili izrazit širok signal, značilen za -OH funkcionalno skupino.



**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] A. Bhattacharya, J. Rawlins, P. Ray, *Polymer grafting and crosslinking*, 2009.
- [2] D. Roy, M. Semsarilar, J.T. Guthrie, S. Perrier, *Cellulose modification by polymer grafting: A review*, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2046–2064.
- [3] S. Huš, P. Krajnc, *PolyHIPEs from Methyl methacrylate: Hierarchically structured microcellular polymers with exceptional mechanical properties*, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 4420–4424.
- [4] V. Musil, I. Švab, *Polimerni materiali iz obnovljivih surovin in tehnologije - Zbrano gradivo*, Slovenj Gradec, 2010.
- [5] C. Fritz, B. Jeuck, C. Salas, R. Gonzalez, H. Jameel, O.J. Rojas, *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, 2016.
- [6] J.W. Gooch, *Graft Copolymer*, *Encycl. Dict. Polym.* (2011).
- [7] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, P. Driva, M. Chatzichristidi, G. Sakellariou, D. Lohse, *Graft Copolymers*, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* (2010).
- [8] M. Huskić, *Polimerno inženirstvo: zapiski predavanj*, (2021) 1–39.
- [9] S. Kalia, M.W. Sabaa, *Polysaccharide based graft copolymers*, 2013.
- [10] John Wiley & Sons., *Composite Materials*, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 9 (2005).
- [11] T.G. Kannan, *Green composites*, 2008.
- [12] A. Eisentraut, A. Brown, *The Essential Chemical Industry - Composites*, (2013). <https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/composites.html>.
- [13] P.S. Liu, G.. Chen, *Porous Materials: Processing and Applications*, Elsevier Inc., 2014.
- [14] S. Qiu, T. Ben, *Porous Polymers: Design, Synthesis and Applications*, 2015.
- [15] M.S. Silverstein, *PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers*, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 199–234.
- [16] S. Kovačič, D. Štefanec, P. Krajnc, *Highly porous open-cellular monoliths from 2-hydroxyethyl methacrylate based high internal phase emulsions (HIPEs): Preparation and void size tuning*, *Macromolecules*. 40 (2007) 8056–8060.
- [17] J.M. Williams, D.A. Wroblewski, *Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene*, *Langmuir*. 4 (1988) 656–662.
- [18] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, L. Albiston, D.P. Gregory, *Study of the formation of the open-cellular morphology of poly(styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM*, *Colloid Polym. Sci.* 274 (1996) 592–595.

- 
- [19] A. Menner, A. Bismarck, New evidence for the mechanism of the pore formation in polymerising high internal phase emulsions or why polyHIPEs have an interconnected pore network structure, *Macromol. Symp.* 242 (2006) 19–24.
- [20] P. Hainey, I.M. Huxham, B. Rowatt, D.C. Sherrington, L. Tetley, Synthesis and Ultrastructural Studies, of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers, *Macromolecules.* 24 (1991) 117–121.
- [21] R. Espiritu, M. Mamlouk, K. Scott, Study on the effect of the degree of grafting on the performance of polyethylene-based anion exchange membrane for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 1120–1133.
- [22] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA), *Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl.* (2008) 241–317.
- [23] W. Grellmann, S. Seidler, *Polymer Testing*, 2013.
- [24] M.A. Usmani, U. Gazal, L. Fibre, B. Composite, *Differential Scanning Calorimetry*, (2017).
- [25] G. Paul, *A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry*, *Princ. Appl. Therm. Anal.* (2008) 1–263.
- [26] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, Elsevier B.V., 2017.
- [27] V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova, Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials, *Am. J. Anal. Chem.* 09 (2018) 303–310.

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Molekula celuloze [5] .....	3
Slika 2: Pomembni viri celuloze v naravi: bukev (a), bambus (b), bombaž (c), sisal (d), tunicin (e) in <i>Gluconacetobacter xylinum</i> (f) [5] .....	4
Slika 3: Shematska struktura celuloznega grafit kopolimera [2] .....	5
Slika 4: »Graftiranje na« [2] .....	6
Slika 5: »Graftiranje od« [2] .....	6
Slika 6: »Graftiranje skozi« [2] .....	7
Slika 7: Splošna shema kompozita [12] .....	8
Slika 8: Struktura poroznega materiala [13] .....	10
Slika 9: Shema nastanka HIPE in sinteza polyHIPE materiala [15] .....	11
Slika 10: Tipična porozna polyHIPE struktura [15] .....	12
Slika 11: Priprava polyHIPE emulzije .....	14
Slika 12: PolyHIPE v fotopolimerizacijski komori .....	14
Slika 13: Zamreženi polyHIPE .....	15
Slika 14: Raztopina CAN in HNO <sub>3</sub> .....	15
Slika 15: Raztopina celuloze v vodi .....	15
Slika 16: Priprava grafitirane celuloze .....	16
Slika 17: Nučiranje celuloze .....	16
Slika 18: Graftirana celuloza po sušenju .....	17
Slika 19: PolyHIPE z različnimi deleži celuloze .....	18
Slika 20: Glavne komponente preprostega FTIR spektrofotometra [26] .....	20
Slika 21: Rezultat DSC analize za celulozo in grafitirano celulozo .....	22
Slika 22: Primerjava FTIR spektrov polyHIPE materialov .....	22
Slika 23: Primerjava FTIR spektrov celuloze in grafitirane celuloze .....	23
Slika 25: Rezultat TGA analize 10 % zamreženega polyHIPE .....	31
Slika 26: Rezultat TGA analize 25 % zamreženega polyHIPE .....	32
Slika 27: Rezultat TGA analize 50 % zamreženega polyHIPE .....	33
Slika 30: Rezultat DSC analize 50 % zamreženega polyHIPE <b>Napaka! Zaznamek ni definiran.</b>	
Slika 31: Rezultat DSC analize nefunkcionalizirane celuloze .....	34
Slika 32: Rezultat DSC analize funkcionalizirane celuloze (30 % MMA) .....	35
Slika 33: Rezultat DSC analize funkcionalizirane celuloze (50 % MMA) .....	35
Slika 34: FTIR spekter 10 % zamreženega polyHIPE .....	36
Slika 35: FTIR spekter 25 % zamreženega polyHIPE .....	36
Slika 36: FTIR spekter 50 % zamreženega polyHIPE .....	37
Slika 37: FTIR spekter nefunkcionalizirane celuloze .....	37
Slika 38: FTIR spekter funkcionalizirane celuloze (30 %) .....	38
Slika 39: FTIR spekter funkcionalizirane celuloze (50 %) .....	38
Slika 40: FTIR spekter polyHIPE z 1 % funkcionalizirane celuloze .....	39
Slika 41: FTIR spekter polyHIPE s 5 % funkcionalizirane celuloze .....	39
Slika 42: FTIR spekter polyHIPE z 10 % funkcionalizirane celuloze .....	40

