

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Patricija SKRIVARNIK

**GRAFTIRANJE AKRILNE KISLINE NA
CELULOZO IN PRIPRAVA POROZNEGA
KOMPOZITNEGA POLIMERNEGA MATERIALA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**GRAFTIRANJE AKRILNE KISLINE NA
CELULOZO IN PRIPRAVA POROZNEGA
KOMPOZITNEGA POLIMERNEGA MATERIALA**

Diplomsko delo

| | |
|--------------------|----------------------------|
| Študentka: | Patricija SKRIVARNIK |
| Študijski program: | Tehnologija polimerov |
| Mentorica: | izr. prof. dr. Irena PULKO |
| Somentorica: | pred. Maja TURIČNIK |

Slovenj Gradec, september 2022

IZJAVA

Podpisana Patricija Skrivarnik 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

Posebno zahvalo posvečam svoji mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za usmerjanje, svetovanje in strokovno pomoč pri pripravi diplomskega dela. Prav tako bi se rada zahvalila somentorici pred. Maji Turičnik za vse nasvete in pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela.

Velika zahvala gre tudi moji družini in prijateljem, ki so me skozi celoten študij podpirali, spodbujali in mi stali ob strani.

POVZETEK

Grafitiranje akrilne kisline na celulozo in priprava poroznega kompozitnega polimernega materiala

Celuloza je biorazgradljiv in biokompatibilen polimer, ki ima obilico mest za funkcionalizacijo. Zaradi svoje netopnosti in nabrekanja v vodi velja za idealen inženirski material. Postopek grafitiranja omogoča hitro spreminjanje fizikalnih in kemijskih lastnosti celuloze ter povečanje njene funkcionalnosti, ob tem pa se ohranijo ostale dobre lastnosti celuloze. Porozni polimeri so predmet povečanega zanimanja raziskovalcev, zaradi možnosti združevanja lastnosti poroznih materialov in polimerov. Gre za podskupino poroznih materialov, ki imajo natančno določeno poroznost, veliko specifično površino in so enostavni za obdelovanje. PoliHIPE so porozni polimeri, sintetizirani iz emulzij z visokim deležem notranje faze (HIPE). Omenjene emulzije so zelo viskozne, pastozne emulzije, pri katerih notranja faza predstavlja več kot 74 % prostornine in je razpršena v neprekinjeni zunanji fazi. V primeru prisotnosti monomerov v zunanji, notranji ali pa v obeh fazah lahko znotraj HIPE sintetiziramo polimere. V sklopu priprave diplomskega dela smo izvedli sintezo kopolimera s pripajanjem akrilne kisline na celulozo in pripravili emulzijo na osnovi akrilne kisline z dodatkom grafitirane celuloze. Celulozo smo funkcionalizirali z akrilno kislino. Pripravili smo grafitirano celulozo, ki smo ji dodali 30 % akrilne kisline, in grafitirano celulozo, ki smo ji dodali 50 % akrilne kisline. Pripravili smo poliHIPE emulzije na osnovi akrilne kisline brez celuloze, z nefunkcionalizirano celulozo in z dvema različno grafitiranima celulozama. Vzorce smo karakterizirali s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) in infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FT-IR). Uspešno smo sintetizirali visoko porozne polimere in ugotovili, da so tisti, ki imajo višji delež celuloze, stabilnejši in bolj porozni od tistih z nižjim deležem celuloze. Kompatibilnost med akrilno kislino in celulozo je boljša pri uporabi grafitirane celuloze. Najboljšo stabilnost je pokazal poliHIPE z dodatkom celuloze, grafitirane s 50-odstotno akrilno kislino. FT-IR-spektri so pokazali, da je bila polimerizacija z grafitiranjem uspešno izvedena, kar potrjuje signal, značilen za karbonilno skupino.

Ključne besede:

Grafitiranje akrilne kisline, celuloza, emulzija, porozni kompozitni polimeri, polimerizacija.

SUMMARY

Grafting of acrylic acid on cellulose and preparation of porous composite polymer material

Cellulose is a biodegradable and biocompatible polymer with lot of possibilities for functionalization. Its insolubility and swelling in water make it an ideal engineering material. Graft polymerization process allows the physical and chemical properties of the pulp to be rapidly modified and its functionality increased, while maintaining the other good properties of the pulp. Porous polymers are a subject of increasing interest for researchers because of the possibility of combining the properties of porous materials and polymers. They are a subset of porous materials that have well-defined porosity, a large specific surface area and are easy to process. PolyHIPEs are porous polymers synthesised from high internal phase emulsions (HIPEs). These emulsions are highly viscous, pasty emulsions in which the internal phase accounts for more than 74 % of the volume, is dispersed in a continuous external phase. In the presence of monomers in the outer phase, the inner phase or both, polymers can be synthesised within the HIPE. As part of the thesis, we studied the synthesis of the copolymer by attaching acrylic acid to cellulose and the preparation of an acrylic acid-based emulsion with the addition of grafted cellulose. We functionalised the cellulose with acrylic acid. We prepared grafted cellulose by adding 30 % acrylic acid and grafted cellulose by adding 50 % acrylic acid. We prepared PolyHIPE emulsions based on acrylic acid, without cellulose, with non-functionalised cellulose and with two differently grafted celluloses. We characterised the samples by differential dynamic scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). We have successfully synthesised highly porous polymers and found that those with higher cellulose content are more stable and porous than those with lower cellulose content. The compatibility between acrylic acid and cellulose is better when using grafted cellulose. PolyHIPE with the addition of cellulose grafted with 50 % acrylic acid showed the best stability. FT-IR spectra showed that the grafting polymerization was successfully carried out, confirming the signal characteristic of the carbonyl group.

Keywords:

Acrylic acid grafting, cellulose, emulsions, porous composite polymers, polymerization.

KAZALO

| | |
|---|-----------|
| 1 UVOD | 1 |
| 1.1 Opis področja dela in opredelitev problema | 1 |
| 1.2 Cilji, hipoteze in omejitve | 3 |
| 1.3 Metode diplomskega dela | 3 |
| 2 TEORETIČNI DEL | 4 |
| 2.1 Celuloza | 4 |
| 2.1.1 Struktura | 4 |
| 2.1.2 Morfologija | 4 |
| 2.1.3 Lastnosti in uporaba | 6 |
| 2.2 Graftiranje akrilne kisline na celulozo | 7 |
| 2.2.1 Heterogeno graftiranje na celulozo | 8 |
| 2.2.2 Homogeno graftiranje na celulozo | 8 |
| 2.2.3 Graftiranje akrilne kisline na celulozo | 9 |
| 2.3 Porozni polimeri | 9 |
| 2.4 PoliHIPE emulzije | 12 |
| 2.4.1 Emulzija | 12 |
| 2.4.2 PoliHIPE emulzije (HIPE – high internal phase emulsion) | 12 |
| 2.4.3 Sestavine emulzije za pripravo poliHIPE | 13 |
| 3 EKSPERIMENTALNI DEL | 16 |
| 3.1 Materiali in reagenti | 16 |
| 3.2 Laboratorijska oprema | 16 |
| 3.3 Priprava graftirane celuloze | 16 |
| 3.3.1 Delež graftiranja akrilne kisline na celulozo | 19 |
| 3.4 Priprava poliHIPE emulzije | 19 |
| 3.5 Karakterizacija | 21 |
| 3.5.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija | 21 |
| 3.5.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo | 22 |
| 4 REZULTATI IN DISKUSIJA | 24 |
| 4.1 Delež graftiranja akrilne kisline na celulozo | 24 |
| 4.2 PoliHIPE | 24 |
| 4.3 Karakterizacija | 28 |
| 4.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo | 28 |
| 4.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija | 30 |
| 5 SKLEP | 31 |
| SEZNAM LITERATURE IN VIROV | 32 |
| SEZNAM SLIK | 34 |
| SEZNAM TABEL | 35 |
| SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV | 36 |
| SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC | 37 |

| | |
|--|----|
| PRILOGE _____ | 38 |
| Priloga 1: Nefunkcionalizirana celuloza _____ | 38 |
| Priloga 2: Graftirana celuloza s 30 % akrilne kisline _____ | 38 |
| Priloga 3: Graftirana celuloza s 50 % akrilne kisline _____ | 39 |
| Priloga 4: PoliHIPE brez celuloze _____ | 39 |
| Priloga 5: PoliHIPE s 5 % nefunkcionalizirane celuloze in 10 % zamreževala _____ | 40 |
| Priloga 6: PoliHIPE s 5 % nefunkcionalizirane celuloze in 20 % zamreževala _____ | 40 |
| Priloga 7: PoliHIPE z 10 % nefunkcionalizirane celuloze _____ | 41 |
| Priloga 8: PoliHIPE s 15 % nefunkcionalizirane celuloze _____ | 41 |
| Priloga 9: PoliHIPE z 10 % graftirane celuloze s 30 % akrilne kisline _____ | 42 |
| Priloga 10: PoliHIPE z 10 % graftirane celuloze s 50 % akrilne kisline _____ | 42 |

1 UVOD

1.1 Opis področja dela in opredelitev problema

Ljudje so vedno bolj okoljsko ozaveščeni, kar v vseh vrstah industrije vzpodbuja uporabo bioloških materialov in postopkov. Celuloza je najbolj razširjena organska surovina na Zemlji. Gre za biorazgradljiv in biokompatibilen polimer, z visoko funkcionalnostjo in visoko togostjo verige. Celuloza velja za idealen inženirski material, saj je netopna v večini organskih topil, v vodi nabrekne. Poleg papirja in kartona se celuloza uporablja na številnih različnih področjih, kot so kompozitni materiali, tekstil, sistemi za dovajanje zdravil in izdelki za osebno nego. Za povečanje funkcionalnosti celuloze in obsega njene uporabe je potrebna modifikacija celuloznih biovlakn. Nove lastnosti celuloze, ki jih potrebujemo za uporabo v najrazličnejših aplikacijah, običajno dosežemo z graftiranjem zelenih spojin. Graftiranje omogoča hitro spreminjanje fizikalnih in kemijskih lastnosti celuloze ter povečanje njene funkcionalnosti, pri tem se prepreči poslabšanje ostalih lastnosti. Z graftiranjem lahko celulozi izboljšamo ali dodamo številne nove lastnosti, vključno s hidrofobnostjo, odbojnost na olja, protimikrobnim delovanjem, toplotno odpornostjo, dimenzijsko stabilnostjo in odpornostjo na obrabo. Vse te potencialne izboljšane lastnosti omogočajo uporabo celuloze za napredne aplikacije.

Graftiranje celuloze se običajno izvaja s pomočjo proste radikalske polimerizacije na celuloznem substratu s prisotnostjo monomera v raztopini. Na glavni verigi celuloze začnejo nastajati radikali in na tak način se prične pripajanje stranske verige. Radikali lahko nastanejo zaradi homolitskega cepljenja vezi v notranjosti glukozne enote. Do homolitskega cepljenja vezi lahko pride zaradi visokoenergijskega obsevanja ali zaradi reakcije prenosa radikala, ki jo sproži nastali radikal zunaj glavne polimerne verige celuloze med redoks reakcijo. Kopolimere s pripajanjem lahko sintetiziramo po treh metodah: metoda "pripajanje na", pri kateri se polimer pripne na funkcionalne skupine glavne verige, metoda "pripajanje z/iz", pri kateri kopolimerne verige rastejo iz aktivnih oz. začetnih mest na glavni verigi, metoda "pripajanje skozi", pri kateri celuloza nima polimerizirajoče skupine in deluje kot makromonomer, s katerim kopolimerizira manjši monomer. Med vsemi tremi metodami je najpogosteje uporabljena metoda "pripajanje z/iz" [1].

Bioprodukti na osnovi celuloze se sicer hitro razvijajo, vendar pri nadomeščanju sintetične plastike povzročajo številne izzive. Velik izziv predstavljajo visoki stroški proizvodnje in omejena funkcionalnost celuloznih materialov. Če želimo uporabnost celuloznih materialov približati sintetični plastiki, mora imeti primerne lastnosti za končno uporabo in izpolnjevati zahtevano učinkovitost. Dobro rešitev za omenjene težave predstavlja površinska modifikacija vnaprej pripravljenih celuloznih materialov. S površinsko modifikacijo ohranimo kemijske in mehanske lastnosti celuloze ter njeno

biorazgradljivost, sorazmerno s tem pa razširimo možnosti uporabe celuloznih materialov [2].

Poroznim polimerom, ki so sintetizirani iz emulzije, katere velik delež predstavlja notranja faza, pravimo emulzije z visokim deležem notranje faze (ang. HIPE – high internal phase emulsion). HIPE emulzije so zelo viskozne, pasti podobne emulzije, v katerih glavno vlogo predstavlja razpršena (notranja) faza, ki zavzema več kot 74 % celotne prostornine. Notranja faza je razpršena v neprekinjeni konsistentni (zunanji) fazi, ki je bistveno manjša. HIPE emulzije se na področjih znanosti o materialih uporabljajo kot neke vrste predloge za ustvarjanje poroznih struktur. Po polimerizaciji kontinuirne faze se kapljice interne faze odstranijo s čiščenjem in sušenjem in na tak način dobimo trden, prepusten in porozen material [3].

PoliHIPE so večinoma pripravljene iz sintetičnih monomerov, ki zaradi svoje nezdržljivosti s tkivi in citotoksičnosti niso primerni za biološko uporabo. Ravno zaradi teh neugodnih lastnosti je močno zaželena uporaba biopolimerov, med katerimi so najprimernejši polisaharidi. Primer takega polimera je celuloza. Celuloza je biorazgradljiva in biokompatibilna, kar omogoča njeno uporabo v raznoraznih izdelkih in aplikacijah, med katere uvrščamo izdelke za osebno higieno, vodne zbiralnike v kmetijstvu, nadzorovano dovajanje zdravil, preveze ran in tkivno inženirstvo. Ravno zaradi tega bi bila vključitev celuloze v poliHIPE z ustrežno poroznostjo zelo ugodna na področju regenerativne medicine in tkivnega inženirstva [4].

Postopek priprave poliHIPE je načeloma zelo preprost. Monomeri, sredstva za zamreženje in površinsko aktivne snovi se med seboj mešajo, medtem se počasi dodaja notranja faza. Po dodatku tekoče notranje faze se emulzija pod določenimi pogoji strdi, nastane porozen material, ki se očisti v Soxhletovem aparatu in nato posuši. Ker gre za emulzije, je ena od tekočih faz običajno vodna, pod določenimi pogoji je mogoče pripraviti tudi nevodne poliHIPE [3].

V današnjem času je veliko raziskav usmerjenih v preučevanje in izboljševanje lastnosti biopolimerov za uporabo v najrazličnejših aplikacijah. Sintetični polimeri niso najprimernejša alternativa za biološko uporabo, zaradi svojih neugodnih lastnosti, zato so raziskave vedno bolj usmerjene v iskanje alternativnih, okolju prijaznih rešitev, kot so biopolimeri. Zaradi omenjenih razlogov želimo v diplomski nalogi preučiti in pripraviti polimerni kompozit na osnovi akrilne kisline in celuloze.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Glavni cilj diplomskega dela je bil sintetizirati kopolimer s pripajanjem akrilne kisline na celulozo in pripraviti emulzijo na osnovi akrilne kisline z dodatkom grafitirane celuloze. Poskušali smo doseči čim večji možni delež celuloze, pri katerem je bila emulzija še stabilna. Ugotovili smo tudi, kakšni reakcijski pogoji so najprimernejši za pripravo emulzije. S pomočjo različnih metod karakterizacije smo ugotovili sestavo in lastnosti vzorcev. V končni fazi smo izvedeli, katera kombinacija pogojev priprave emulzije in lastnosti končnih vzorcev je najprimernejša za nadaljnjo uporabo v različnih aplikacijah.

Predpostavili smo, da bo imel kompozit akrilne kisline in celuloze boljše mehanske lastnosti od polimerne matrice, v našem primeru akrilne kisline. Ocenili smo, da bo kompatibilnost med akrilno kislino in celulozo boljša pri dodatku funkcionalizirane celuloze kot pri dodatku nefunkcionalizirane celuloze.

Z višanjem deleža celuloze v emulziji smo pričakovali, da bo prišlo do težav zaradi sprejemanja delcev celuloze v skupke, zaradi tega smo se osredotočili na pripravo emulzije s tolikšnim deležem celuloze, pri katerem do nastanka skupkov še ne bi prišlo. Predvidevali smo, da bo prišlo do težav pri stabilnosti emulzije, ki smo jih poskušali odpraviti s spreminjanjem pogojev pri pripravi emulzije.

