

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena D. Rusmirović

**DINAMIČKO-MEHANIČKA I TERMIČKA
SVOJSTVA KOMPOZITA BAZIRANIH NA
NEZASIĆENIM POLIESTARSKIM
SMOLAMA I MODIFIKOVANIM
NANOČESTICAMA SILICIJUM-DIOKSIDA I
CELULOZE**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Technology and Metallurgy

Jelena D. Rusmirović

**DYNAMIC-MECHANICAL AND THERMAL
PROPERTIES OF COMPOSITES BASED
ON UNSATURATED POLYESTER RESINS
AND MODIFIED SILICON-DIOXIDE AND
CELLULOSE NANOPARTICLES**

doctoral dissertation

Belgrade, 2016

Mentor:

Dr **Aleksandar Marinković**, docent,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Petar Uskoković**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Vladimir Pavlović**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

Dr **Jasna Đonlagić**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Jasna Džunuzović**, naučni savetnik,
Centar za hemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija predstavlja deo istraživanja izvedenih u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja „Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala (2011-2015)” (projekat OI 172057). Eksperimenti u okviru ove disertacije su izvođeni u laboratorijama Katedre za organsku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Pre svega, zahvaljujem se mom mentoru, dr Aleksandru Marinkoviću, zahvaljujući čijoj nesebičnoj podršci, znanju i iskustvu, kao i sadržajnim sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze je ona privedena kraju. Zahvaljujem se poštovanim profesorima, članovima komisije, dr Petru Uskokoviću, dr Vladimiru Pavloviću, dr Jasni Donlagić i dr Jasni Džunuzović na dragocenoj pomoći i savetima.

Zahvaljujem se svim kolegama sa Katedre za organsku hemiju, kao i mojim dragim prijateljima na podršci i pomoći u izradi ove teze.

Najveću zahvalnost za postignute rezultate dugujem bezrezervnoj podršci, razumevanju, a pre svega ljubavi svoje porodice, mojih roditelja, Slađani i Draganu, kao i bratu Ivanu, koju su mi pružali tokom celokupnog školovanja. Filipu se posebno zahvaljujem na svakodnevnoj pomoći koja mi je u mnogome olakšala završetak doktorske disertacije.

Dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama i modificovanim nanočesticama silicijum-dioksida i celuloze

REZIME

Dve grupe nanokompozitnih materijala baziranih na nezasićenim poliestarskim (NZPE) smolama ispitivano je u ovoj doktorskoj disertaciji. Jedna grupa nanokompozita bazirana je na NZPE smolama sintetisanim iz produkata katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata) (PET) u višku dipropilen-glikola (DPG) sa ojačanjem od alkil modificovanih komercijalnih nanočestica silicijum-dioksida (SiO_2), Aerosil® R812S, R805 i R816, i fenil modificovanih Aerosil® R200 nanočestica. Polimernu matricu nanokompozita sa ojačanjem od vinil modificovanih nanočestica SiO_2 (Aerosil® 380) i celuloze (NC) predstavlja NZPE smola sintetisana iz produkata katalitičke depolimerizacije PET-a u višku 1,2-propilen glikola (PG). Uticaj alkil, fenil i vinil modificovanih nanočestica SiO_2 , kao i vinil modificovanih čestica NC na dinamičko-mehanička i termička svojstva nanokompozita proučavan je u ovom radu. Vinil reaktivne grupe koje mogu kopolimerizovati sa poliestarskim lancima NZPE smola uvedene su na površinu nanočestica SiO_2 hemijskim vezivanjem organo-silana sa slobodnim vinil ili metakriloil grupama, ili vezivanjem metil estara masnih kiselina izolovanih iz lanenog ulja (BD). Površinske kopolimerizujuće vinil grupe NC uvedene su direktnim hemijskim vezivanjem oleinske kiseline i masnih kiselina izolovanih iz lanenog ili suncokretovog ulja, kao i indirektnim vezivanjem metil estara masnih kiselina izolovanih iz ulja preko reaktivnih nezasićenih mostova od anhidrida maleinske kiseline i etilen diamina. Ispitivan je i uticaj post-tretmana (sušenja) natkritičnim ugljen(IV)-oksidom na teksturalna, morfološka i termička svojstva čestica NC i mogućnost primene tretiranih čestica NC u nanokompozitima poboljšanih fizičko-mehaničkih svojstava.