---

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Količine reagentov za pripravo polyHIPE .....	13
Tabela 2: Oznake vzorcev za karakterizacijo in njihova sestava .....	18
Tabela 3: Delež graftiranja.....	21
Tabela 4: Rezultati TGA analize .....	21

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

$\beta$  - beta

$E_s$  - specifični modul

$E$  - Youngov modul

$\rho$  - gostota

$\sigma_s$  - specifična trdnost

$\sigma_{ult}$  - končna trdnost

$T_g$  - temperatura steklastega prehoda

$T_m$  - temperatura tališča

$\Delta H_m$  - talilna entalpija

$T_c$  - temperatura kristalizacije

$\Delta H_c$  - entalpija kristalizacije

$T_d$  - temperatura degradacije oz. razpada

$\Delta H_d$  - entalpija degradacije oz. razpada

$C_p$  - specifična toplotna kapaciteta

$\Delta H_r$  - entalpija polimerizacije in zamreževanja

$m_k$  - končna masa celuloze (po graftiranju)

$m_z$  - začetna masa celuloze (pred graftiranjem)

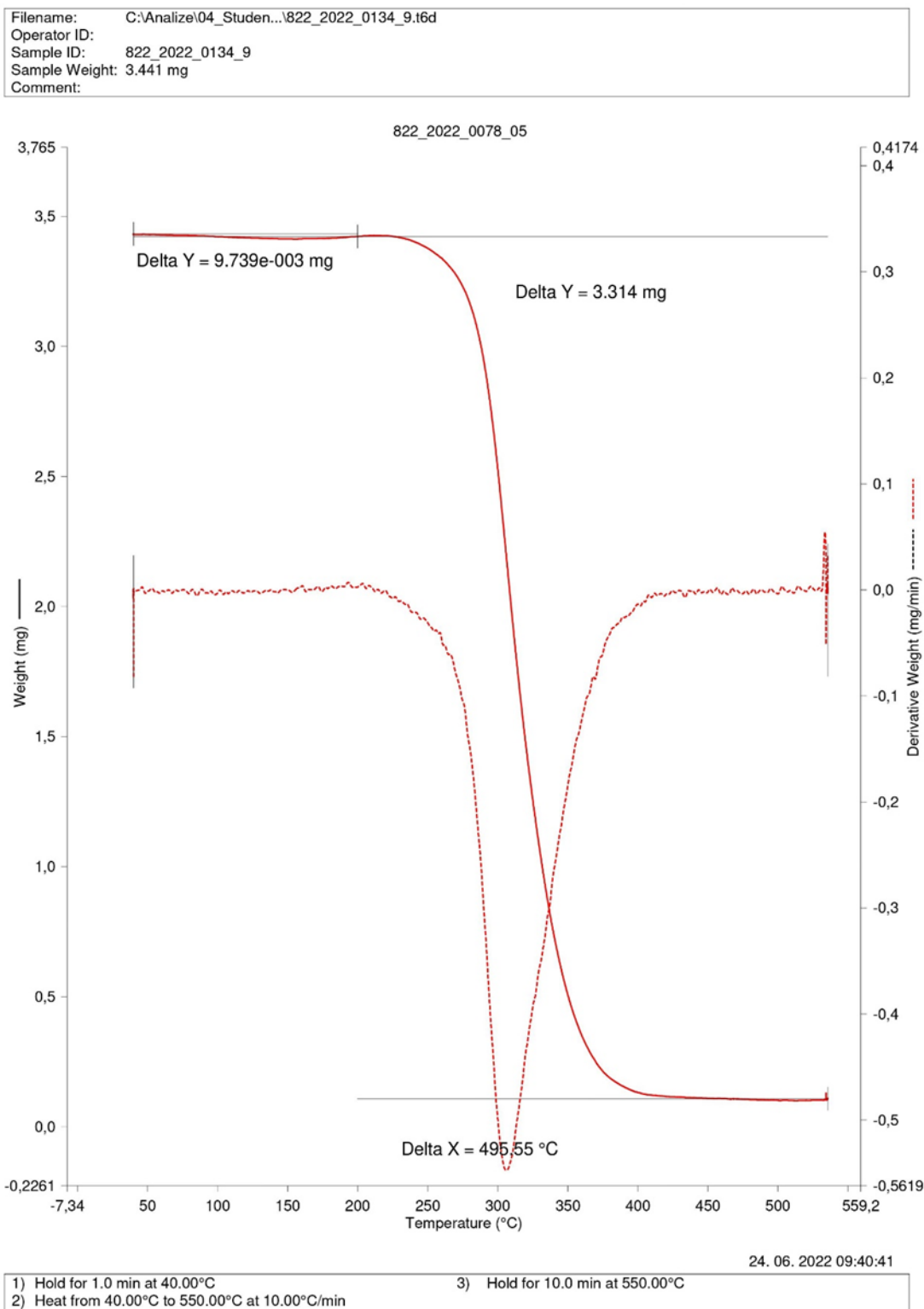
$\Delta Y$  - delež vzorca, ki razpade v določenem temperaturnem intervalu