1.3 Metode diplomskega dela

Med izvedbo diplomskega dela smo zbrali, preučili in študirali literaturo s področja grafitiranja akrilne kisline in priprave poroznega polimernega materiala. Pri diplomskem delu smo najprej pripravili grafitirano celulozo, ki smo jo v nadaljevanju uporabili za pripravo emulzije. Pripravljeno emulzijo smo pri povišani temperaturi posušili, da smo dobili porozne polimere, ki smo jih na koncu očistili s spiranjem s pomočjo Soxhletovega aparata. Pripravili smo emulzije z dodatkom grafitirane in negrafitirane celuloze. Celulozo in porozne polimere smo ovrednotili s pomočjo Fourierjeve transformacijske infrardeče spektroskopije in diferenčne dinamične kalorimetrije.

2 TEORETIČNI DEL

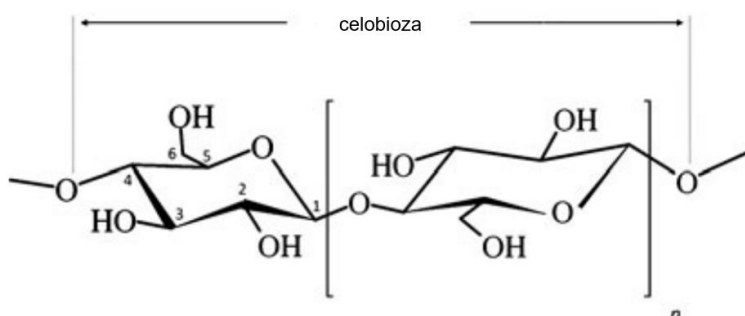
2.1 Celuloza

Celuloza je najbolj razširjen naravni biopolimer in velja za enega izmed najbolj obetavnih obnovljivih virov. Gre za okolju prijazno alternativo sintetičnim izdelkom, pridobljenih iz nafte [5].

2.1.1 Struktura

Celulozo običajno sintetizirajo rastline, proizvajajo pa jo tudi nekatere bakterije. Podobno kot škrob je tudi celuloza homopolimer glukoze, vendar so monomeri glukoze povezani z β -1,4 vezmi. Celuloza je čvrst, vlaknat in v vodi netopen polisaharid, ki ima pomembno vlogo pri ohranjanju stabilne strukture rastlinskih celičnih sten [6].

Je linearni polimer, sestavljen iz aldehydnih sladkorjev, tako imenovanih glukoz, ki so združene v skupine po dve kot enote celobioze. Slika 1 prikazuje tipično molekularno strukturo enoto celobioze [7].



Slika 1: Molekularna struktura celobioze [7]

Posamezne celulozne verige so zelo hidrofilne zaradi velikega števila prisotnih hidroksilnih skupin. Celulozne verige se med seboj povezujejo z vodikovimi vezmi in tvorijo celulozne mikrofibrile, ki imajo kristalinična, parakristalinična in amorfna območja [7].

2.1.2 Morfologija

Biološka funkcija in številni načini uporabe celuloze temeljijo na njeni izraziti morfologiji vlaken. Morfološko hierarhijo opredeljujejo elementarne fibrile, mikrofibrile in mikrofibrilni trakovi [8].

Verige celuloze so razporejene v mikrofibrile (snope polisaharidov), ki so razporejene v fibrile (snope mikrofibril), te pa so sestavni del rastlinske celične stene [9].

Mikrofibrile so prisotne v sekundarni celični steni vseh rastlin, običajno so vgrajene v matrico, ki je sestavljena iz hemiceluloz in lignina [7].

Takšna razporeditev ne pomaga le pri stabilnosti rastlinskih struktur, temveč celulozi zagotavlja visoko trdnost in odlične mehanske lastnosti [9].

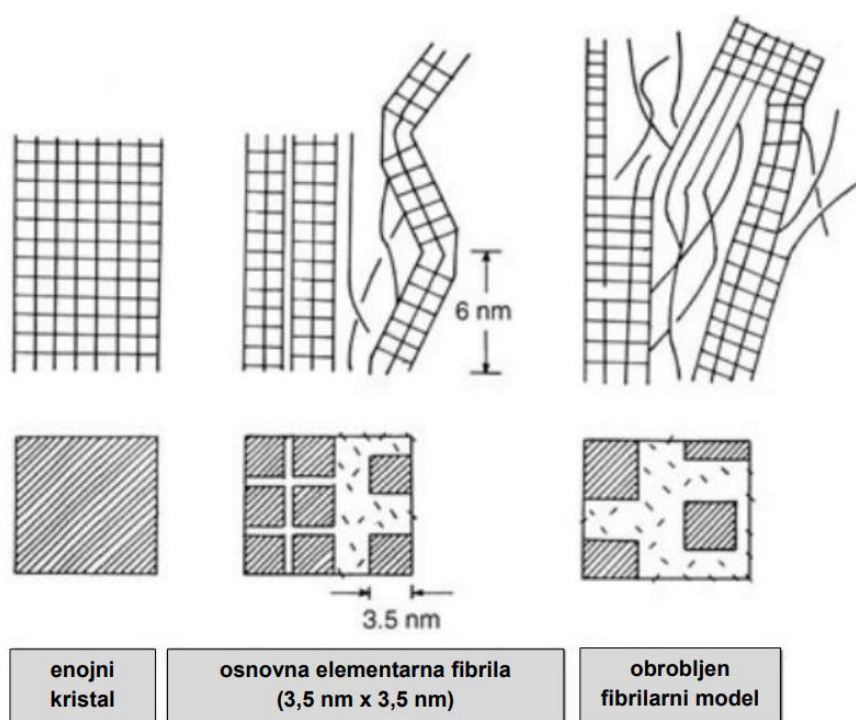
Mikrofibrile lahko uvrstimo med nanomateriale, saj se njihove dimenzije gibljejo med 5 in 50 nm [7].

Zaradi supramolekularne strukture celuloze so v trdnem stanju prisotna kristalinična in amorfna območja [8].

Bakterijska celuloza je strukturirana podobno kot rastlinska, saj polisaharidne verige tvorijo mikrofibrile, snopi mikrofibril pa trakove. V nasprotju z rastlinsko celulozo je bakterijska celuloza izjemno čista in je pri predelavi ni potrebno ločiti od lignina. Bakterijska celuloza ima boljše lastnosti zadrževanja vode od rastlinske. Rastlinska celuloza namreč zadrži 60 % vode, medtem ko lahko bakterijska zadrži do 100 % mase celotnega vzorca celuloze [8].

Zaradi odličnega zadrževanja vode ima polimer na osnovi bakterijske celuloze visoko kristaliničnost, hkrati je gladek in daje dobre možnosti oblikovanja, kar povečuje njegovo uporabnost na področju medicine (strukturna komponenta umetnih organov in krvnih žil) [10].

Fibrilarni model s kristaliničnimi in nekristaliničnimi območji različnih dimenzij, ki je prikazan na sliki 2, uspešno opisuje strukturo mikrofibril in delne kristalinične strukture celuloze [8].



Slika 2: Različni modeli supramolekularne strukture celulozних mikrofibril [8]

Strukturo por lahko obravnavamo kot ekvivalent morfologije celulozних fibril in je zelo pomembna za dostopnost pri kemijskih reakcijah in encimski razgradnji. Nadzorovano spreminjanje strukture por omogoča, da izdelki iz celuloze izpolnjujejo zahteve širokega spektra aplikacij, od visoko specializiranih membran in nosilnih materialov do potrošniških izdelkov [8].

2.1.3 Lastnosti in uporaba

Stopnja polimerizacije (DP) celuloze se močno razlikuje glede na vir. Lesna vlakna imajo stopnjo polimerizacije 300, medtem ko lahko pri rastlinskih vlaknih in bakterijski celulozi doseže vrednost 10.000. Stopnja polimerizacije, vsebnost celuloze in razporeditev mikrofibril določajo natezne lastnosti rastlinskega vlakna. Mehanske lastnosti celuloze so primerljive z drugimi inženirskimi materiali (aluminij, steklena vlakna). Celuloza ima najvišjo specifično togost med vsemi naravnimi materiali in najvišjo natezno trdnost med vsemi znanimi naravnimi polimeri [7].

Celuloza je popolnoma biorazgradljiva v različnih okoljih in v različnih vremenskih pogojih. Modificirana celuloza se vedno pogosteje uporablja kot ojačitev v različnih kompozitih. Najpomembnejše prednosti uporabe celuloze so: obnovljivost, nizka cena, nizka gostota, nizka poraba energije, visoka specifična trdnost in modul, nestrupenost, biokompatibilnost, nizka abrazivnost in prisotnost reaktivnih skupin na površini [5].

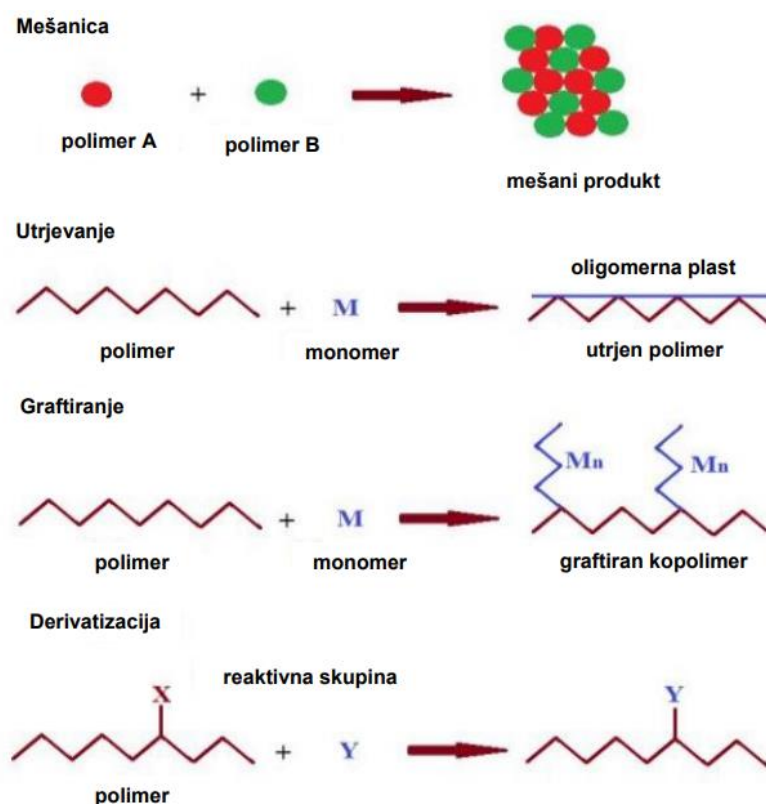
Celuloza se v obliki lesa in rastlinskih vlaken pogosto uporablja kot vir energije, gradbeni material in v tekstilni industriji. Mogoče jo je uporabiti kot surovino za proizvodnjo biogoriva, kemikalij na biološki osnovi in bioloških materialov z visoko dodano vrednostjo. Kompoziti, ki vsebujejo celulozo, so zaradi neodvisnosti celulozних vlaken od surove nafte, njihove razpoložljivosti in dobrih mehanskih lastnosti vzbudili veliko zanimanja v različnih industrijah, še posebej v avtomobilski [7].

V zadnjih letih je bilo veliko študij posvečenih biopolimernim kompozitnim materialom, ojačanih z naravnimi celuloznimi vlakni. Za pripravo biokompozitov se najpogosteje uporabljajo polimlečna kislina (PLA), celulozni estri, polihidroksialkanoati (PHA) in termoplastični škrob. Komericalna uporaba biokompozitov se povečuje v različnih industrijskih sektorjih, večinoma v prometu in avtomobilski industriji, na podlagi nekaterih prednosti, kot so nizki proizvodni stroški zaradi njihove splošne razpoložljivosti, ugodnejšega razmerje med modulom in maso v primerjavi s steklenimi vlakni in manjšega tveganja za onesnaževanje okolja. Biokompoziti imajo tudi nekatere pomanjkljivosti, ki omejujejo njihovo strukturno uporabo v nekaterih inženirskih komponentah. Eden glavnih izzivov pri biokompozitih je slab medfazni oprijem med hidrofobnimi matricami in hidrofilnimi ojačitvenimi vlakni, kar pogosto rezultira v slabših mehanskih lastnostih kompozita, veliki absorpciji vode in nabrekanju vlaken.

2.2 Graftiranje akrilne kisline na celulozo

Celuloza velja za najbolj razširjen naravni polimer, ki je zaradi svoje biorazgradljivosti izjemno sprejemljiv z okoljskega vidika. Za doseganje zahtevanih uporabnih lastnosti, kot so hidrofobnost, adhezivnost, selektivnost, omočljivost in toplotna občutljivost, je kopolimerizacija z graftiranjem ustreznega monomera nepogrešljiva tehnika za modifikacijo celuloze [11].

Modifikacija celuloze in njenih derivatov je v zadnjem času vzbudila veliko zanimanja. Z metodo graftiranja se bistveno spremenijo lastnosti prvotnega naravnega polimera. Pomembno je, da se lastnosti spremenijo v skladu s specifikacijami za točno določen namen uporabe. Poznamo več metod za doseganje želenih lastnosti polimerov, in sicer mešanje, strjevanje, graftiranje in pripravo derivatov. Metoda mešanja predstavlja fizikalno mešanje dveh ali več polimerov za doseganje zahtevanih lastnosti. Pri strjevanju se s polimerizacijo monomerov v mešanici oligomerov tvori premaz, ki se zaradi delovanja fizikalnih sil spoji s podlago. Graftiranje je metoda, pri kateri se monomeri kovalentno vežejo na polimerno verigo. Ta postopek lahko traja nekaj minut pa vse do nekaj dni. Pri postopku priprave derivatov gre za nadomestitev preprostih molekul z reaktivnimi na polimerni verigi. Najpogostejši reakciji priprave derivatov celuloze sta esterifikacija in eterifikacija. Shematski prikaz modifikacije polimera je prikazan na sliki 3 [11].



Slika 3: Shematski prikaz modifikacije polimera [11]

Graftiran kopolimer je običajno sestavljen iz osnovnega polimera, ki mu pravimo glavna veriga, in ene ali več vej drugega monomera, ki jim pravimo stranske verige. Med vsemi metodami modifikacije je metoda graftiranja vsestranski način dodajanja različnih funkcionalnih skupin polimeru. Z graftiranjem lahko dobimo polimerne materiale z odličnimi in raznolikimi lastnostmi, ki jih dosežemo s spreminjanjem parametrov, kot so vrste polimerov, stopnja polimerizacije, polidisperznost glavne in stranske verige in gostota graftiranja [12].

Graftiranje celuloze glede na uporabljene reakcijske pogoje delimo na homogeno in heterogeno graftiranje [13].

2.2.1 Heterogeno graftiranje na celulozo

Celuloza ima kompleksno morfološko strukturo, saj so v njej prisotna tako kristalinična kot tudi amorfna območja. Zaradi obstoja intramolekularnih in intermolekularnih vodikovih vezi je celuloza netopna v večini topil. Obstaja veliko raziskav v smeri heterogenega graftiranja. Heterogeno graftiranje vključuje dve običajni metodi modifikacije, vključno s polimerizacijo s prostimi radikali in živo polimerizacijo. Polimerizacija s prostimi radikali se uporablja za proizvodnjo sintetičnih polimerov v industriji, zaradi njenih edinstvenih prednosti, kot so blagi pogoji, nizka cena in širok nabor monomerov. Polimerizacija s prostimi radikali ima prav tako nekatere slabosti, kot so npr. širša porazdelitev molekulske mase in neobvladljive stranske reakcije. Zaradi teh pomanjkljivosti so bile razvite polimerizacije z živimi radikali. Med njimi sta za pripravo graftiranih kopolimerov na osnovi celuloze največkrat uporabljeni radikalska polimerizacija s prenosom atoma (ATRP – atom transfer radical polymerization) in reverzibilni adicijski fragmentacijski prenos verige (RAFT – reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization). Polimerizacija s prenosom atoma je obetaven način za pridobivanje dobro definiranih polimerov, graftiranih na celulozno površino, z vnaprej določeno molekulsko maso in ozko porazdelitvijo molske mase. Reverzibilni adicijski fragmentacijski prenos verige je še ena tehnika polimerizacije z živimi radikali, ki jo je mogoče uporabiti za graftiranje celuloze. Tako ATRP kot RAFT zahtevata modifikacijo celuloze pred "pripajanjem iz". V primerjavi s tem je polimerizacija z odpiranjem obroča (ROP – ring opening polymerisation) posebej ugodna, saj jo sprožijo hidroksilne skupine, pri čemer modifikacija celuloze pred reakcijo graftiranja ni potrebna [13].