NZPE smole sintetisane su iz produkata katalitičke depolimerizacije PET-a u višku DPG-a ili PG-a, sa ili bez azeotropskim izdvajanjem etilen-glikola, i anhidrida maleinske kiseline (AMK). Reakcije depolimerizacije PET-a, u prvom stupnju, i polikondenzacije sa AMK u drugom, katalizovane su tetrabutoksi-titanatom. Proizvodi katalitičke depolimerizacije PET-a sa terminalnim hidroksilnim grupama (glikolizati) kao i sintetisane NZPE smole strukturno su okarakterisane određivanjem vrednosti kiselinskog, hidroksilnog i

jodnog broja i primenom FTIR i NMR spektroskopskih metoda. Strukturna karakterizacija nanokompozita, urađena primenom transmisiona elektronske mikroskopije, pokazala je da čestice SiO₂ formiraju lančane agregate u poliestarskoj matrici. Stepem umreženosti, modul sačuvane energije (G'), visina pika $\tan\delta$ i temperatura ostakljivanja (T_g) određeni su na osnovu rezultata dinamičko-mehaničke analize i razmatrani u odnosu na strukturu površinskih grupa nanočestica SiO₂ i NC, kao i na njihov udeo u poliestarskoj matrici. Udeo nanočestica SiO₂ i NC ne utiče u velikoj meri na T_g i termička svojstva nanokompozita, dok vrsta polimerne matrice ispoljava evidentniji uticaj. Zatezna svojstva umreženih nanokompozita, modul elastičnosti i zatezna čvrstoća (σ_b), u velikoj meri se poboljšavaju uvođenjem vinil reaktivnih grupa u strukturu nanočestica SiO₂ i NC i njihov uticaj raste sa porastom udela. Najznačajnije povećanje vrednosti zatezne čvrstoće od 195% do 247% u odnosu na čistu umreženu NZPE smolu postignuto je sa dodatkom 1,0% vinil modifikovanih nanočestica Aerosil® 380, dok je povećanje od 137% do 193% σ_b postignuto kod nanokompozita sa ojačanjem od 1,0 % vinil modifikovane NC.

Ključne reči: *nanokompoziti na bazi otpadnog PET-a, dinamičko-mehanička analiza, termička svojstva, vinil reaktivne nanočestice SiO₂, vinil reaktivne čestice NC*

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 678.674:546.284-31:547.458.81

Dynamic-mechanical and thermal properties of composites based of unsaturated polyester resins and modified silicon-dioxide and cellulose nanoparticles

SUMMARY

Two groups of unsaturated polyester resin (UPe)-based nanocomposites were prepared. One was prepared of UPe, obtained from depolymerisation product of waste poly(ethylene terephthalate) (PET) and dipropylene glycol (DPG), and fumed silica Aerosil® R812S, R805 and R816 and phenyl modified R200. The second group was prepared of UPe, obtained from depolymerisation product of waste PET and 1,2-propylene glycol (PG) and vinyl modified R380, as well as vinyl modified cellulose nanocrystals (NC). Influences of the alkyl, phenyl and vinyl modified nanosilica, *i.e.*, vinyl and methacryloyl silane coupling agent and linseed oil fatty acids (BD) reactive residues, as well as vinyl modified NC on the dynamic-mechanical properties of the UPes based nanocomposites, were studied. Surface vinyl moiety was introduced by modification of NC on two ways: the first one represents the modification with oleic acid (OA), linseed and sunflower oil fatty acids (FALO and FASO, respectively), and the second with methyl ester of linseed, sunflower and soybean oil fatty acid attached by maleic acid/ethylene diamine cross-linker to NC surface. Also, the influence of supercritical carbon(IV)-oxyde (CO₂) drying of the NC was investigated, especially on their morphology, structural and thermal stability and the possibility of applying them as reinforcement for high-performance thermosetting composites.