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

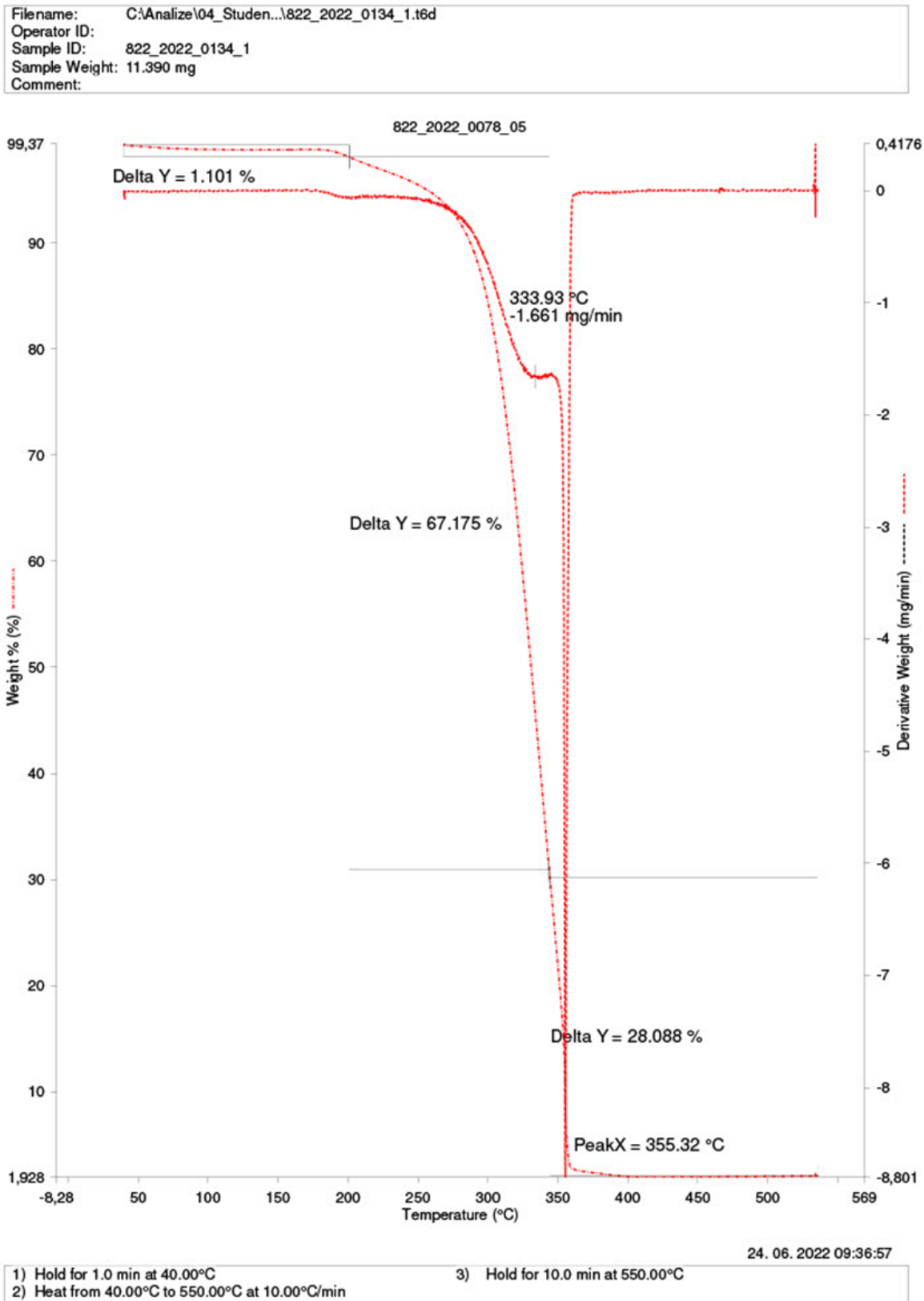
HIPE - emulzija z visokim deležem notranje faze (ang. high internal phase emulsion)  
TGA - termogravimetrična analiza (ang. thermogravimetric analysis)  
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija (ang. differential scanning calorimetry)  
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (ang. Fourier-transform infrared spectroscopy)  
DP - stopnja polimerizacije  
AGU - anhidroglukozna enota (ang. anhydroglucose unit)  
SEC - velikostna izključitvena kromatografija (ang. size-exclusion chromatography)  
CAN - cerijev amonijev nitrat  
AIBN - azobisisobutironitril  
PEEK - polieter eter keton  
PEI - polieter imid  
PAF - porozni aromatski okvirji (ang. porous aromatic frameworks)  
FRP - polimerizacija s prostimi radikali (ang. free radical polymerization)  
ATRP - radikalska polimerizacija s prenosom atoma (ang. atom transfer radical polymerization)  
ROMP - polimerizacija z odpiranjem obroča (ang. ring opening metathesis polymerization)  
O/W - olje v vodi (ang. oil in water)  
MMA - metil metakrilat  
EGDMA - etilen glikol dimetilakrilat  
PEL121 - poli (etilen glikol) – blok – poli (propilen glikol) – blok – poli (etilen glikol)  
ISO - mednarodna organizacija za standardizacijo (ang. International Organization for Standardization)  
DOG - delež graftiranja (ang. degree of grafting)