2.2.2 Homogeno graftiranje na celulozo

Celuloza je topna v omejeni količini topil. Pri homogeni metodi graftiranja se celuloza skoraj popolnoma raztopi v topilu, tako da je razmerje graftiranja na splošno visoko, molekulska masa graftiranih polimerov in gostota graftiranja je mogoče dobro nadzorovati. Graftirani kopolimeri dobijo nove lastnosti, kot so higroskopičnost, elastičnost, hidrofilnost ali hidrofobnost, adsorbcija barvil in odzivnost na dražljaje, na

katere se odzivajo grafitirani polimeri na stranskih verigah. Grafitiranje po celotnem volumnu lahko celuloznim kopolimerom izboljša lastnosti adsorpcije barvil, medtem ko lahko površinska modifikacija izboljša njihovo odpornost proti abraziji. Higroskopičnost se spreminja v odvisnosti od več dejavnikov, kot so stopnja ionizacije, stopnja grafitiranja, dolžina grafitirane verige in ionske moči medija. Hidrofobni grafitirani polimeri povečajo združljivost s hidrofobnimi matrikami in adhezijske lastnosti. Zato se lahko ti modificirani polimeri na osnovi celuloze uporabljajo kot adsorbenti telesnih tekočin v medicini, kot tkanine za spodnje perilo, kot športna oblačila in kot adsorbenti onesnaževal [13].

2.2.3 Grafitiranje akrilne kisline na celulozo

Celuloza je naravno prisoten kompleksni polisaharid in najbolj razširjena organska surovina na svetu. Lastnosti celuloze se lahko spremenijo s spreminjanjem njene fizikalne in kemijske strukture. Metoda grafitiranja je postala pomembna za spreminjanje kemijskih in fizikalnih lastnosti čiste celuloze. Grafitiranje na celulozo poteka z rastjo polimerne verige na aktivnih mestih glavne verige. Gre za heterogeno reakcijo, pri kateri fizikalna struktura in agregatno stanje celulozних verig ovirata grafitiranje, če se vinilni monomeri uporabljajo brez ustreznega sredstva za nabrekanje, npr. vode. S povečevanjem moči nabrekanja topila se povečuje hitrost difuzije monomera in s tem tudi hitrost grafitiranja [14].

Med kopolimerizacijo se radikali, potrebni za reakcijo iniciacije, tvorijo na glavni verigi celuloze ali na grafitiranem monomeru. Nastanek radikala na monomeru privede do homopolimerizacije. Prednost imajo iniciatorji, ki lahko ustvarijo radikale na različnih mestih glavne polimerne verige celuloze. Do nastanka radikalov lahko pride z uporabo redoks iniciatorjev, obsevanja, diazotizacije in uvedbe nenasičenih skupin, odvisno od vrste monomera [14].

Za kovalentno vezavo polimerov na površine obstajajo tri vrste pristopov. Metoda "graftiranja na", pri kateri se polimer poveže s funkcionalnimi deli iz glavne verige celuloze, metoda "graftiranja z/iz", pri kateri kopolimerne verige rastejo iz začetnih mest na glavni verigi celuloze, in metoda "graftiranja skozi", pri kateri celuloza deluje kot makromonomer, s katerim kopolimerizira manjši monomer [1].

2.3 Porozni polimeri

Porozni polimeri so že več let deležni povečanega zanimanja raziskovalcev, zaradi možnosti združevanja lastnosti poroznih materialov in polimerov [15].

Porozni polimeri so podskupina poroznih materialov, ki imajo dobro opredeljeno poroznost, veliko specifično površino in so enostavni za obdelovanje [16].

Lahko jih izdelamo v monolitni obliki ali v obliki tankih filmov, kar predstavlja pomembne prednosti v številnih aplikacijah. Nekatere od njih lahko predhodno raztopimo v topilu in jih nato neposredno obdelamo z različnimi tehnikami, pri čemer ne uničimo poroznosti. Za načrtovanje in izdelavo poroznih polimerov obstaja veliko sintetičnih poti, ki omogočajo vključitev številnih kemijskih funkcionalnosti v porozno strukturo ali na površino por. Porozne polimere je mogoče oblikovati na način, da reverzibilno spreminjajo strukturo por in da ob spremembi okolja pride do preklopa med odprto in zaprto porozno strukturo. Porozni polimeri imajo na splošno veliko por, obstajajo pa tudi polimeri z eno samo poro, ki jih običajno imenujemo votli polimeri, kot so votle polimerne kroglice in cevi [15].

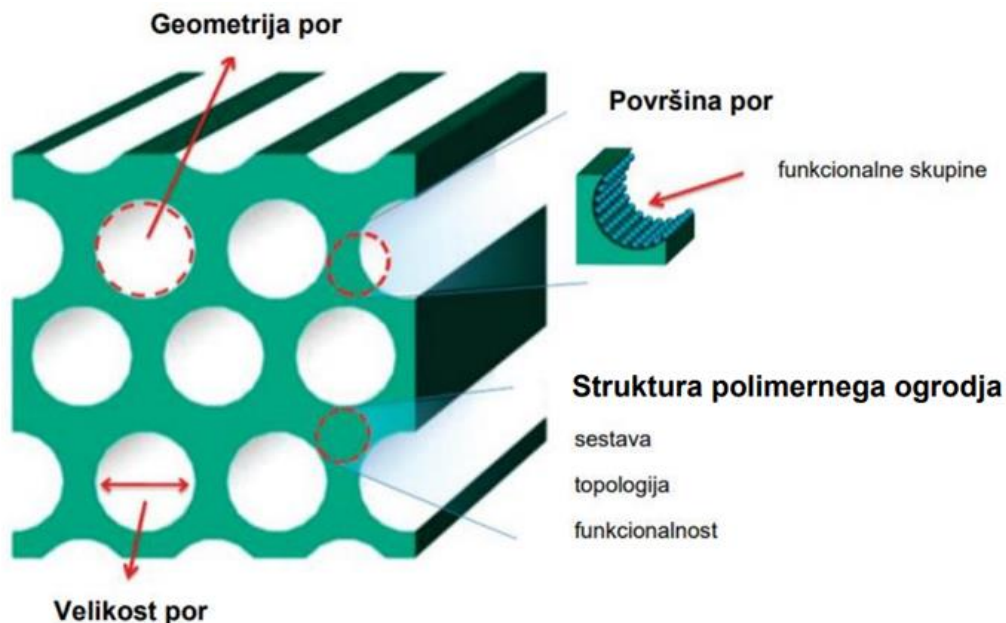
Glede na velikost por lahko polimerne materiale razvrstimo v naslednje tri kategorije, in sicer mikroporozne (>2 nm), mezoporozne (2–50 nm) in makroporozne (<50 nm) [16].

Takšna opredelitev je potrebna, ker se včasih polimeri s porami v mikrometrskem merilu imenujejo tudi mikroporozni polimeri [15].

Prilagojena velikost por, funkcionalna struktura, dovolj praznega prostora in visoka fizikalno-kemijska stabilnost zagotavljajo poroznim materialom odlične lastnosti in široko možnost uporabe. Izbira monomerov, način sinteze in reakcijski parametri, kot so temperatura, tlak, topilo in ostali, imajo ključno vlogo pri sintezi mikroporoznih polimerov. Običajno reverzibilne reakcije vodijo do urejenih poroznih struktur, medtem ko ireverzibilne reakcije vedno ustvarijo amorfnе porozne polimere [17].

Porozni polimeri se od polimernih delcev v obliki gela razlikujejo po višji stopnji zamreženja in poroznosti. Zaradi teh značilnosti se pojavljajo različne lastnosti, kot so velika površina in krhkost ter sposobnost absorpcije različnih topil z različno polarnostjo. Velikost razpršenosti, kemijska narava in funkcionalnost so druge značilnosti, ki jih imajo porozni delci skupne s svojimi neporoznimi vrstniki, delci v obliki gela. Različne aplikacije zahtevajo različne kombinacije omenjenih lastnosti [18].

Obstaja več pomembnih strukturnih značilnosti poroznih polimerov, vključno z geometrijo por, velikostjo por, funkcionalnostjo površine por in strukturo polimera, vključno s sestavo, topologijo in funkcionalnostjo. Prikaz geometrije por, površine por, velikosti por in okvirne strukture poroznih polimerov je prikazan na sliki 4 [15].



Slika 4: Geometrija, površina in velikost por ter okvirna struktura poroznih polimerov [15]

Geometrija por vključuje sferično, cevasto in mrežno morfologijo, ki je lahko neurejena ali urejena. Specifična površina je eden izmed najpomembnejših parametrov, ki se uporablja za karakterizacijo strukture. Pore z manjšo velikostjo prispevajo k nastanku materialov z veliko površino. Funkcionalnost polimernega ogrodja in površine por je mogoče oblikovati z uporabo funkcionalnih monomerov ali z naknadno modifikacijo. Možnost nadzora nad strukturo por in vključitve želenih funkcionalnosti v material je pripeljala do velikega napredka pri pripravi poroznih polimerov z različnimi sintetičnimi metodami [15].

Poznamo kar nekaj različnih metod za pripravo poroznih polimerov, vključno z neposrednim templjanjem, samourejanjem blokkopolimerov in metodo neposredne sinteze. Metoda neposrednega templjanja je preprost in vsestranski pristop za pripravo poroznih polimerov. Gre za postopek litja, kjer se uporabi vnaprej izdelan kalup, ki je pomanjšan na nanometrsko območje, na primer šablona za izdelavo plastenk. Pri metodi samourejanja blokkopolimerov gre za mikrofazno ločevanje nezdružljivih blokov, ki dajejo strukture v mezopodročju. Z metodologijo neposredne sinteze lahko med polimerizacijo raztopine neposredno ustvarimo pore, nato pa iz njih odstranimo topilo. Poleg teh treh vrst pogosto uporabljenih metod so bile uporabljene tudi emulzijska polimerizacija z visoko stopnjo notranje faze, medfazna polimerizacija in še druge redkeje uporabljene metode [15].

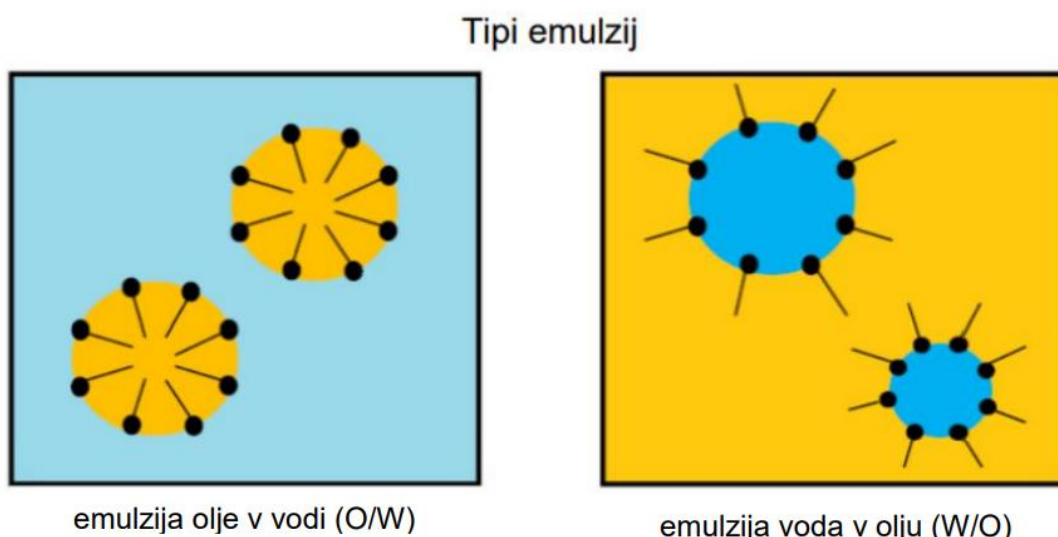
Mikroporozne polimere z izjemno veliko površino in poroznostjo, ki se ohrani tudi v suhem stanju, je mogoče pripraviti neposredno s sintezo. Mezoporozne in makroporozne polimere je mogoče izdelati s postopki reakcijsko inducirane fazne separacije [19].

Porozni polimeri se lahko uporabljajo kot materiali za shranjevanje in ločevanje plinov, kot enkapsulacijska sredstva za nadzorovano sproščanje zdravil, katalizatorji, nosilci za katalizatorje in senzorje, nosilci za imobilizacijo biomolekul in celičnih skeletov, materiali z nizko dielektrično konstanto, membrane za filtracijo, embalažni materiali v kromatografiji, elektrodni materiali za shranjevanje energije, antirefleksijski premazi in za številne druge aplikacije. V luči visoko zahtevnih aplikacij se v zadnjem času daje poudarek na razvoj zanesljivih metod za pripravo poroznih polimerov s točno določeno strukturo in funkcionalno površino por [15].

2.4 PoliHIPE emulzije

2.4.1 Emulzija

Emulzija je disperzija ene tekočine v drugi tekočini. Pomembno je, da sta tekočini med seboj nemešljivi, saj gre za disperzijo in ne raztopino. V takšnih sistemih sta prisotni vsaj dve fazi – kontinuirana ali zunanja faza in disperzna ali notranja faza. Večino emulzij sestavljata voda, kot ena faza, in organska tekočina, kot druga faza. Organsko fazo običajno imenujemo tudi oljna faza, čeprav ne gre specifično za olje v običajnem pomenu besede. Poznamo dve vrsti emulzij, in sicer emulzija oljne faze v vodni fazi (O/W) in emulzija vodne faze v oljni fazi (W/O), ki sta prikazani na sliki 5. Za katero emulzijo gre, je odvisno od tega, katera faza – voda ali olje – je kontinuirana in katera diskontinuirana [20].



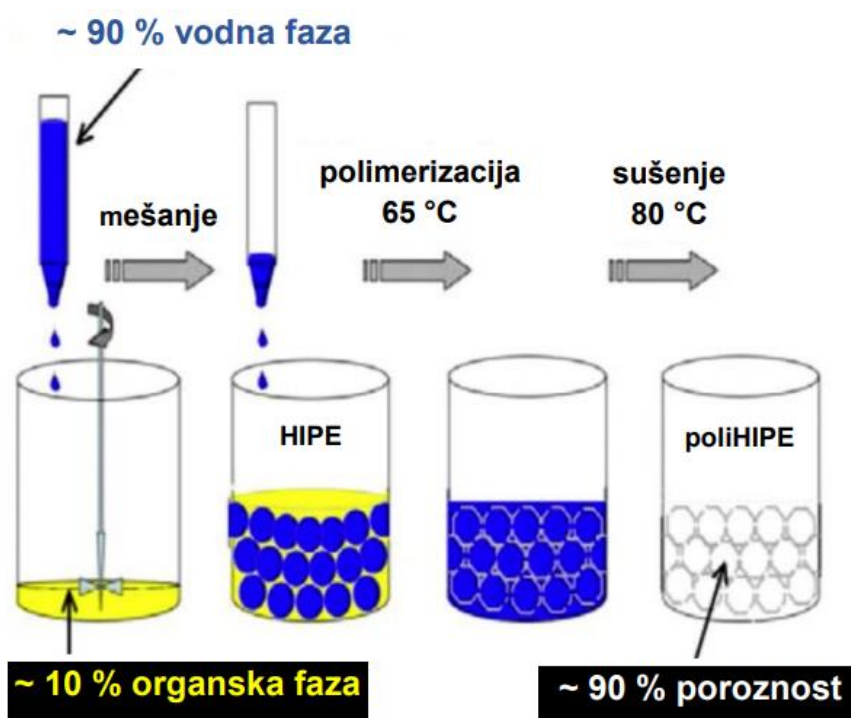
Slika 5: Shematičen prikaz O/W- in W/O-emulzij [20]

Emulzije lahko razdelimo v različne kategorije glede na velikost kapljic. Mikroemulzije imajo premer kapljic 10–100 nm, premer kapljic nanoemulzij se giblje v razponu 40–200 nm, makroemulzije so tiste, katerih premer kapljic je večji od 200 nm.

Mikroemulzije veljajo za enofazni in termodinamsko stabilen sistem, medtem ko so nano- in makroemulzije termodinamsko nestabilni sistemi [20].

2.4.2 PoliHIPE emulzije (HIPE – high internal phase emulsion)

PoliHIPE so porozni polimeri, sintetizirani iz emulzij z visokim deležem notranje faze (HIPE). HIPE emulzije so zelo viskozne, pastozne emulzije, v katerih je glavna notranja faza, ki predstavlja več kot 74 % prostornine, razpršena v neprekinjeni zunanji fazi. V primeru prisotnosti monomerov v zunanji, notranji ali v obeh fazah lahko znotraj HIPE sintetiziramo polimere. Če so monomeri prisotni v notranji fazi, nastane koncentriran lateks, če so prisotni v zunanji fazi, pa je rezultat sinteze poliHIPE. Slika 6 shematično prikazuje nastanek tipičnega W/O-HIPE in sintezo tipičnega poliHIPE [16].