## PRILOGE

## Priloga 1: Rezultati TGA analize



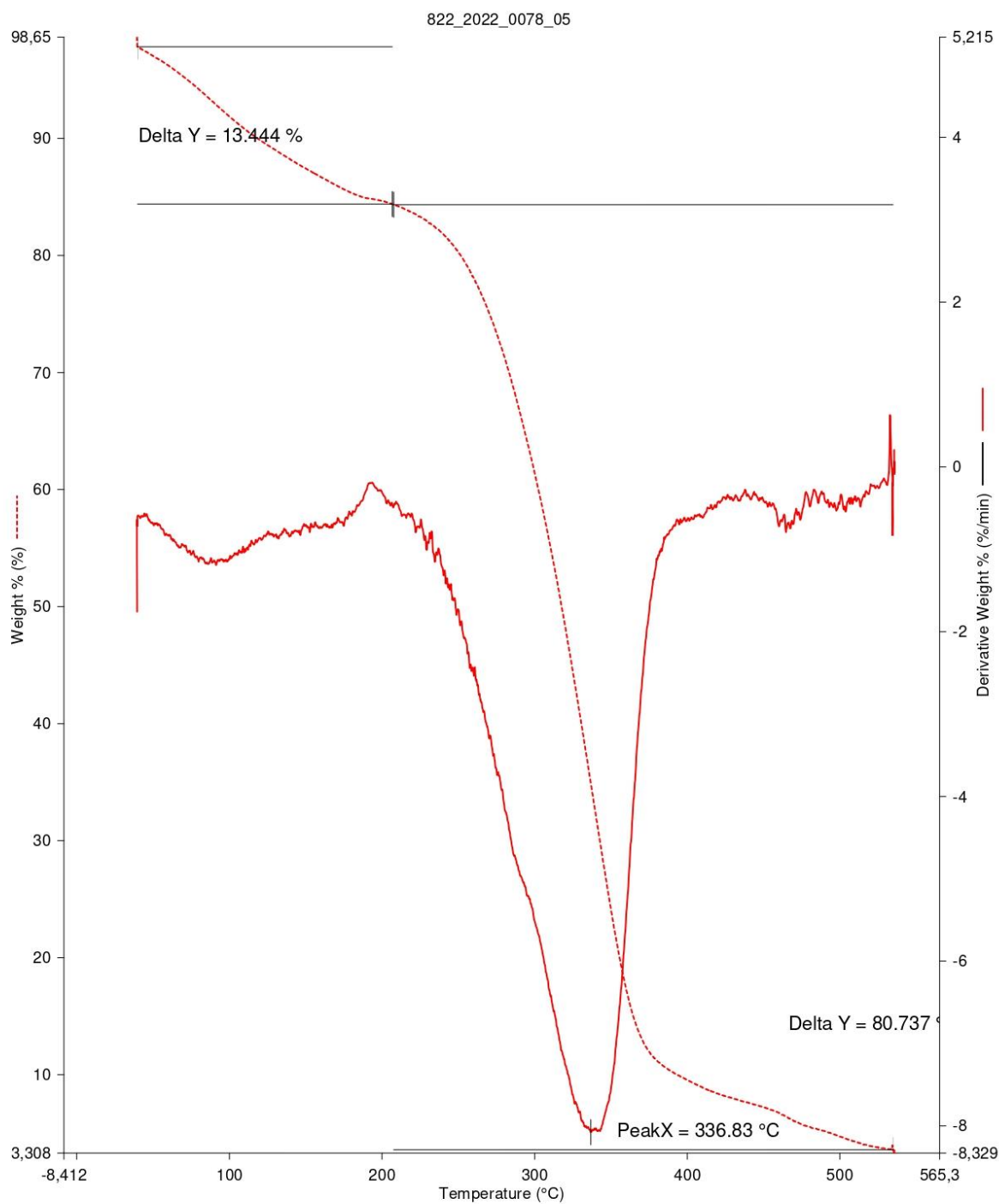
Slika 24: Rezultat TGA analize 10 % zamreženega polyHIPE



Slika 25: Rezultat TGA analize 25 % zamreženega polyHIPE



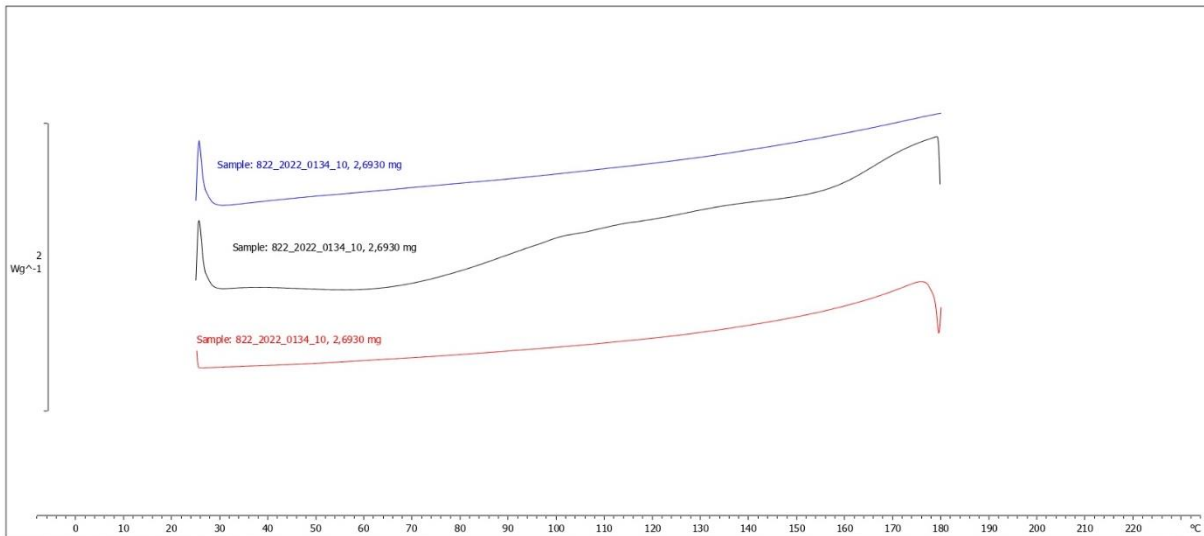
Filename: C:\Analyze\04\_Stude...822\_2022\_0127\_10.t6d  
Operator ID:  
Sample ID: 822\_2022\_0134\_10  
Sample Weight: 7.891 mg  
Comment:



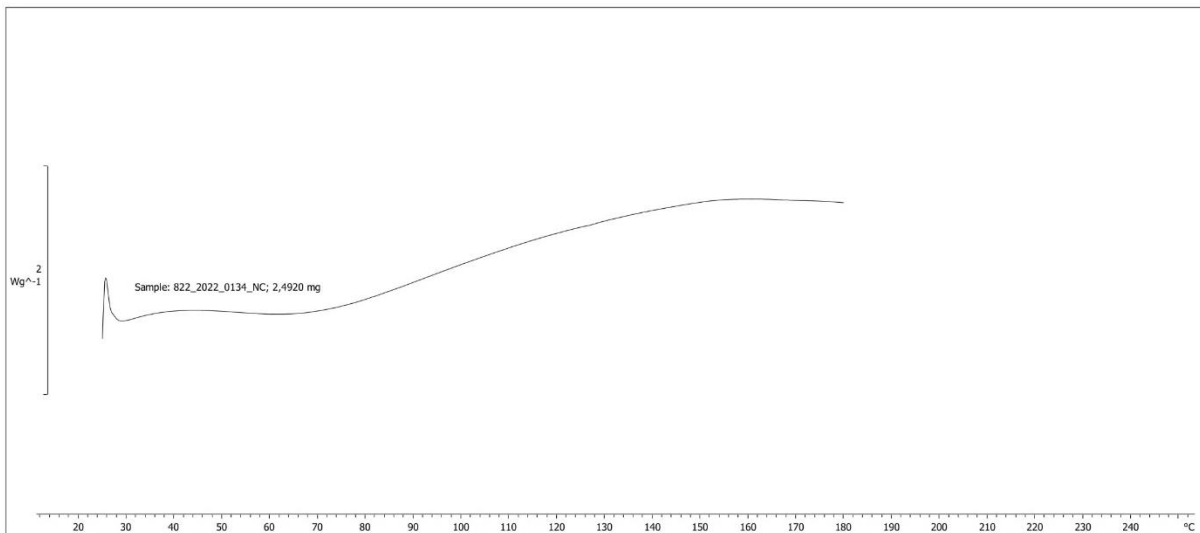
24. 06. 2022 09:28:58

1) Hold for 1.0 min at 40.00°C  
2) Heat from 40.00°C to 550.00°C at 10.00°C/min  
3) Hold for 10.0 min at 550.00°C