Slika 6: Shematski prikaz nastajanja W/O-HIPE in sinteze poliHIPE [16]

Če so monomeri prisotni v obeh fazah, lahko nastane dvokontinuiran hidrofilno-hidrofobni sistem sicer nezdružljivih polimerov. Poznamo emulzije s srednjo vsebnostjo notranje faze, pri katerih je količina notranje faze 30–40 %, in emulzije z nizko vsebnostjo notranje faze, z vsebnostjo notranje faze pod 30 % [16].

2.4.3 Sestavine emulzije za pripravo poliHIPE

Hidrofilne polimere sintetiziramo iz emulzije diskontinuirane faze v kontinuirani fazi, ki vsebuje hidrofilne monomere. Hidrofilna monomerna faza emulzije je običajno vodna faza, sestavljena iz monomera, zamreževala, emulgatorja in stabilizatorja. Monomer je lahko katerikoli hidrofilni monomer, eden izmed takšnih monomerov je akrilna kislina

(vinilni monomer z nenasičenimi karboksilnimi skupinami). Koncentracija monomerov je v razponu od približno 0,5 do približno 30 masnih odstotkov emulzije, najbolj optimalna je med 5 in 20 masnih odstotkov [21].

Zamreževalo lahko izberemo med različnimi večfunkcionalnimi monomeri, ki so hidrofilni in vsaj delno topni v monomerni komponenti emulzije. Primerna zamreževala so: polialilne spojine, polivinilne spojine, hidroksivinilne spojine in anorganske soli. Koncentracija zamreževala je v razponu od 0,005 do približno 30 masnih odstotkov, optimalna je običajno med 1 in 10 masnih odstotkov [21].

Hidrofilna monomerna faza vsebuje tudi emulgator, ki omogoča nastanek stabilne emulzije. Primeren emulgator ima hidrofobno glavno skupino in hidrofilen rep. Hidrofilna glavna skupina vsebuje od 3 do 7 ogljikovih atomov in omogoča zadostno togost na hidrofobnem koncu molekule ter zmanjša možnost združitve diskontinuirane in kontinuirane faze. Glavna skupina je lahko ciklična skupina z več hidrofobnimi skupinami, za katero je priporočljivo, da ne vsebuje hidrofilnih skupin. Primerni emulgatorji so estri maščobnih kislin in alkilaril polietrski alkoholi. Koncentracija emulgatorja je od 1 do približno 30 masnih odstotkov emulzije, običajno med 1 in 5 masnih odstotkov [21].

V hidrofilni monomerni fazi je prisoten tudi stabilizator, ki preprečuje prehajanje faz oz. koalescenco. Stabilizator je filmotvorna spojina, ki je topna v hidrofilni monomerni fazi in dovolj hidrofobna, da stabilizira medfazno površino med kontinuirano in diskontinuirano fazo emulzije. Ustrezni stabilizatorji delujejo tako, da tvorijo neprekinjen film s prepletanjem razmeroma močnih polimernih verig. Primerni stabilizatorji so različni naravni in sintetični polimeri, kot so derivati celuloze, poliakrilati, polialkilenglikoli, delno hidroliziran polivinil alkohol (PVA, npr. manj kot 70–80 % hidrolizirane) in drugi polioli. Optimalna koncentracija je odvisna od sestave emulzije. Na splošno so primerne koncentracije stabilizatorja od približno 0,001 do približno 2 masna odstotka emulzije. Uporabijo se lahko tudi višje koncentracije stabilizatorja, vendar je pri koncentracijah nad 2 masna odstotka stabilizator težko popolnoma odstraniti. Najbolj optimalna koncentracija stabilizatorja se giblje med 0,001 in 0,7 masnega odstotka. Če je stabilizator pridobljen kot trdna snov, ga običajno raztopimo v vodnem topilu in to raztopino dodamo hidrofilni monomerni fazi. Uporabljajo se raztopine v razponu koncentracij med 1 in 2 masna odstotka stabilizatorja [21].

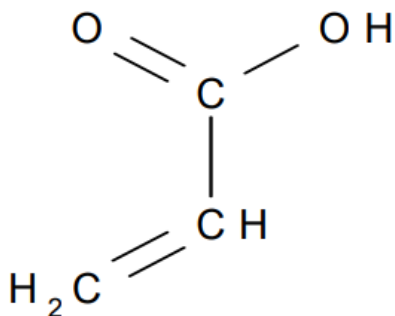
Hidrofilna monomerna faza običajno vsebuje tudi iniciator. Iniciator polimerizacije je lahko katerikoli hidrofilni iniciator, ki ne vpliva na stabilnost emulzije. Primerni iniciatorji so natrijevi, kalijeve in amonijeve persulfati in perklorati ter vodotopni iniciatorji. Najbolj primeren za uporabo je amonijev persulfat. Količina uporabljenega iniciatorja je odvisna od zelene hitrosti polimerizacije, koncentracija pa se giblje med 0,01 in 5 masnih odstotkov. Iniciatorji se lahko uporabijo samostojno ali v kombinaciji z drugimi iniciatorji, redukcijskimi sredstvi ali katalizatorji [21].

V hidrofilni monomerni fazi je pogosto prisotno tudi hidrofilno topilo, ki se uporabi za raztapljanje hidrofilnih komponent emulzije, pridobljenih v trdni obliki, ali za povečanje prostornine hidrofilne monomerne faze. Poleg hidrofilne monomerne faze emulzija vsebuje tudi oljno diskontinuirano fazo, ki lahko vključuje številna organska topila, ki so nemešljiva s hidrofilno monomerno fazo. Primerna organska topila so alifatski, aromatski, halogenirani ali drugi ogljikovodiki, prednostno organsko topilo pa je toluen. Količina diskontinuirane faze v emulziji predstavlja pomemben dejavnik fizikalnih lastnosti hidrofilnega polimera. Količina diskontinuirane faze vpliva na prostornino praznine, gostoto in površino hidrofilnega polimera, ki nastane pri polimerizaciji. Masni delež diskontinuirane faze je lahko vse od 10 do 60 % ali celo 99 % emulzije [21].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali in reagenti

V sklopu izvedbe diplomske naloge smo uporabili Tencel vlakna celuloze proizvajalca Lenzing (LENZING™ Lyocell, FCP 10/300/M). Za grafitiranje smo uporabili akrilno kislino proizvajalca Helios, ki smo jo pred uporabo očistili z aluminijevim oksidom (Al_2O_3 , 98 %, Sigma Aldrich). Formula akrilne kisline je prikazana na sliki 7.



Slika 7: Formula akrilne kisline [22]

Za pripravo grafitirane celuloze smo uporabili še cerijev amonijev nitrat IV (ACS, 98,5 %, Alfa Aesar), dušikovo kislino (HNO_3 , 65 %, Carlo Erba). Za pripravo poliHIPE emulzije smo uporabili natrijev hidroksid (NaOH, Fischer Scientific) v obliki granul, akrilno kislino (Helios), zamreževalo N, N' – metilenbisakrilamid (MBA, 97 %, Alfa Aesar), iniciator amonijev persulfat (APS, ACS, 98 %, Alfa Aesar), sufraktanta Span 80 (Fluka) in raztopino Triton X-405 (70 %, Sigma Aldrich), redukcijsko sredstvo N, N, N', N' – tetrametiletildiamin (TEMED, 99 %, Alfa Aesar) in toluen (99,9 %, LabExpert).

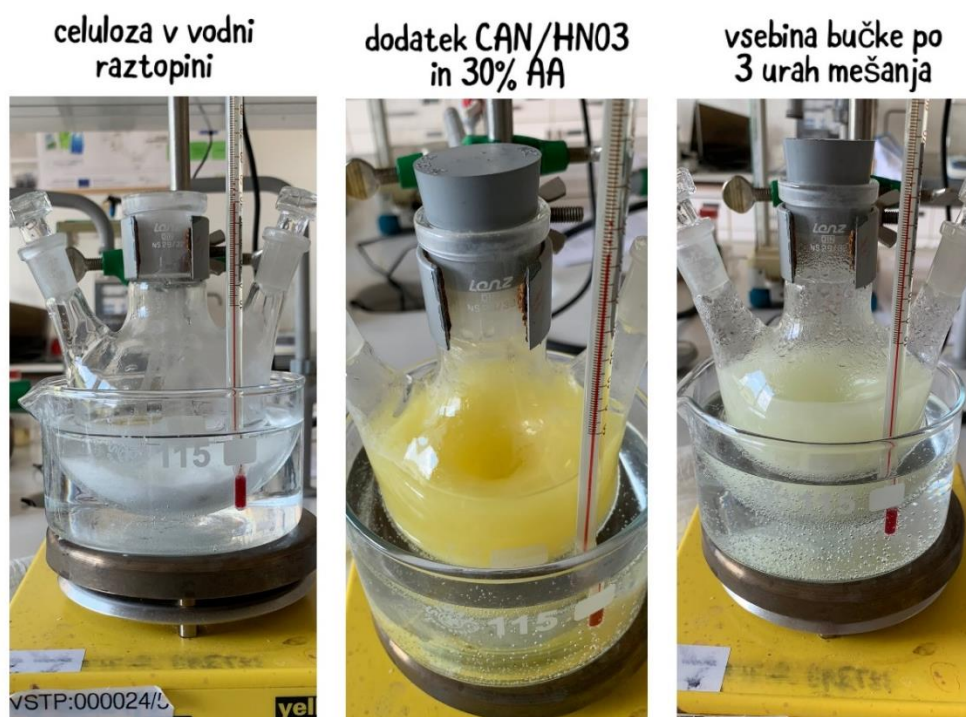
3.2 Laboratorijska oprema

Od laboratorijske opreme smo uporabili čaše (100 mL), volumetrično bučko (100 mL), bučko s tremi vratovi (250 mL), bučko s tremi vratovi (500 mL), termometer, magnetno mešalo, mešalček, kristalizirko, nučo s frito, urno steklo, digitalno laboratorijsko mešalo, lij kapalnik, dvižno mizico, plastično embalažo, lesen podstavek za bučko, plastične kapalke, elektronsko pipeto in filter papir.

3.3 Priprava grafitirane celuloze

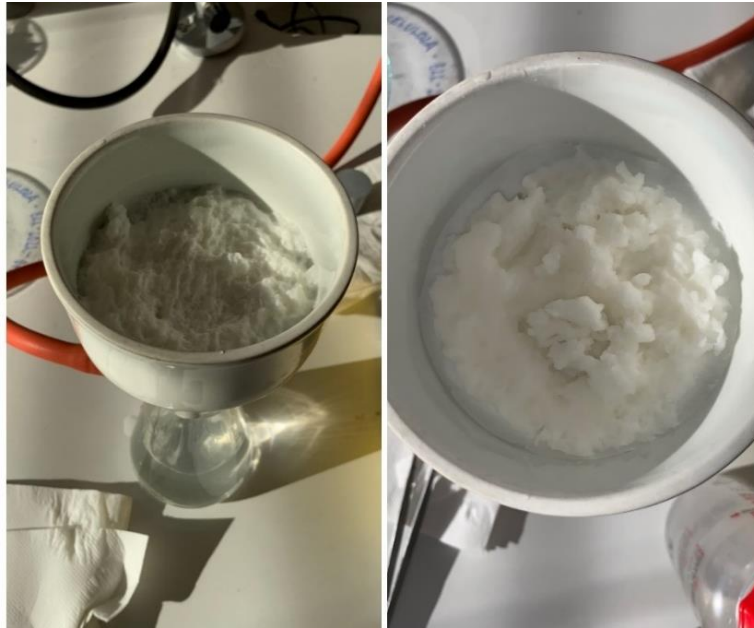
Pred začetkom smo akrilno kislino prefiltrirali skozi plast aluminijevega oksida, da smo iz nje odstranili inhibitorje. S pripravo grafitirane celuloze smo pričeli tako, da smo najprej pripravili 100 mL raztopine CAN/ HNO_3 . V 100 mL volumetrično bučko smo zatehtali 1,102 g cerijevega amonijevega nitrata in 1,949 g dušikove kisline. V 250 mL bučko smo zatehtali 4 g suhe celuloze, v našem primeru Tencel vlaken. Dodali smo 100 mL vode, pri čemer smo morali upoštevati vlažnost celuloze, ki smo jo predhodno

izmerili. Vsebino bučke smo pri temperaturi 50 °C mešali približno 15 minut. Po 15 minutah smo dodali raztopino CAN/HNO₃, premešali ter dodali še 30 % akrilne kisline glede na suho maso celuloze. Volumen akrilne kisline smo izračunali iz podatka o suhi celulozi in gostoti akrilne kisline. Po dodatku akrilne kisline smo nadaljevali z mešanjem pri temperaturi 50 °C še 3 ure. Slika 8 prikazuje vsebino bučke celuloze na začetku mešanja, po dodatku raztopine CAN/HNO₃ in po treh urah mešanja..



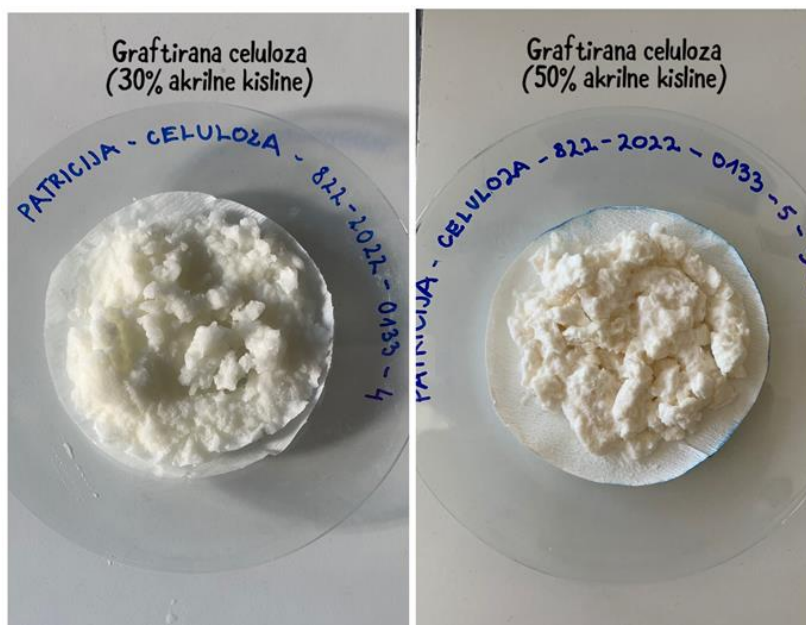
Slika 8: Potek reakcije graftiranja akrilne kisline na celulozo

Po 3 urah smo vsebino bučke odnučirali in sprali petkrat z vročo vodo in acetonom. Na sliki 9 je prikazana graftirana celuloza po nučiranju.



Slika 9: Nučiranje grafitirane celuloze

Vsebino bučke smo prenesli na urno steklo, ki smo ga predhodno stehali in postavili v sušilnik na 105 °C, kjer smo vsebino bučke posušili do konstantne mase. Enak postopek smo uporabili še za grafitirano celulozo, ki smo ji dodali 50-odstotni množinski delež akrilne kisline. Grafitirani celulozi s 30-% in 50-% dodatkom akrilne kisline, ki smo ju uporabili, sta prikazani na sliki 10.



Slika 10: Grafitirani celulozi s 30 in 50 % akrilne kisline

Vzorci grafitirane celuloze so prikazani v tabeli 1.

Tabela 1: Vzorci grafitirane celuloze

| Oznaka vzorca | Oznaka vzorca v laboratoriju | Dodatek akrilne kisline [mol %] |
|---------------|------------------------------|---------------------------------|
| 4 | 822_2022_0133-4 | 30 |
| 5 | 822_2022_0133-5 | 50 |

3.3.1 Delež grafitiranja akrilne kisline na celulozo

Za izračun deleža grafitiranja smo potrebovali začetno in končno maso celuloze. Ker je celuloza vsebovala vodo, smo morali to tudi upoštevati. Z uporabo analizatorja vlage smo izmerili vlažnost nefunkcionalizirane celuloze in celuloze, grafitirane s 30 % akrilne kisline ter celuloze, grafitirane s 50 % akrilne kisline. Od začetne in končne mase smo odšteli vsebovano vodo. Delež grafitiranja smo izračunali po enačbi 1:

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

pri čemer je:

- G - delež grafitiranja (%),
- m_k - končna masa celuloze (g),
- m_z - začetna masa celuloze (g).

3.4 Priprava poliHIPE emulzije

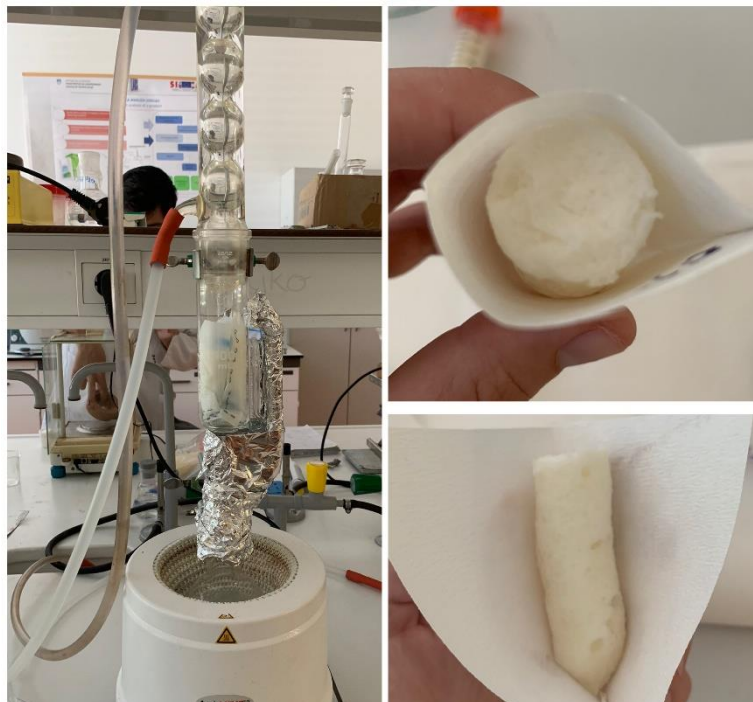
Najprej smo pripravili poliHIPE brez dodatka celuloze, ki smo ga uporabili kot referenčni vzorec. V 500 mL bučko smo zatehtali 1,68 g NaOH in 15,12 g deionizirane vode. Raztopini v bučki smo dodali 3,42 g akrilne kisline. V 200 mL čašo smo zatehtali 0,82 g zamreževala MBA, 5,64 g sufraktanta Triton X-405 in 0,26 g iniciatorja. Vsebinsko čaše smo premešali in dodali v bučko, torej k raztopini NaOH, deionizirane vode in akrilne kisline. Pričeli smo z mešanjem na 400 rpm in po kapljicah dodajali 80 mL toluena. Po dodatku celotnega toluena smo mešali še 30 minut na 400 rpm.

Pri sintezi poliHIPE s funkcionalizirano in nefunkcionalizirano celulozo smo postopek priprave poliHIPE izvedli na enak, zgoraj opisan način, le da smo v bučko dodali še določeno količino funkcionalizirane oz. nefunkcionalizirane celuloze. Na sliki 11 je prikazana priprava poliHIPE brez dodatka celuloze.



Slika 11: Priprava poliHIPE brez dodatka celuloze

Po 30-minutnem mešanju smo poliHIPE emulzijo prenesli v kalup in slednjega postavili v sušilnik na 50 °C za 20 ur. Na koncu smo poliHIPE spirali v Soxhletovem aparatu 8 ur z vročo vodo in nato še z etanolom. Soxhletov aparat z vsebino poliHIPE je prikazan na sliki 12.



Slika 12: Spiranje poliHIPE s Soxhletovim aparatom

V sklopu eksperimentalnega dela smo pripravili 9 visoko poroznih polimerov (poliHIPE). Najprej smo opravili dve sintezi poliHIPE brez dodatkov, potem smo opravili 4 sinteze z različnimi deleži nefunkcionalizirane celuloze (1, 5, 10 in 15 %), na koncu pa smo opravili še dve sintezi z grafitirano celulozo. Odločili smo se, da bomo izvedli eno sintezo z 10 % grafitirane celuloze, ki vsebuje 30 % dodatek akrilne kisline, in drugo sintezo z 10 % grafitirane celuloze, ki vsebuje 50 % dodatek akrilne kisline, ter ju med seboj primerjali. V tabeli 2 so prikazani pripravljene vzorci visoko poroznih polimerov (poliHIPE).

Tabela 2: Vzorci visoko poroznih polimerov (poliHIPE)

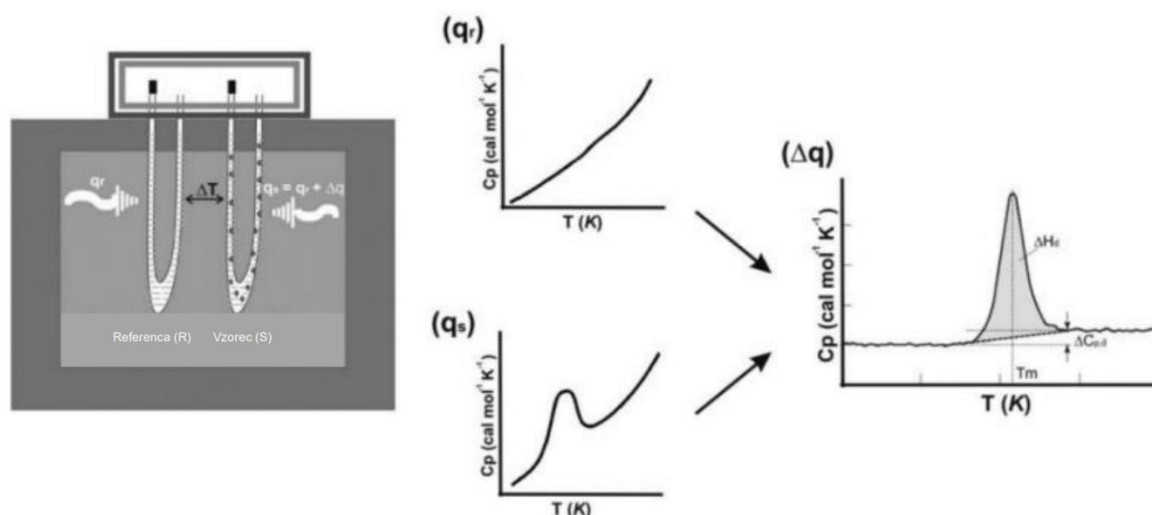
| Oznaka vzorca v laboratoriju | Oznaka vzorca | Vrsta celuloze | Delež celuloze [%] | Delež zamreževala (MBA) [%] |
|------------------------------|------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|
| 2 | 822_2022_0133-2 | brez celuloze | / | 10 |
| 3 | 822_2022_0133-3 | brez celuloze | / | 10 |
| 6 | 822_2022_0133-6 | nefunkcionalizirana | 1 | 10 |
| 7 | 822_2022_0133-7 | nefunkcionalizirana | 5 | 10 |
| 8 | 822_2022_0133-8 | nefunkcionalizirana | 10 | 10 |
| 9 | 822_2022_0133-9 | graftirana (30 % AA) | 10 | 10 |
| 10 | 822_2022_0133-10 | graftirana (50 % AA) | 10 | 10 |
| 11 | 822_2022_0133-11 | nefunkcionalizirana | 15 | 10 |
| 12 | 822_2022_0133-12 | nefunkcionalizirana | 5 | 20 |

3.5 Karakterizacija

3.5.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Kalorimetrija je osnovna tehnika za merjenje toplotnih lastnosti materialov, s katero ugotavljamo povezavo med temperaturo in specifičnimi fizikalnimi lastnostmi snovi. Kalorimetri se pogosto uporabljajo v kemiji, biokemiji, celični biologiji, biotehnologiji, farmakologiji in v zadnjem času tudi v nanoznanosti za merjenje termodinamičnih lastnosti biomolekul in materialov nano velikosti. Med različnimi vrstami kalorimetrov je priljubljen diferenčni dinamični kalorimeter (DSC). DSC je termična naprava za analizo, ki meri, kako se fizikalne lastnosti vzorca spreminjajo skupaj s temperaturo v odvisnosti od časa. Med spreminjanjem temperature DSC izmeri količino toplote, ki jo absorbira vzorec na podlagi temperaturne razlike med vzorcem in referenčnim vzorcem. DSC se pogosto uporablja za preučevanje biokemijskih reakcij, kot so posamezni molekularni prehodi molekule iz ene konformacije v drugo. Temperature toplotnih prehodov vzorcev se določajo tudi v raztopini, trdni snovi ali mešanih fazah, kot so suspenzije [23].

Eksperimentalna postavitve za poskus DSC je prikazana na sliki 13.



Slika 13: Eksperimentalna postavitve za poizkus DSC [23]

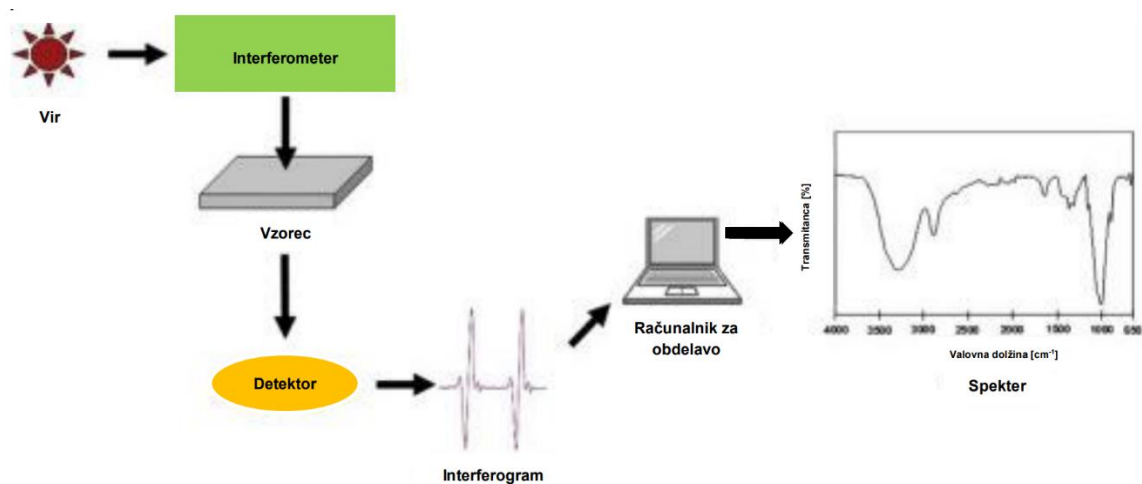
Količina toplote, ki je potrebna za povečanje temperature celice vzorca (q_s), je večja od tiste, ki je potrebna za referenčno celico (q_r), zaradi presežka toplote, ki jo absorbirajo molekule v vzorcu (q). Dobljeni posnetki DSC z odštetjem referenčnega vzorca kažejo, kako se ta presežna toplota spreminja v odvisnosti od temperature [23].

Meritve diferenčne dinamične kalorimetrije smo izvedli na napravi Mettler Toledo DSC 2. Vzorce poroznih polimerov in celuloze smo enkrat segrevali od 25 °C do 180 °C.

3.5.2 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR) je tehnika, ki se uporablja za pridobivanje infrardečega spektra absorpcije, emisije in fotoprevodnosti trdne snovi, tekočine in plina [24].

Infrardeči spektrometer s Fourierjevo transformacijo je eden od instrumentov, ki temeljijo na infrardeči spektroskopiji. Je najsodobnejši spektrometer in ima prednost pred drugimi disperzijskimi spektrometri. Razlogi za to so njegova visoka natančnost, točnost, hitrost, povečana občutljivost, enostavno upravljanje in neškodljivost za vzorce. Temelj infrardeče spektroskopske tehnologije so atomske vibracije molekule, ki absorbira le določene frekvence in energije infrardečega sevanja. Molekule je mogoče zaznati in razvrstiti s FT-IR, saj imajo različne molekule različni infrardeči spekter. Blokovni diagram delovnega postopka FT-IR je prikazan na sliki 14 [25].



Slika 14: Delovni postopek FT-IR [25]

Spektrometer FT-IR v bistvu uporablja interferometer za merjenje energije, ki se prenaša na vzorec. Infrardeče sevanje, ki ga oddaja črno telo, doseže interferometer, kjer se izvede spektralno kodiranje signalov. Nastali interferogramski signal se prenaša skozi površino vzorca ali se od nje odbija, kjer se absorbirajo določene energijske valovne dolžine. Žarek na koncu preide skozi detektor in se nadalje prenese v računalnik za obdelavo, kjer se izvede Fourierjeva transformacija energijskih signalov [25].

Kemijsko sestavo vzorcev celuloze in poliHIPE smo določili z infrardečo spektroskopijo (FT-IR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Za meritev smo uporabili FT-IR-spektrometer Perkin Elmer Spectrum 65. Za vsak vzorec smo izvedli meritev valovnega števila v območju od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} . Vrednost resolucije meritev je znašala 4 cm^{-1} .

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Delež grafitiranja akrilne kisline na celulozo

Po enačbi 1 smo izračunali delež grafitiranja. Rezultati deleža grafitiranja za celulozo, grafitirano s 30 % in 50 % akrilne kisline, so prikazani v tabeli 3. Kot je razvidno iz tabele, je bil delež grafitirane akrilne kisline relativno majhen, in sicer je v primeru grafitiranja s 30 % akrilne kisline znašal 1 % in v primeru grafitiranja s 50 % akrilne kisline nekaj več kot 5 %.

Tabela 3: Delež grafitiranja celuloze

| Oznaka vzorca | Delež dodane akrilne kisline [%] | Delež grafitiranja G [%] |
|---------------|----------------------------------|--------------------------|
| 4 | 30 | 1,0 |
| 5 | 50 | 5,1 |

4.2 PoliHIPE

Prvo sintezo poliHIPE materiala (vzorec 2) smo izvedli z uporabo Span 80 kot surfaktanta. Uporabljen surfaktant se je izkazal kot neustrezen, saj ni dovolj dobro stabiliziral emulzije, ki je razpadla, in posledično je bila ta sinteza neuspešna.



Slika 15: Ločitev faz emulzije

Pri sintezi je prišlo do ločitve faz, kar je dobro razvidno s slike 15. Razlog za to je bila uporaba surfaktanta Span 80. Pri dodatku surfaktanta Span 80 se zamreževalo in natrijev hidroksid nista raztopila. Prav tako Span 80 ni ustrezno stabiliziral emulzije. Med mešanjem vsebine bučke je bila opazna precej redka raztopina. Na podlagi tega smo predvidevali, da poliHIPE ne bo nastal, saj raztopina ni bila podobna emulziji. V nadaljevanju smo Span 80 zamenjali s Tritonom X-405, ki se je izkazal kot ustrezen

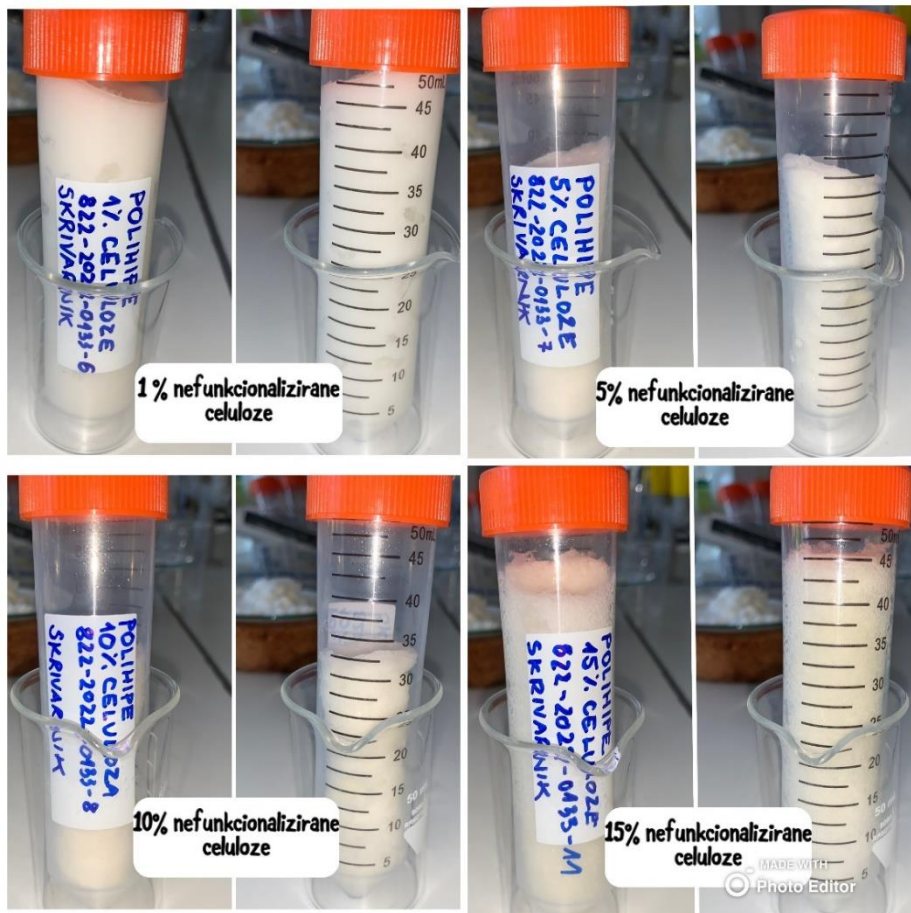
surfaktant, saj je omogočal ustrezno stabilizacijo emulzije. Na sliki 16 je prikazan poliHIPE 3.