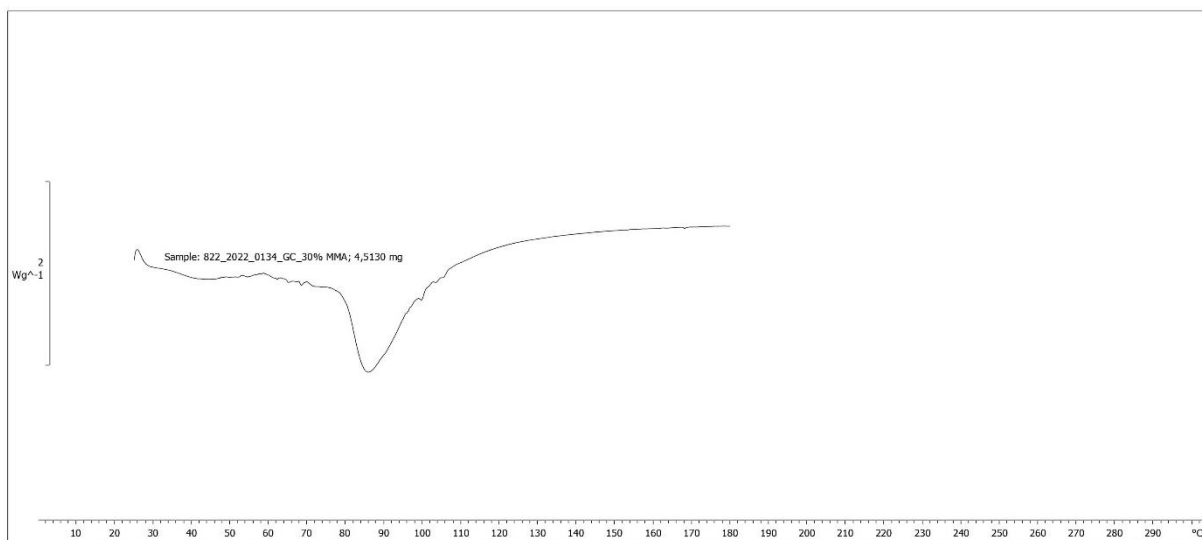
Slika 26: Rezultat TGA analize 50 % zamreženega polyHIPE

**Priloga 2: Rezultati DSC analize**

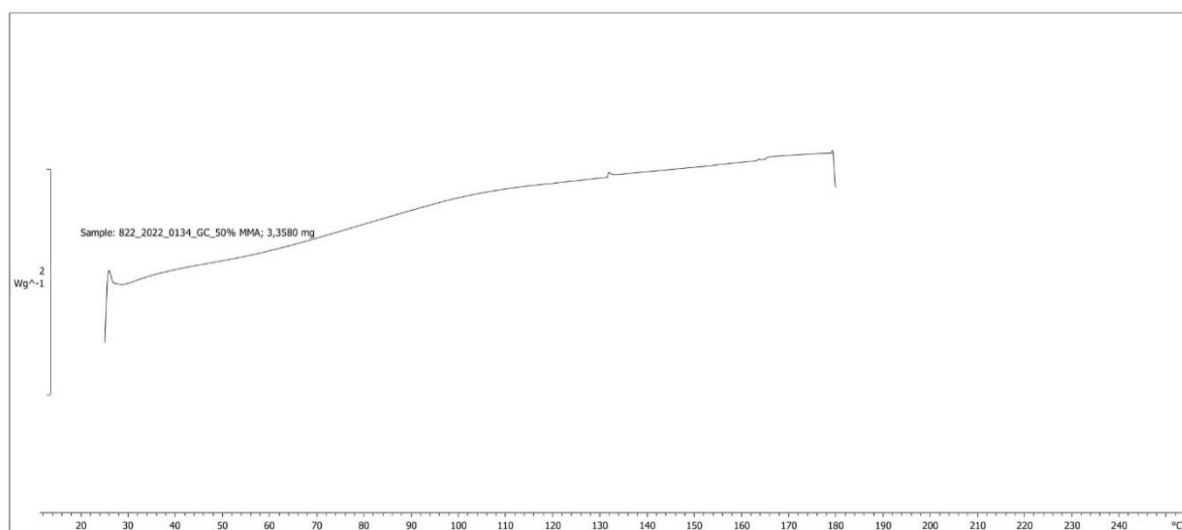
*Slika 27: Rezultat DSC analize 50 % zamreženega polyHIPE*



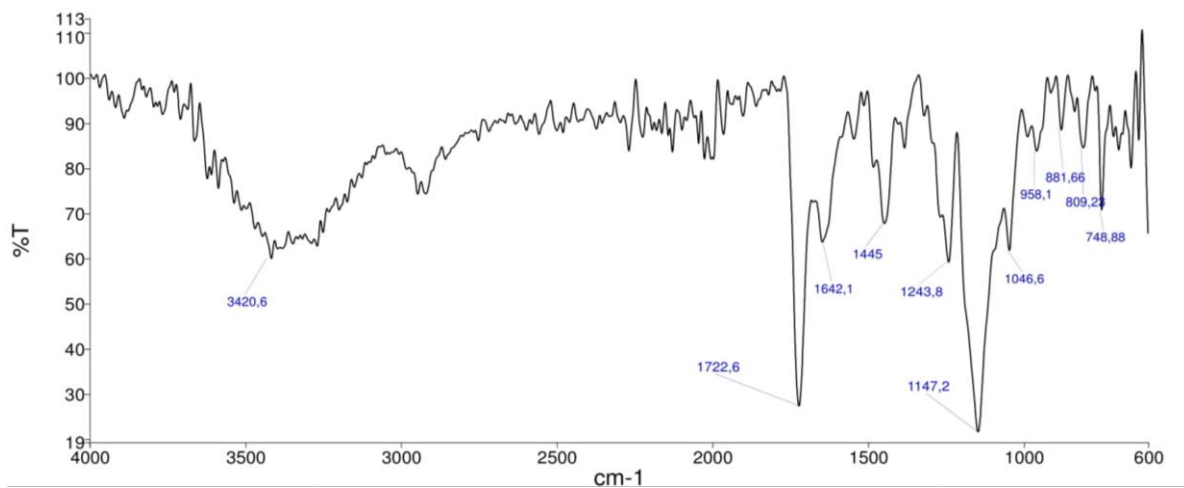
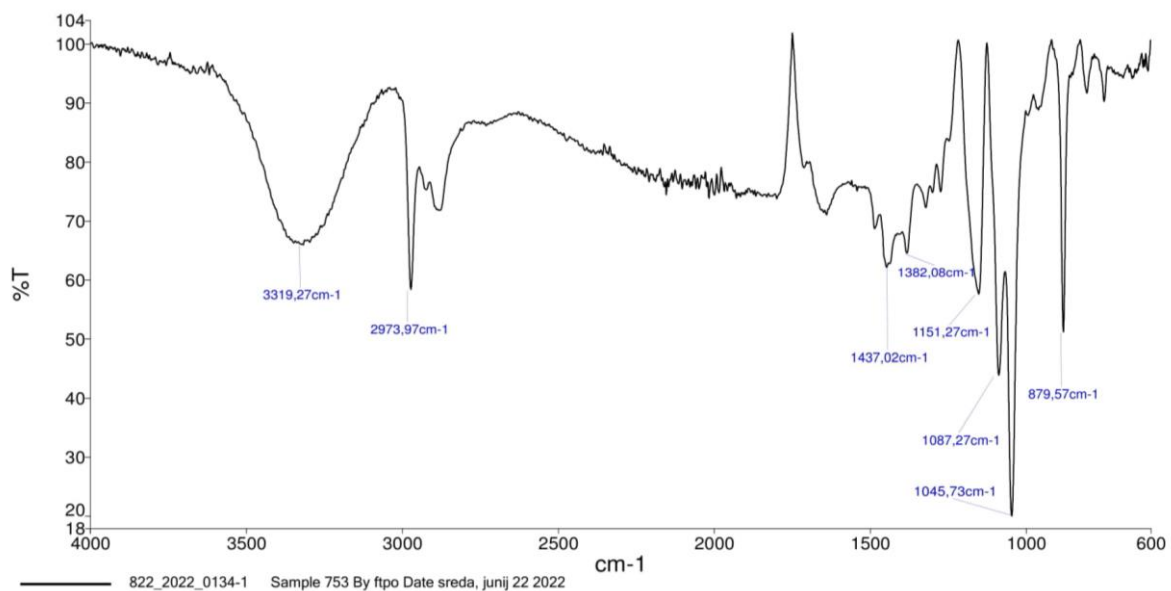
*Slika 28: Rezultat DSC analize nefunkcionalizirane celuloze*