Slika 16: PoliHIPE 3 brez dodane celuloze

Po enakem postopku smo sintetizirali vse nadaljnje poliHIPE. V tem primeru je prišlo do ustrezne polimerizacije emulzije in sinteze poliHIPE 3, prikazanega na sliki 16.

Pripravili smo še poliHIPE z dodatkom 1, 5, 10 in 15 % celuloze, ki so prikazani na sliki 17.



Slika 17: PolihIPE z dodatkom 1, 5, 10 in 15 % celuloze

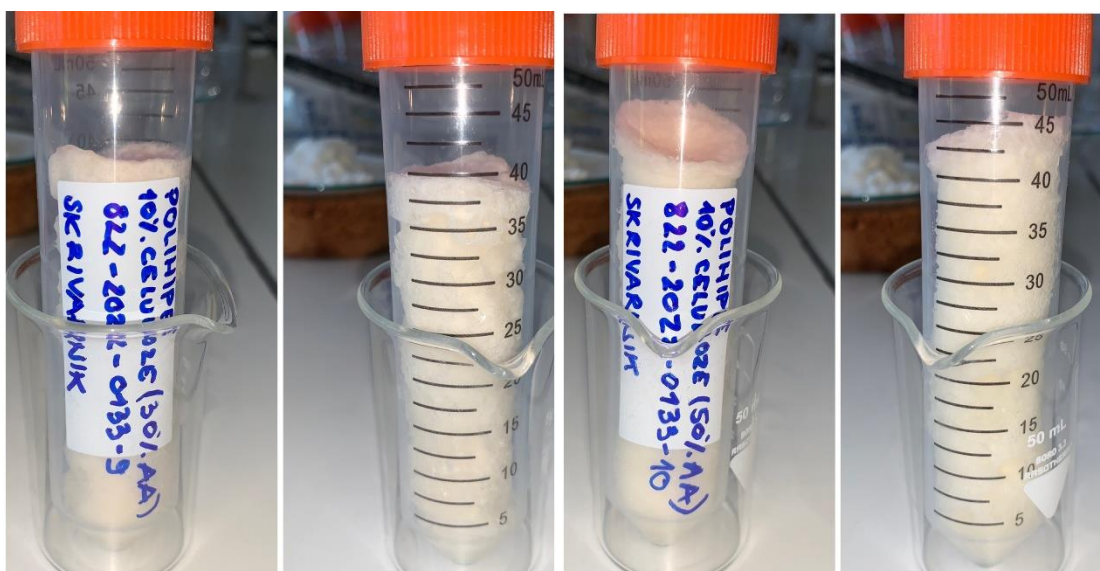
S slike 17 je razvidno, da je med polimerizacijo najbolj razpadel vzorec polihIPE 11 s 15 % dodatkom celuloze. V primeru vzorca 11 so namreč vidne največje pore na površini. Na osnovi tega lahko zaključimo, da dodatek celuloze destabilizira emulzijo. Produkt polihIPE 6 z 1 % celuloze ni nastal zaradi neustrezne temperature polimerizacije. Produkt polihIPE 6 z 1 % celuloze je prikazan na sliki 18.



Slika 18: Produkt sinteze poliHIPE 6 z 1 % celuloze

S slike 18 je razvidno, da poliHIPE 6 z dodatkom 1 % nefunkcionalizirane celuloze ni nastal, saj se je temperatura med polimerizacijo znižala na sobno temperaturo in polimerizacija ni ustrezno potekla.

Na sliki 19 sta prikazana poliHIPE 9 in 10, ki smo ju dobili z dodatkom navedenih grafitiranih celuloz.



Slika 19: PoliHIPE 9 in 10 z dodatkom 10 % celuloze, grafitirane s 30 % in 50 % akrilne kisline

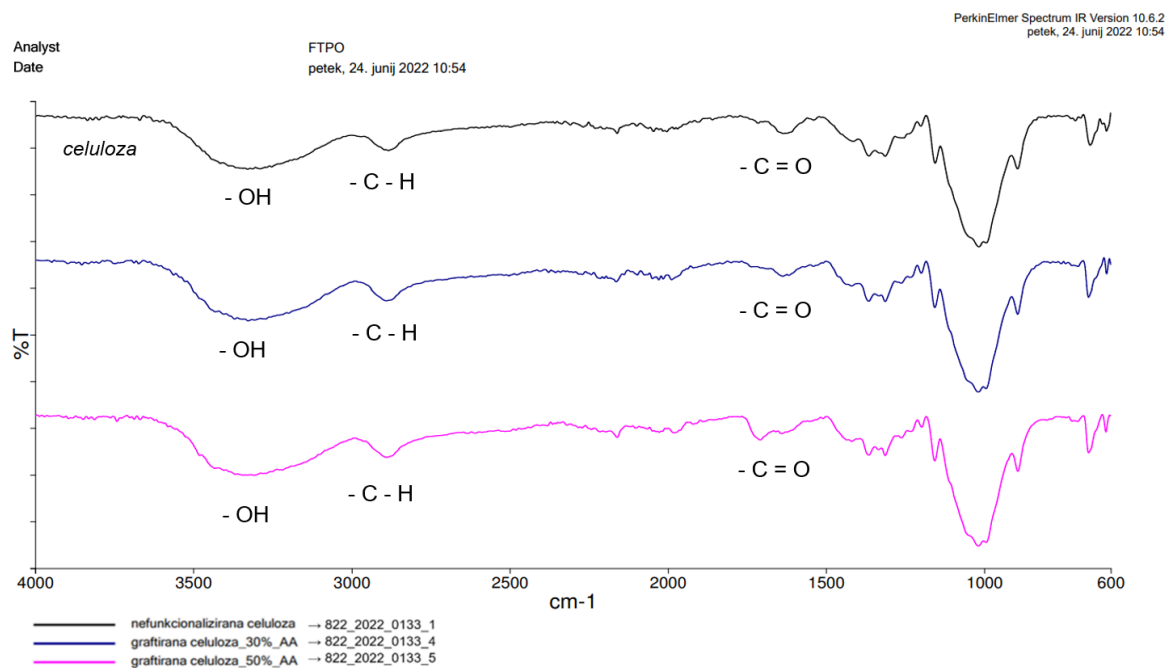
Pri poliHIPE 9 z dodatkom 10 % grafitirane celuloze s 30 % akrilne kisline se je nekaj toluena izločilo iz poliHIPE, zato smo dobili manjšo količino produkta, kar je dobro razvidno s slike 19. Za sintezo poliHIPE bi bilo bolj ustrezno uporabiti celulozo grafitirano s 50 % akrilne kisline, saj v tem primeru ni prišlo do izločanja toluena. Prav tako so na površini vzorcev vidne večje pore.

PoliHIPE materiali so se po sušenju na temperaturi 50 °C in po spiranju s Soxhletovim aparatom nekoliko skrčili, zato smo poskusili z dodatkom večje količine zamreževala (20 %), da bi preprečili ta problem. Ugotovili smo, da ni bilo bistvene razlike med dodatkom 10 % in 20 % zamreževala.

4.3 Karakterizacija

4.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

FT-IR-spektri nefunkcionaliziranih celuloznih vlaken, ki se nahajajo v prilogi 1, grafitirane celuloze 4, ki se nahajajo v prilogi 2, in grafitirane celuloze 5, ki se nahajajo v prilogi 3, so prikazani na sliki 20.

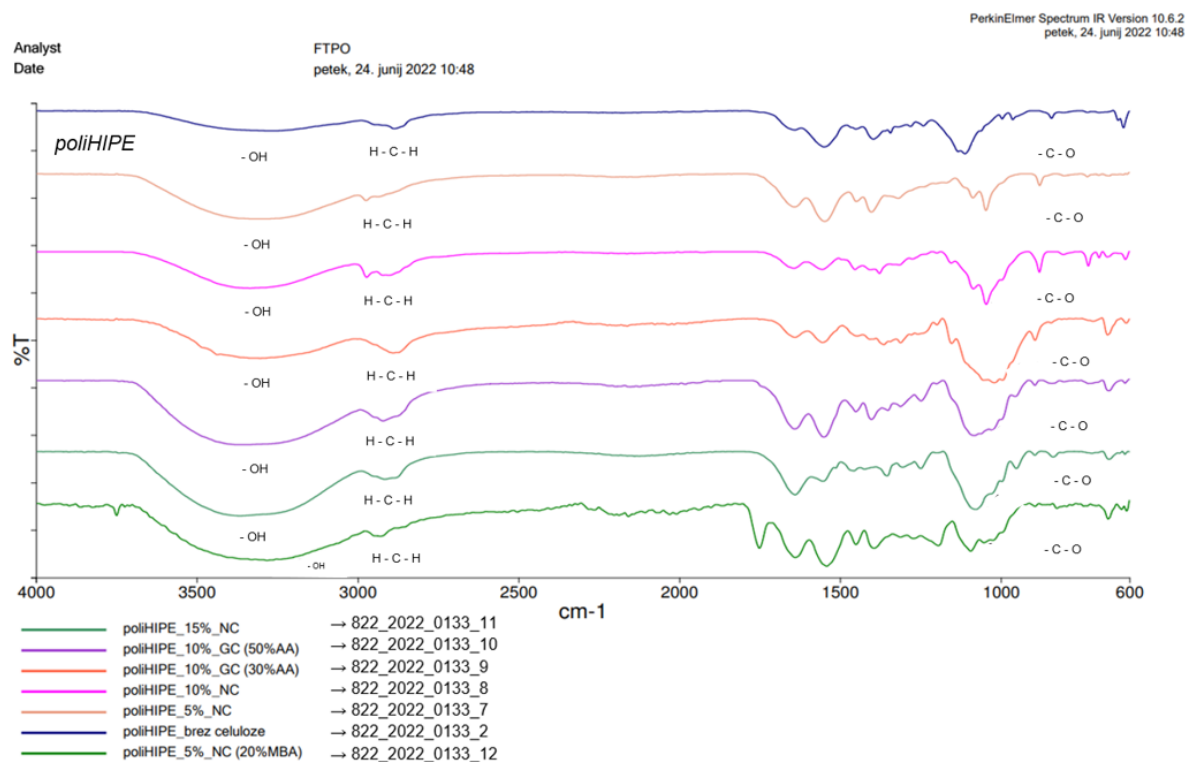


Slika 20: Primerjava FT-IR-spektrov celuloze (— celuloza: vzorec 1, — grafitirana celuloza, sintetizirana s 30 % AA: vzorec 4, — grafitirana celuloza, sintetizirana s 30 % AA: vzorec 5)

Iz FT-IR-spektrov je razvidno, da ni bistvene razlike med spektrom celuloze in celuloze 4 in 5. Signali pri 3332,6 cm^{-1} (celuloza), 3327,4 cm^{-1} (grafitirana celuloza 4) in 3337,9 cm^{-1} (grafitirana celuloza 5) potrjujejo vsebnost hidroksilne skupine v vzorcih celuloze. Signala pri 2891,2 cm^{-1} pri vzorcih grafitirane celuloze in signal 2886 cm^{-1} pri vzorcu

celuloze kažejo na prisotnost C-H skupine v vzorcu. Signali pri 1634 cm^{-1} , $1642,1\text{ cm}^{-1}$ in $1710,5\text{ cm}^{-1}$ pri vzorcih potrjujejo vsebnost -C=O, -C-O funkcionalnih skupin. FT-IR-spektri vseh treh vzorcev so si med seboj zelo podobni, glavna razlika je vidna pri signalih, ki dokazujejo vsebnost C=O skupine, gre namreč za signal, ki potrjuje grafitiranje, saj te skupine v celulozi ni, je pa prisotna v poliakrilni kislini. S FT-IR-spektroskopijo smo potrdili uspešno grafitiranje AA na celulozo.

Slika 21 prikazuje FT-IR-spektre vzorcev visoko poroznih polimerov (poliHIPE).

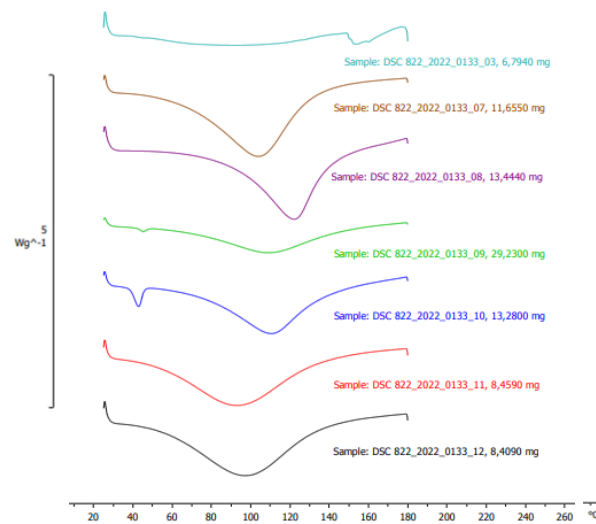


Slika 21: Primerjava FT-IR-spektrov visoko poroznih polimerov (— poliHIPE: vzorec 2, — poliHIPE s 5 % celuloze: vzorec 7, — poliHIPE z 10 % celuloze: vzorec 8, — poliHIPE z 10 % grafitirane celuloze 4: vzorec 9, — poliHIPE z 10 % grafitirane celuloze 5: vzorec 10, — poliHIPE s 15 % celuloze: vzorec 11, — poliHIPE s 5 % celuloze in 20 % MBA)

Iz FT-IR-spektrov na sliki 21 je mogoče opaziti močan signal pri $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, ki nakazuje na signal, značilen za hidroksilno skupino (O-H). Asimetrična raztezna vibracija metilena (CH_2) je opažena pri $2800\text{--}2975\text{ cm}^{-1}$. Vse zgoraj navedene skupine so funkcionalne skupine celuloze, pri čemer je mogoče ugotoviti, da funkcionalne skupine obstajajo tako v vlaknih celuloze kot tudi v visoko poroznem polimeru, kar potrjuje sintezo kompozitnega poliHIPE materiala. Signal značilen za karbonilno skupino je opažen pri 1200 cm^{-1} . Če primerjamo FT-IR-spektre visoko poroznih polimerov, opazimo, da so pri vzorcih poliHIPE, ki vsebujejo celulozo, signali izrazitejši kot pri poliHIPE 3 (priloga 4), ki v sestavi nima prisotne celuloze. S FT-IR-spektroskopijo smo potrdili grafitiranje celuloze in sintezo poliHIPE na osnovi akrilne kisline z različnimi deleži celuloze (FT-IR-spektri so prikazani v prilogah 4–10).

4.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

DSC-termogrami poliHIPE vzorcev so prikazani na sliki 22. Kot lahko zaključimo iz termograma, je celuloza po funkcionalizaciji z akrilno kislino ostala higroskopična, saj zgolj na grafu poliHIPE materiala brez celuloze ni prisoten endotermni signal z minimumom pri cca 100 °C, ki nakazuje vsebnost topila (acetona) v polimeru.