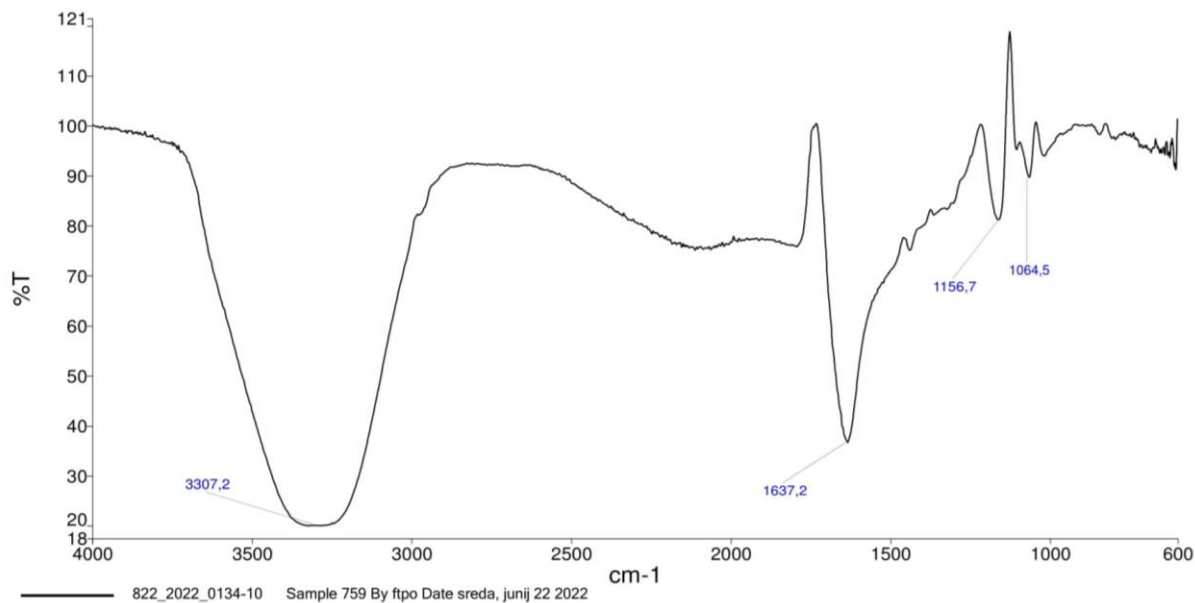


*Slika 29: Rezultat DSC analize funkcionalizirane celuloze (30 % MMA)*

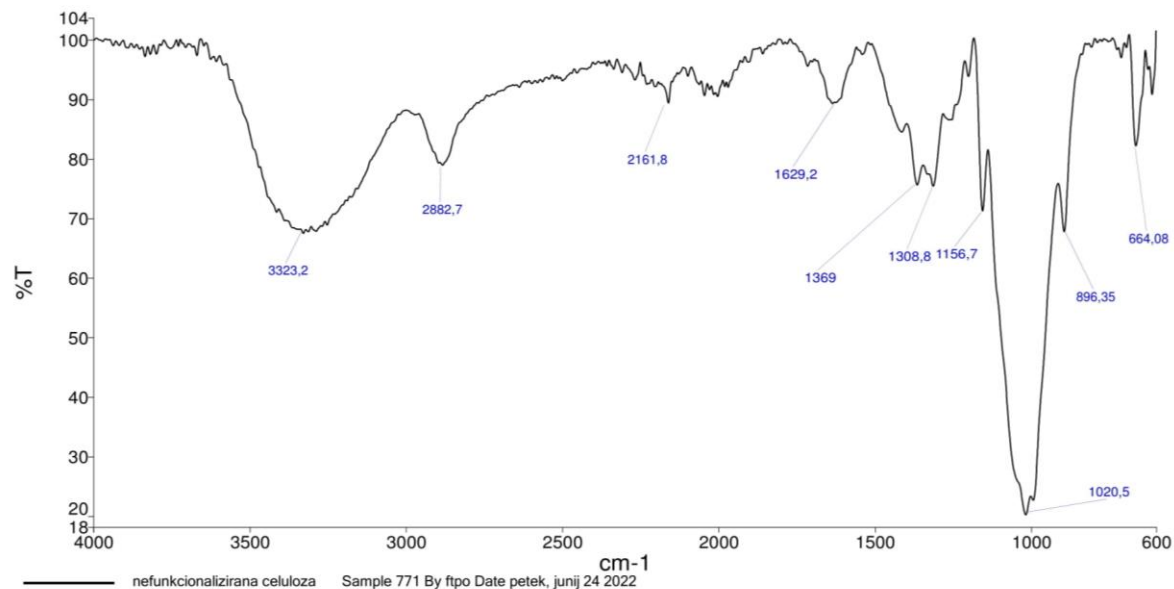


*Slika 30: Rezultat DSC analize funkcionalizirane celuloze (50 % MMA)*

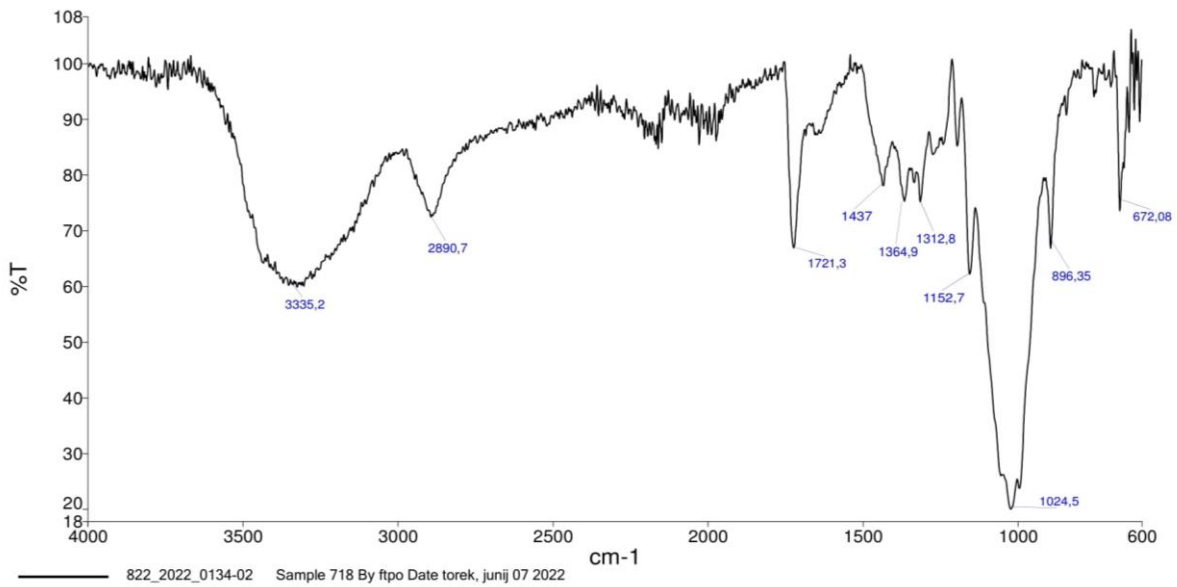
**Priloga 3: FTIR spektri***Slika 31: FTIR spekter 10 % zamreženega polyHIPE**Slika 32: FTIR spekter 25 % zamreženega polyHIPE*



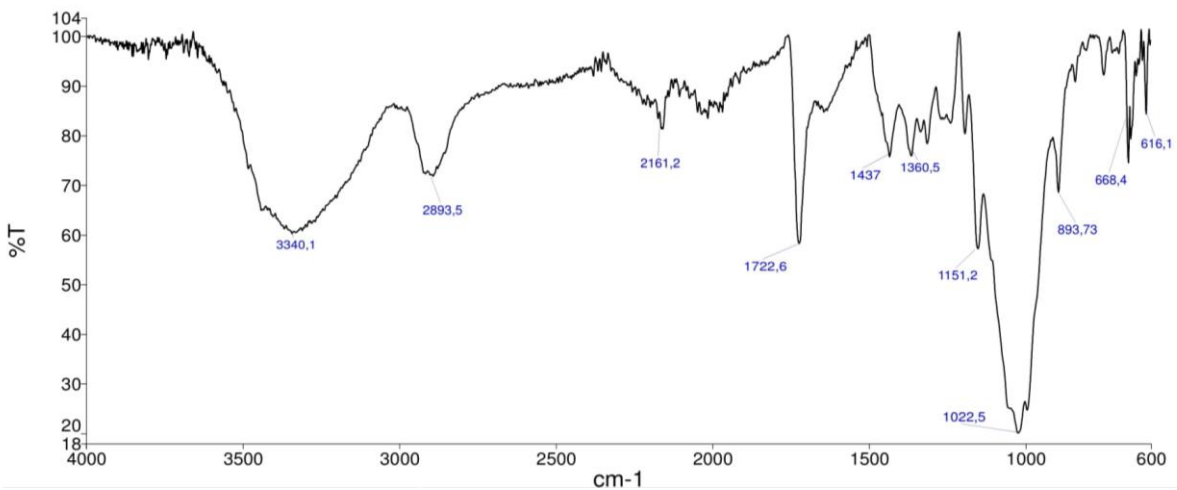
Slika 33: FTIR spekter 50 % zamreženega polyHIPE