Slika 22: DSC-termogrami krivulj vzorcev visoko poroznih polimerov (poliHIPE)

5 SKLEP

Visoko porozen kompozitni polimerni material (poliHIPE) smo uspešno sintetizirali z uporabo zamreževala MBA, iniciatorja APS, sufraktanta Triton X-405, redukcijskega sredstva TEMED in organskega topila toluen. Pri sintezi poliHIPE 2 brez dodatka celuloze poliHIPE ni nastal, saj smo namesto sufraktanta Triton X-405 uporabili Span 80, ki se je izkazal kot neustrezen za stabilizacijo takšne emulzije. Po dodatku drugega sufraktanta (Triton X-405) smo uspeli pripraviti visoko porozne polimere (poliHIPE). Sufraktant Triton X-405 smo dodali za stabilizacijo emulzije. Pri sintezi poliHIPE 6 z dodatkom 1 % celuloze je prišlo do nekontroliranega ohlajanja sušilnika s temperature 50 °C na 25 °C, zato poliHIPE ni nastal, saj pogoji sinteze niso bili ustrezni. Predvidevali smo, da bo z uporabo nižjega deleža celuloze v vzorcu poliHIPE bolj stabilen, vendar temu ni bilo tako, saj sta bila poliHIPE 9 in 10, ki sta vsebovala 10 % grafitirane celuloze, bistveno bolj stabilna in porozna od polimerov, ki so vsebovali nižji delež celuloze. Menimo, da je razlog za stabilnost poliHIPE z 10 % celuloze ravno to, da je bila celuloza predhodno grafitirana. PoliHIPE 11 s 15 % celuloze je imel največji delež interne faze izmed ostalih pripravljenih visoko poroznih polimerov, vendar pa zaradi uporabe celuloze, ki ni bila predhodno grafitirana, ta poliHIPE ni bil stabilen, saj so bile vidne pore zaradi razpada. Torej, če uporabimo nefunkcionalizirano celulozo, bo poliHIPE, ki bo vseboval majhen delež le-te, bolj stabilen od tistega, ki bo vseboval večji delež. Če pa pri pripravi poliHIPE uporabimo grafitirano celulozo, lahko dodamo večji delež le-te in vseeno dobimo stabilen poliHIPE. Če torej povzamemo, smo ugotovili, da večji delež celuloze pozitivno vpliva na stabilnost, a celuloza mora biti grafitirana. Med izvedbo eksperimentalnega dela smo ugotovili, da poliHIPE z nefunkcionalizirano celulozo bistveno bolj navzema vodo kot poliHIPE, ki vsebuje funkcionalizirano celulozo. Do omenjene ugotovitve smo prišli med spiranjem s Soxhletovim aparatom, kjer je poliHIPE 10 s 15 % nefunkcionalizirane celuloze absorbiral bistveno večjo količino vode. Te ugotovitve smo potrdili tudi z DSC-analizo. FT-IR-analiza je potrdila strukturo poli(akrilne) kisline, zamrežene z metilenbisakrilamidom (MBA). Spekter FT-IR je dokazal, da je bila polimerizacija z grafitiranjem uspešno izvedena, saj je po funkcionalizaciji prisoten nov signal pri 1710,5 cm^{-1} (karbonilna skupina) in z zmanjšanjem intenzivnosti hidroksilne skupine pri 3300 - 3400 cm^{-1} .

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] J. Credou, R. Faddoul, T. Berthelot, One-step and eco-friendly modification of cellulose membranes by polymer grafting, *RSC Adv.* 4 (2014) 60959–60969. <https://doi.org/10.1039/c4ra11219a>.
- [2] S. Liyanage, S. Acharya, P. Parajuli, J.L. Shamshina, N. Abidi, Production and surface modification of cellulose bioproducts, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13193433>.
- [3] N. R. Cameron, High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 1439–1449. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.097>.
- [4] A. Sannino, C. Demitri, M. Madaghiele, Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications, *Materials (Basel)*. 2 (2009) 353–373. <https://doi.org/10.3390/ma2020353>.
- [5] F. Luis, G. Moncayo, *Cellulose and Cellulose Composites Modification, Characterization and Applications*, (2015)
- [6] M. Bringmann, B. Landrein, C. Schudoma, O. Hamant, M. T. Hauser, S. Persson, Cracking the elusive alignment hypothesis: The microtubule-cellulose synthase nexus unraveled, *Trends Plant Sci.* 17 (2012) 666–674. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2012.06.003>.
- [7] T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, M. P. Staiger, A critical review of all-cellulose composites, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1171–1186. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5774-3>.
- [8] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink, A. Bohn, *Polymer Science Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material Angewandte*, (2005) 3358–3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- [9] R. Jonas, L. F. Farah, Production and application of microbial cellulose, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 101–106. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00197-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00197-3).
- [10] D. Klemm, D. Schumann, U. Udhardt, S. Marsch, Bacterial synthesized cellulose $\text{\textcircled{D}}$ arti $\text{\textcircled{c}}$ ial blood vessels for microsurgery, 26 (2001).
- [11] B. Tosh, C. R. Routray, Grafting of cellulose based materials : a review, *Chem. Sci. Rev. Lett.* 3 (2014) 74–92.
- [12] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, S. Perrier, Cellulose modification by polymer grafting: A review, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2046–2064. <https://doi.org/10.1039/b808639g>.
- [13] V. Kumar Thakur, *Cellulose-based graft copolymers: Structure and chemistry*, (2015)

- [14] G. Gurdağ, M. Yaşar, M. A. Gurkaynak, Graft copolymerization of acrylic acid on cellulose: Reaction kinetics of copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 929–934.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19971031\)66:5<929::aid-app13>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19971031)66:5<929::aid-app13>3.0.co;2-i).
- [15] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, Design and preparation of porous polymers, *Chem. Rev.* 112 (2012) 3959–4015.
<https://doi.org/10.1021/cr200440z>.
- [16] M. S. Silverstein, PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 199–234.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.003>.
- [17] S. Qiu, T. Ben, *Porous Polymers: Design, Synthesis and Applications*, 2015.
<https://books.google.com/books?id=cgLsCgAAQBAJ&pgis=1>.
- [18] M. T. Gokmen, F. E. Du Prez, Porous polymer particles - A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 365–405.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.006>.
- [19] N.B. McKeown, P.M. Budd, Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials, *Macromolecules.* 43 (2010) 5163–5176.
<https://doi.org/10.1021/ma1006396>.
- [20] M. Maccagno, Formulazione di nanoemulsioni stabilizzate da nanocristalli di cellulosa = Formulation of nanoemulsions stabilized by cellulose nanocrystals, (2020).
<https://webthesis.biblio.polito.it/13683/>.
- [21] B. Haliday, E. M. McChutchen, Doyle, *Hydrophilic polymeric material and method of preparation*, (2014)
- [22] E. Commission, *European Union Risk Assessment Report*, 2002.
- [23] D. D. Ebert, S. Nobis, D. Lehr, H. Baumeister, H. Riper, R.P. Auerbach, F. Snoek, P. Cuijpers, M. Berking, The 6-month effectiveness of Internet-based guided self-help for depression in adults with Type 1 and 2 diabetes mellitus, *Diabet. Med.* 34 (2017) 99–107.
<https://doi.org/10.1111/dme.13173>.
- [24] A. Pandey, C. Larroche, M. Nampoothiri, M. Taherzadeh, R. Höfer, *Sugar and starch-based biorefineries*, Elsevier, 2015.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63453-5.01001-6>.
- [25] J. Gammon, *Aviation fuel quality control procedures: 4th Edition*, 2009.

SEZNAM SLIK

| | |
|--|----|
| Slika 1: Molekularna struktura celobioze [7]..... | 4 |
| Slika 2: Različni modeli supramolekularne strukture celuloznih mikrofibril [8]..... | 6 |
| Slika 3: Shematski prikaz modifikacije polimera [11] | 7 |
| Slika 4: Geometrija, površina in velikost por ter okvirna struktura poroznih polimerov [15]..... | 11 |
| Slika 5: Shematičen prikaz O/W- in W/O-emulzij [20] | 12 |
| Slika 6: Shematski prikaz nastajanja W/O-HIPE in sinteze poliHIPE [16]..... | 13 |
| Slika 7: Formula akrilne kisline [22] | 16 |
| Slika 8: Potek reakcije grafitiranja akrilne kisline na celulozo | 17 |
| Slika 9: Nučiranje grafitirane celuloze..... | 18 |
| Slika 10: Grafitirani celulozi s 30 in 50 % akrilne kisline | 18 |
| Slika 11: Priprava poliHIPE brez dodatka celuloze | 20 |
| Slika 12: Spiranje poliHIPE s Soxhletovim aparatom..... | 20 |
| Slika 13: Eksperimentalna postavitve za poizkus DSC [23]..... | 22 |
| Slika 14: Delovni postopek FT-IR [25]..... | 23 |
| Slika 15: Ločitev faz emulzije..... | 24 |
| Slika 16: PoliHIPE 3 brez dodane celuloze..... | 25 |
| Slika 17: PoliHIPE z dodatkom 1, 5, 10 in 15 % celuloze | 26 |
| Slika 18: Produkt sinteze poliHIPE 6 z 1 % celuloze | 27 |
| Slika 19: PoliHIPE 9 in 10 z dodatkom 10 % celuloze, grafitirane s 30 % in 50 % akrilne kisline..... | 27 |
| Slika 20: Primerjava FT-IR-spektrov celuloze (– celuloza: vzorec 1, – grafitirana celuloza, sintetizirana s 30 % AA: vzorec 4, – grafitirana celuloza, sintetizirana s 30 % AA: vzorec 5) | 28 |
| Slika 21: Primerjava FT-IR-spektrov visoko poroznih polimerov (– poliHIPE: vzorec 2, – poliHIPE s 5 % celuloze: vzorec 7, – poliHIPE z 10 % celuloze: vzorec 8, – poliHIPE z 10 % grafitirane celuloze 4: vzorec 9, – poliHIPE z 10 % grafitirane celuloze 5: vzorec 10, – poliHIPE s 15 % celuloze: vzorec 11, – poliHIPE s 5 % celuloze in 20 % MBA) | 29 |
| Slika 22: DSC-termogrami krivulj vzorcev visoko poroznih polimerov (poliHIPE) | 30 |

SEZNAM TABEL

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Vzorci grafitirane celuloze | 19 |
| Tabela 2: Vzorci visoko poroznih polimerov (poliHIPE) | 21 |
| Tabela 3: Delež grafitiranja celuloze | 24 |

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

q_s - celica vzorca

q_r - referenčna celica

q - vzorec

ΔHd - sprememba entalpije

c_p - sprememba toplotne kapacitete

T_m - temperatura tališča

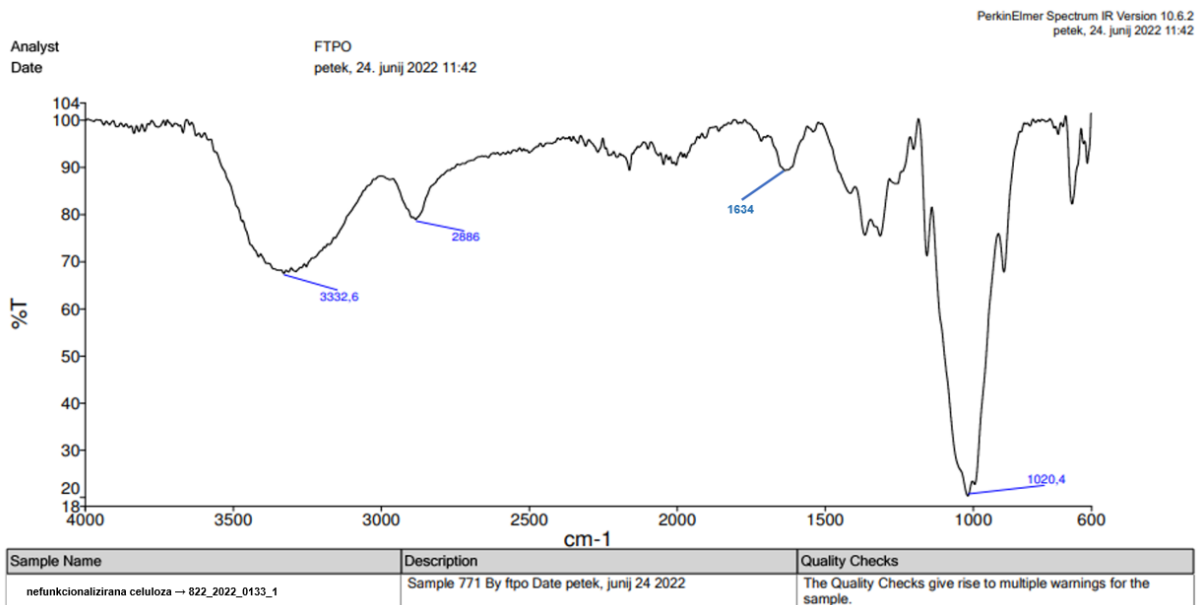
d - denaturacija

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

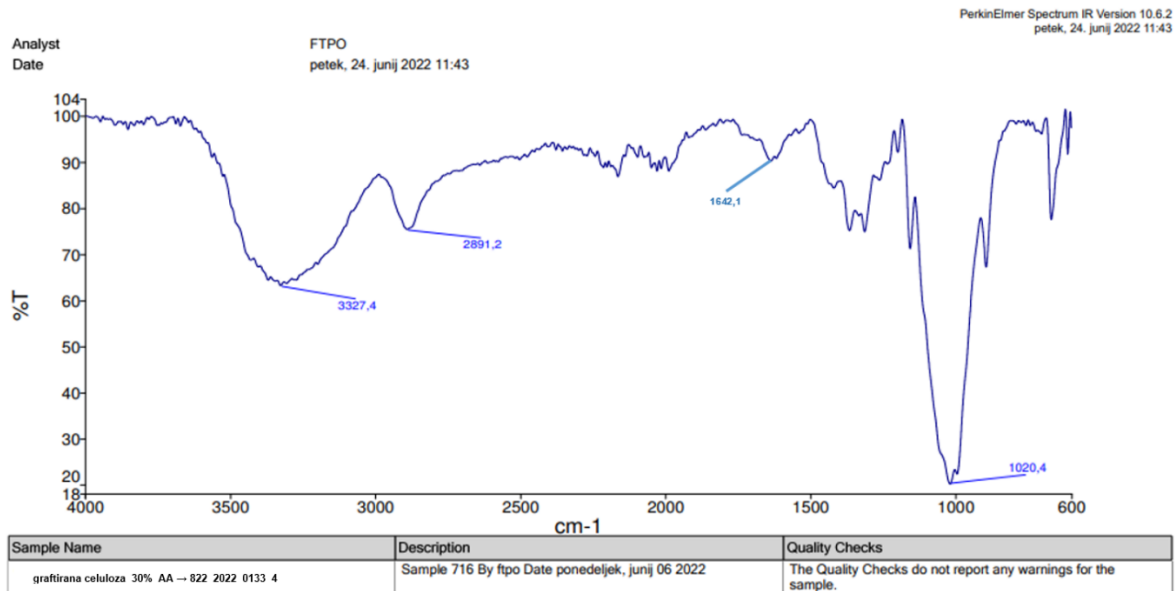
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
HIPE - emulzija z visoko vsebnostjo notranje faze
DP - stopnja polimerizacije
PLA - polimlečna kislina
PHA - polihidroksi alkanoat
ATRP - radikalska polimerizacija s prenosom atoma
RAFT - reverzibilni adicijski fragmentacijski prenos verige
ROP - polimerizacija z odpiranjem obroča
W/O - voda in olje
O/W - olje in voda
PVA - polivinilalkohol
CAN - cerijev amonijev nitrat IV
NaOH - natrijev hidroksid
MBA - N, N' - metilenbisakrilamid
APS - amonijev persulfat
TEMED - N, N, N', N' - tetrametiletildiamin
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
FT-IR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

PRILOGE

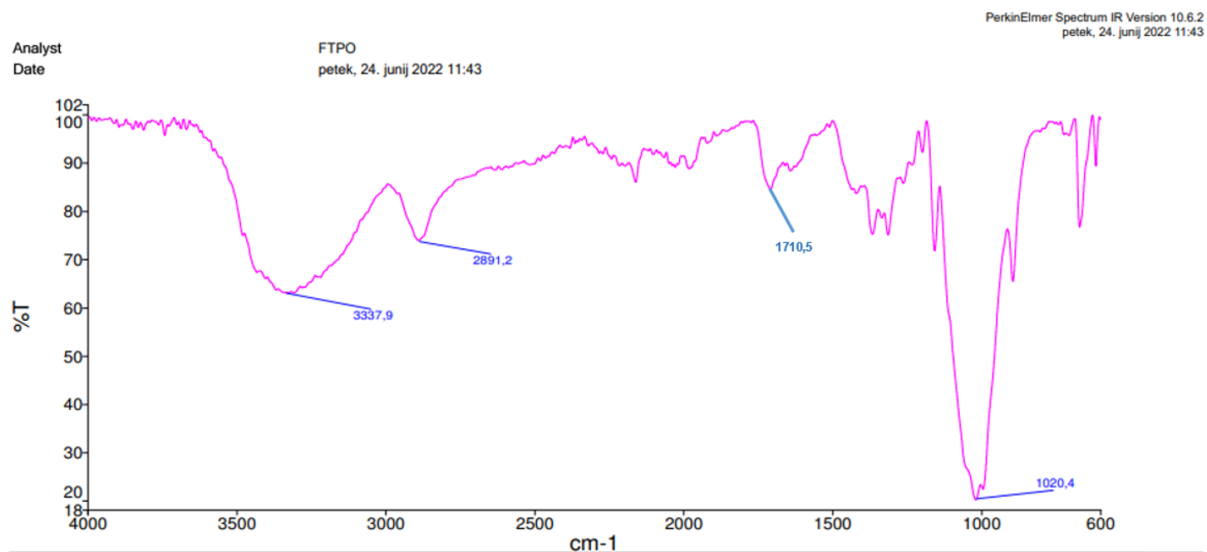
Priloga 1: Nefunkcionalizirana celuloza



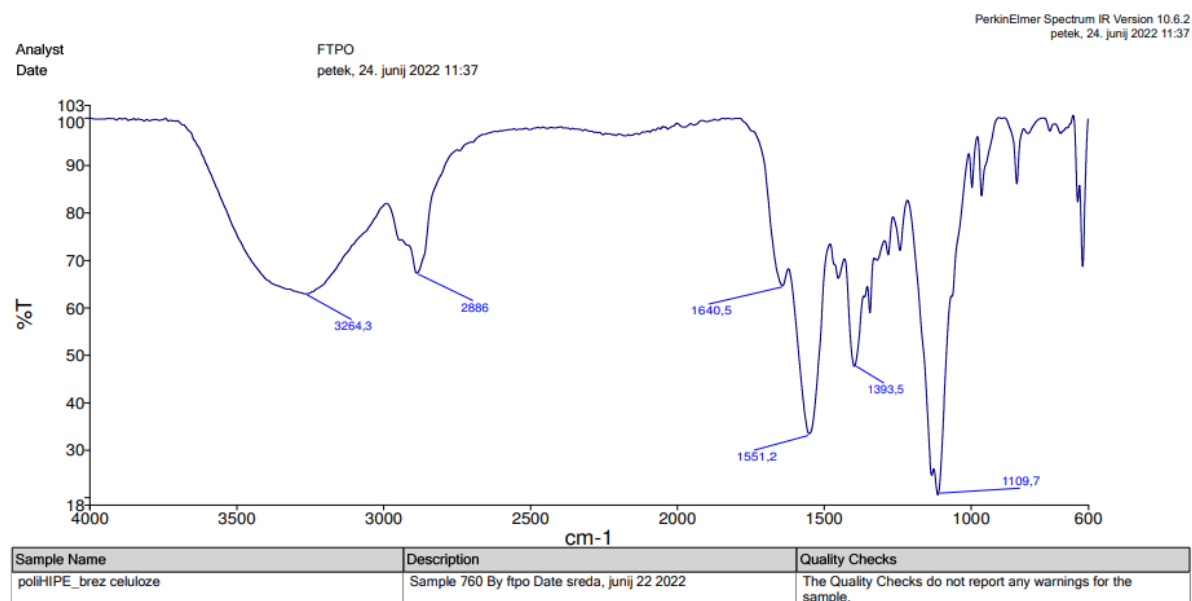
Priloga 2: Graftirana celuloza s 30 % akrilne kisline