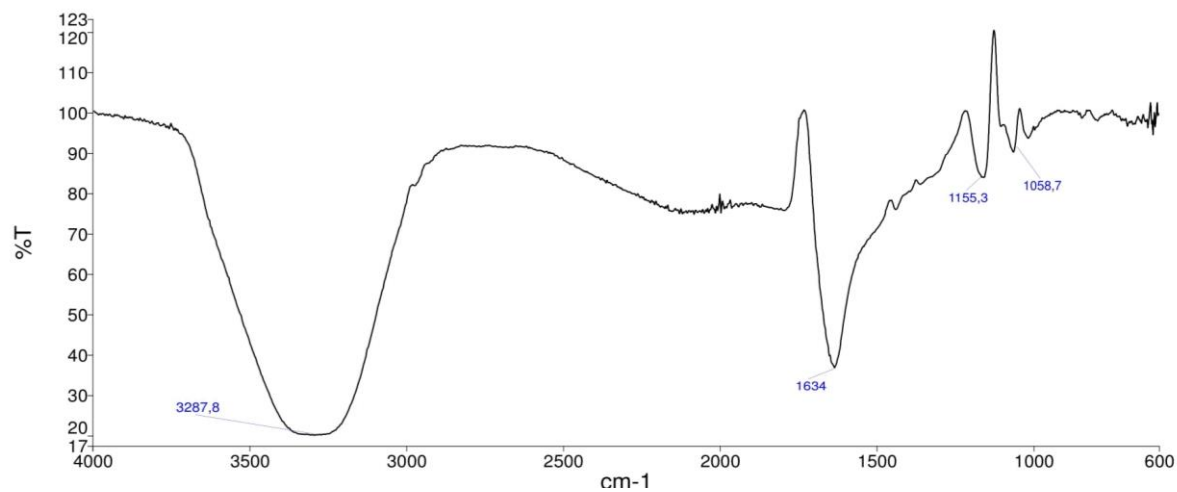
Slika 34: FTIR spekter nefunkcionalizirane celuloze



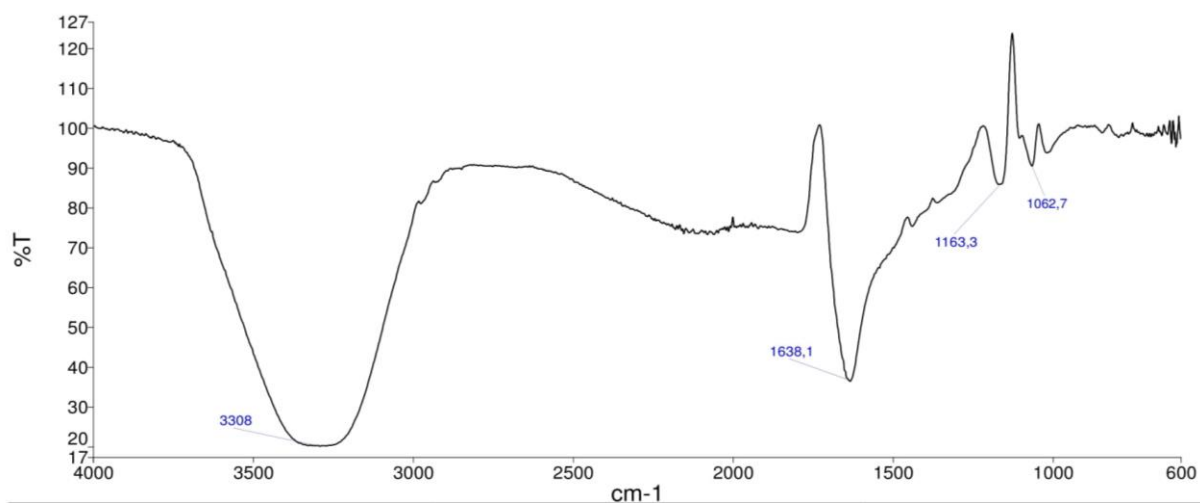
Slika 35: FTIR spekter funkcionalizirane celuloze (30 %)



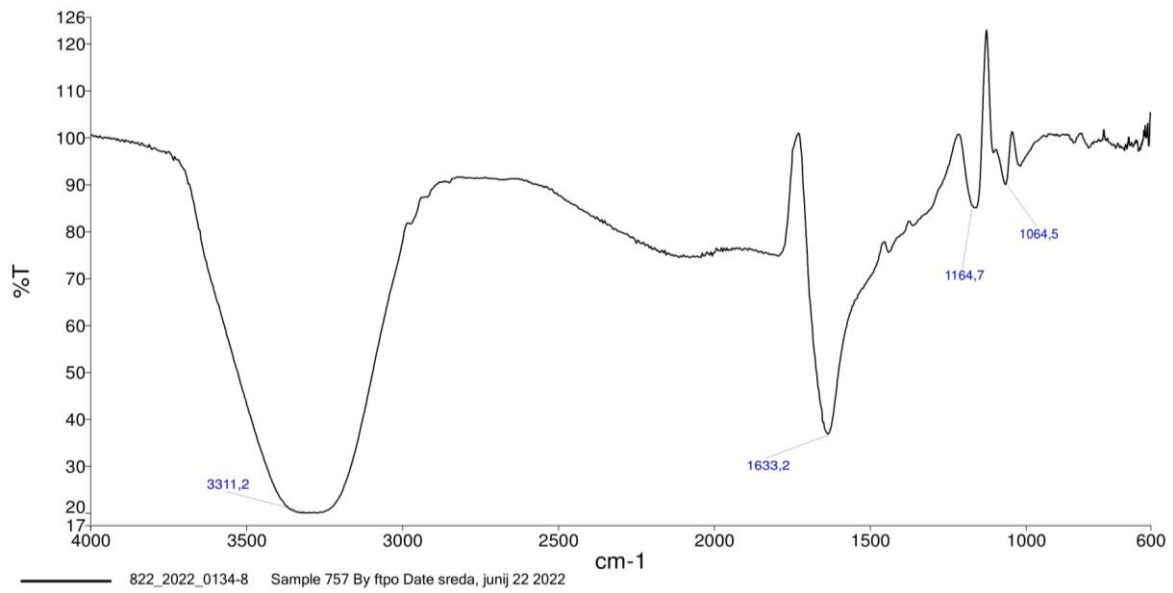
Slika 36: FTIR spekter funkcionalizirane celuloze (50 %)



Slika 37: FTIR spekter polyHIPE z 1 % funkcionalizirane celuloze



Slika 38: FTIR spekter polyHIPE s 5 % funkcionalizirane celuloze



Slika 39: FTIR spekter polyHIPE z 10 % funkcionalizirane celuloze