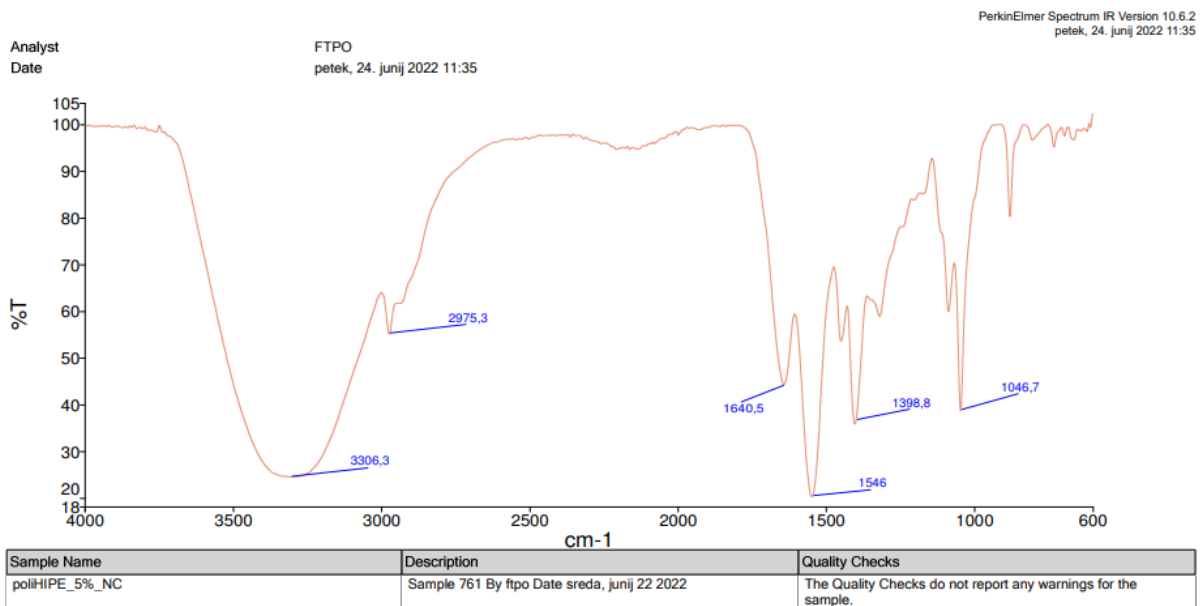
Priloga 3: Graftirana celuloza s 50 % akrilne kisline



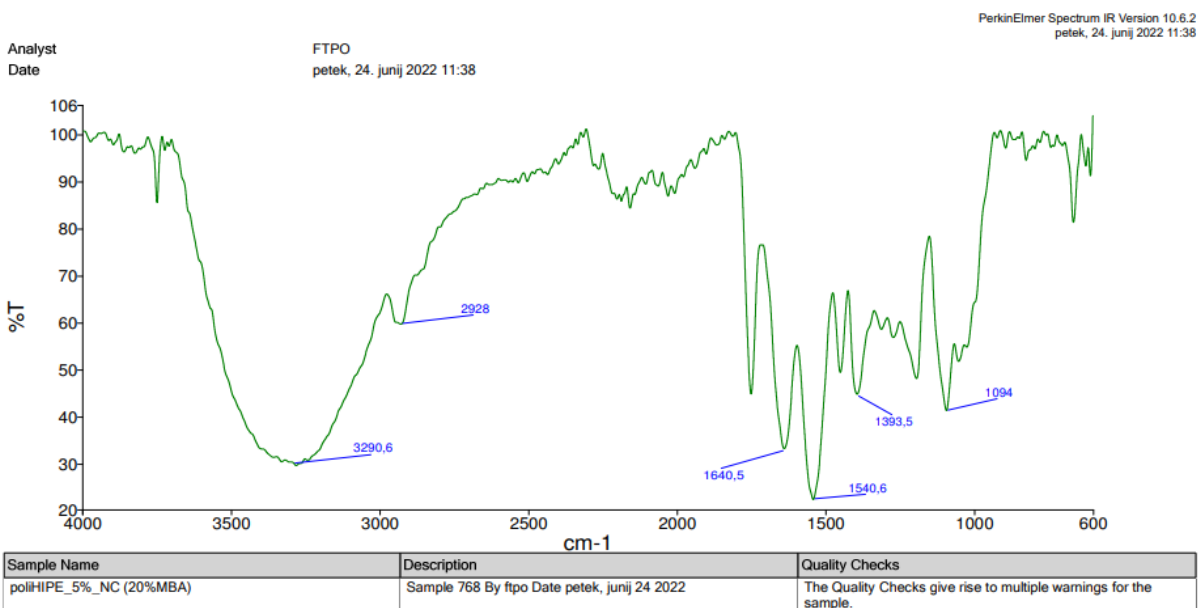
Priloga 4: PoliHIPE brez celuloze



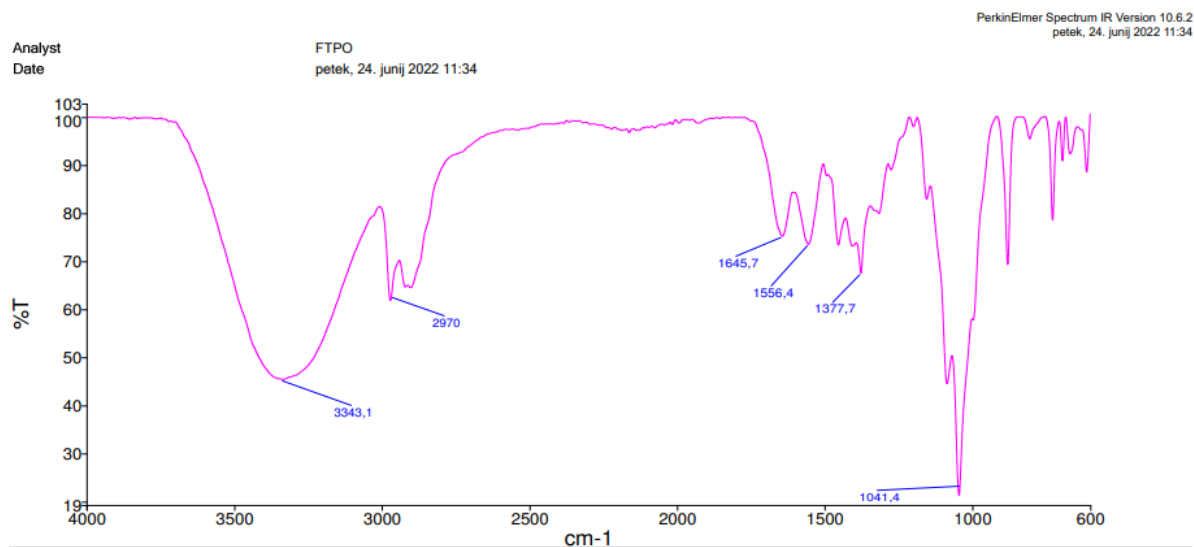
Priloga 5: PoliHIPE s 5 % nefunkcionalizirane celuloze in 10 % zamreževala



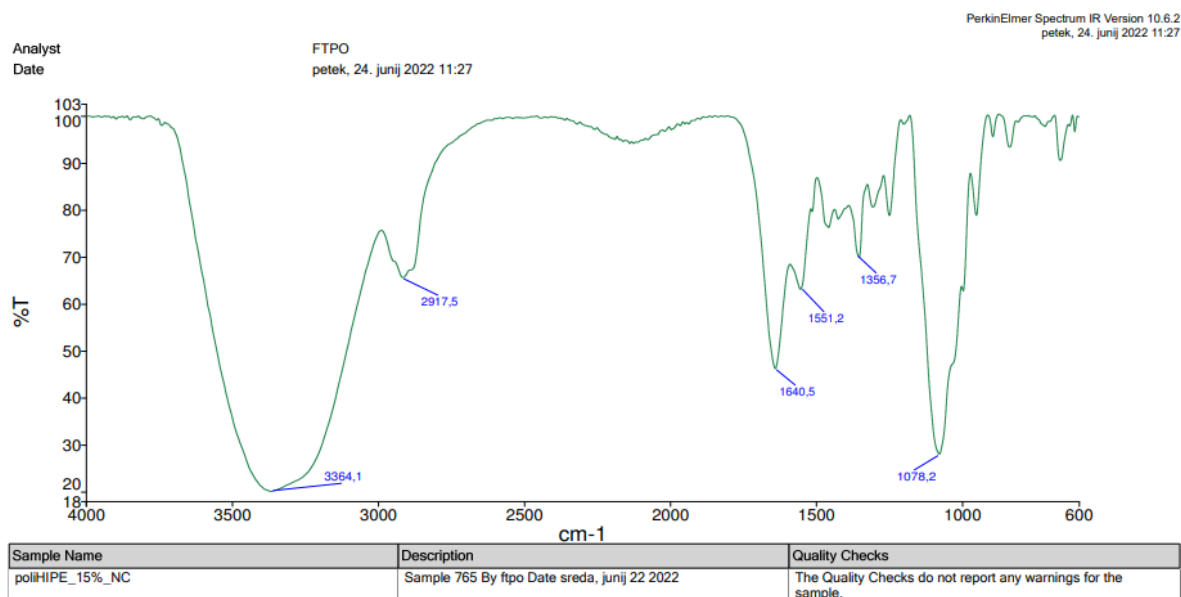
Priloga 6: PoliHIPE s 5 % nefunkcionalizirane celuloze in 20 % zamreževala



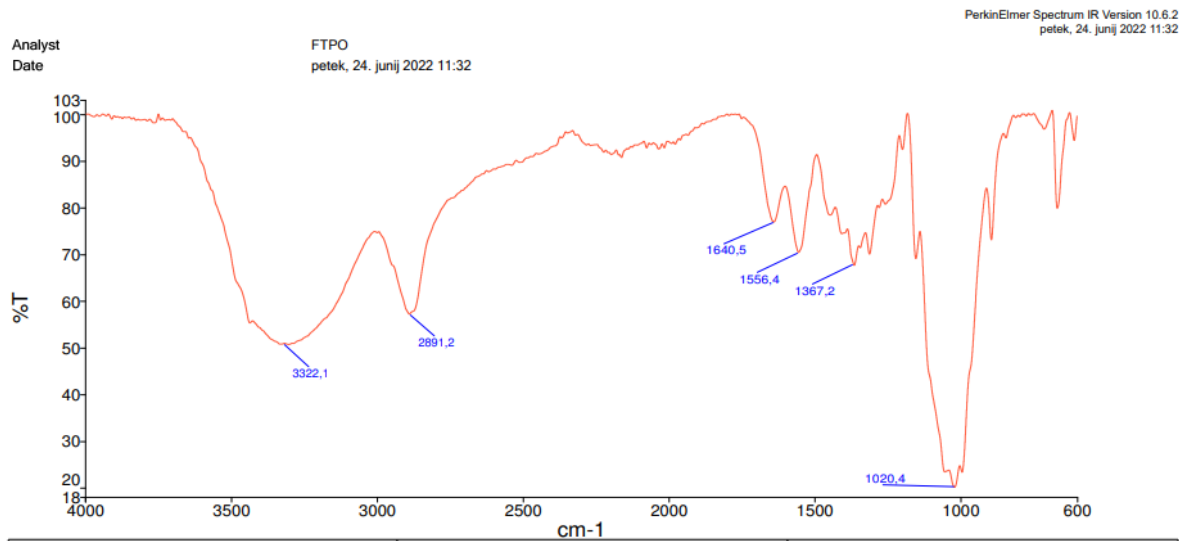
Priloga 7: PoliHIPE z 10 % nefunkcionalizirane celuloze



Priloga 8: PoliHIPE s 15 % nefunkcionalizirane celuloze

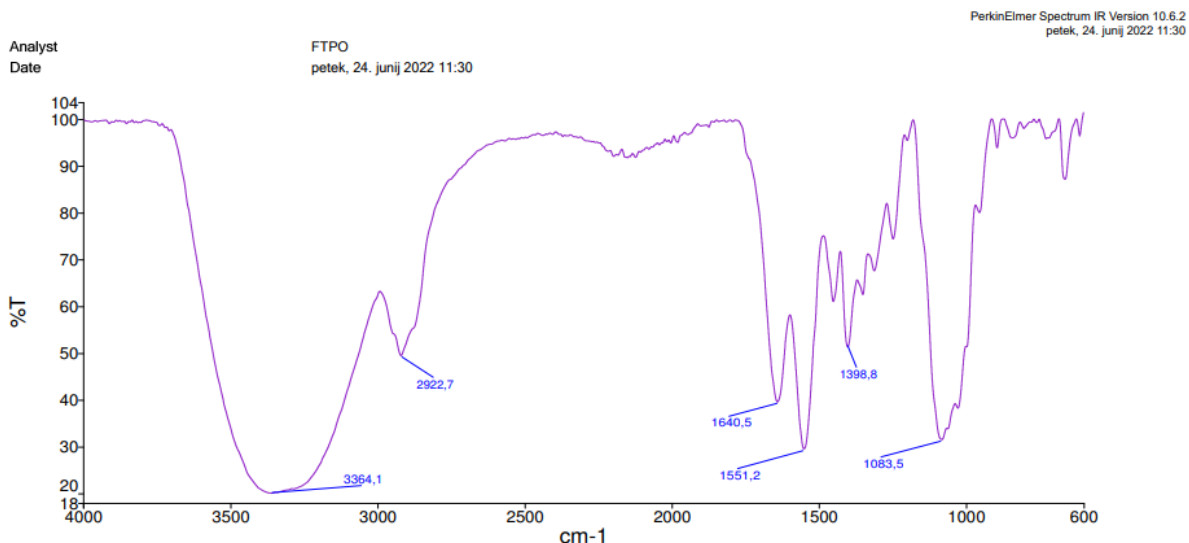


Priloga 9: PoliHIPE z 10 % grafitirane celuloze s 30 % akrilne kisline



| Sample Name | Description | Quality Checks |
|-------------------------|--|--|
| poliHIPE_10%_GC (30%AA) | Sample 763 By ftpo Date sreda, junij 22 2022 | The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample. |

Priloga 10: PoliHIPE z 10 % grafitirane celuloze s 50 % akrilne kisline



| Sample Name | Description | Quality Checks |
|-------------------------|--|--|
| poliHIPE_10%_GC (50%AA) | Sample 764 By ftpo Date sreda, junij 22 2022 | The Quality Checks give rise to a Weak Bands warning for the sample. |