UPe resins were synthesized from maleic anhydride and products of glycolysis, obtained by PET depolymerization with DPG or PG, with and without separation of ethylene glycol, in the presence of tetrabutyl titanate catalyst. The hydroxyl terminated PET depolymerization products (glycolyzates) and obtained UPes were characterized by acid, hydroxyl, and iodine values and by FTIR and NMR analysis. The microstructural analysis of the prepared nanocomposites, performed by using transmission electron microscopy, confirmed that silica nanoparticles formed chain-like aggregates in the polymer matrix. Cross-linking density, storage modulus (G'), $\tan\delta$ hight and glass transition temperature (T_g) of the nanocomposite were determined from the dynamic-mechanical testing and discussed in relation to the structure of silica and NC modification. The presence of modified silica nanoparticles had no influence on the T_g and thermal stability of polyester matrix. The tensile

modulus and stress at break (σ_b) of cured products increased with increasing silica content. The highest increase from 195 to 247% of σ_b of UPes based nanocomposites was obtained for 1 wt% addition of vinyl modified silica, while increase of σ_b for vinyl modified NC/polymer based nanocomposites for 1 wt% addition of modified NCs was from 137 to 193%.

Key words: *waste PET based nanocomposites, dynamic-mechanical testing, thermal properties, reactive vinyl modified silica, reactive vinyl modified nanocellulosa*

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

UDC number: 678.674:546.284-31:547.458.81

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

Aerosil® 200 – komercijalna silika (BET specifična površina 200 ± 25 m²/g)
Aerosil® 812S – komercijalna silika (BET specifična površina 220 ± 25 m²/g)
Aerosil® R805 – komercijalna silika (BET specifična površina 150 ± 25 m²/g)
Aerosil® R816 – komercijalna silika (BET specifična površina 190 ± 20 m²/g)
AGJ – anhidrovana glukozidna jedinica
AMK - anhidrid maleinske kiseline
APTMS – (3-aminopropil)tri-metoksisilan
APT – *N*-(β- aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoksi-silan
ASA – alkenil sukcin anhidrid
ASTM D3644 – standardna metoda za određivanje vrednosti kiselinskog broja
ASTM D1200 – standardna metoda za određivanje viskoznosti
ASTM D2471-99 – standardna metoda za određivanje geliranja
ASTM D882 – standardna metoda za određivanje zatezne čvrstoće
ATRP – atomska transfer radikalna polimerizacija
AFM – mikroskopija atomskih sila
Ar – argon
BHET - bis(hidroksietil) tereftalat
BD – biodizel masnih kiselina lanenog ulja
BC – bakterijska nanoceluloza
CCl₄ – ugljentetrahlorid
CDCl₃ – deuterisani hloroform
(C₆H₁₀O₅)_n – empirijska formula D-glukopiranoze
C₁₂H₂₂O₁₁ – empirijska formula celobioze
Co-oct – kobalt-oktoat
d – dijametar pora
DBP – dibenzoil peroksid
DCC – dicikloheksilkarbodiimid
DCM – dihlormetan
DEG – 2-(2-hidroksietoksi) etan-1-ol
DMA – dinamičko-mehanička analiza
DM – *N,N*-dimetil anilin
DNC – drvni celulozni nanokristali
DP – stepen polimerizacije
DPG – smeša 4-oksa-2,6-heptandiol i 4-oksa-1,7-heptandiol
DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
E – modul elastičnosti
EDA – etilendiamin
EG – etan-1,2-diol
e-EG/TK – estar tereftalne kiseline sa etilen-glikolom
e-DPG/TK – estar tereftalne kiseline sa dipropilen-glikolom
FTIR – infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom

G' – modul sačuvane energije
 G'' – modul izgubljene energije
 G'_{SS} - modul sačuvane energije u oblasti staklastog stanja
 G'_{GS} - modul sačuvane energije ista je zavisnost u oblasti gumolikog stanja
GSK – glacijalna sirćetna kiselina
HB – hidroksilni broj
 $HB_{eks.}$ – eksperimentalno određena vrednost hidroksilnog broja
 $HB_{teor.}$ – teorijska vrednost hidroksilnog broja
HDS – heksadecil silan
HMDS – heksametildisilazan
HPLC – tečna hromatografija visokih performansi
 H_2SO_4 – sumporna kiselina
HQ – hidrohinon
 $I(t)$ – visina Raman signala u trenutku t
 $I(0)$ – visina Raman signala pre dodatka sistema za umrežavanje
ISO4326:1992 – standardna metoda za određivanje vrednosti hidroksilnog broja
JB – jodni broj
KB – kiselinski broj
KBr – kalijum–bromid
KJ – kalijum-jodid
KOH – kalijum-hidroksid
LU – laneno ulje
 M – molarna masa, g/mol
MAS – maseni spektar
MCC – mikrokristalna celuloza
MPS – metilakril 3-metoksisilil propilestar
MEKP – metiletilketon peroksid
MEMK – metil estri masnih kiselina
MELU – metil estri masnih kiselina lanenog ulja
MESU – metil estri masnih kiselina suncokretovog ulja
MESO – metil estri masnih kiselina sojinog ulja
MFC – mikrofibrilovana celuloza
MKLU – masne kiseline lanenog ulja
MKSU – masne kiseline suncokretovog ulja
 M_n - srednja brojna vrednost molarne mase
 MW_{KIS} – srednja molarna masa masnih kiselina izolovanih iz lanenog i suncokretovog ulja
 MW_{OK} – molarna masa oleinske kiseline
 MW_{LU} – srednja molarna masa masnih kiselina izolovanih iz lanenog ulja
 MW_{SU} – srednja molarna masa masnih kiselina izolovanih iz suncokretovog ulja
 MW_{OH} – molarna masa hidroksilne grupe
 m/z – odnos masenog broja i naelektrisanja
 N_1 – broj polisaharidnih nanokristala
 N_2 – broj aktivnih OH grupa u individualnom nanokristalu
 N_A – Avogadrov broj

Na₂CO₃ – natrijum-karbonat
NaHCO₃ – natrijum-hidroigenkarbonat
NaOH – natrijum-hidroksid
Na₂S₂O₃ – natrijum-tiosulfat
NC - kristalne nanočestice celuloze
NC-MKLU – nanoceluloza modifikovana masnim kiselinama lanenog ulja
NC-MKSU – nanoceluloza modifikovana masnim kiselinama suncokretovog ulja
NC-MELU – nanoceluloza modifikovana metil estrima masnih kiselina lanenog ulja
NC-MESO – nanoceluloza modifikovana metil estrima masnih kiselina sojinog ulja
NC-MESU – nanoceluloza modifikovana metil estrima masnih kiselina suncokretovog ulja
NK CO₂ – natkritični ugljen(IV)-oksid
NF – tri-metoksi-[3-(*N*-fenil)amino]propil-silan
NFC – nanofibrilovana celuloza
NMR – nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija
NC-OK – nanoceluloza modifikovana oleinskom kiselinom
NZPE – nezasićene poliestarske smole
NZ-DPG1 – NZPE smola na bazi glikolizata PET/DPG dobijenog postupkom klasične glikolize
NZ-DPG2 – NZPE smola na bazi glikolizata PET/DPG dobijenog postupkom glikolize sa azeotropskim izdvajanjem EG
NZ-DPG3 – NZPE smola na bazi glikolizata PET/DPG dobijenog postupkom pod povišenim pritiskom
NZ-DPG4 – NZPE smola na bazi prečišćenog glikolizata PET/DPG dobijenog klasičnom glikolizom
NZ-DPG5 – NZPE smola dobijena iz DPG estra tereftalne kiseline
NZ-DPG1/R812S – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-DPG1 smole i čestica Aerosil® 812S
NZ-DPG1/R812S' – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-DPG1 smole i čestica Aerosil® 812S umreženog Co-oct/MEKP redoks sistemom
NZ-DPG1/R200NF' – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-DPG1 smole i čestica SiO₂R200NF
NZ-DPG1/R805' – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-DPG1 smole i čestica Aerosil® R805
NZ-DPG1/R816' – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-DPG1 smole i čestica Aerosil® R816
NZ-PG1/R380M – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG1 smole i čestica SiO₂R380M
NZ-PG1/R380V – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG1 smole i čestica SiO₂R380V
NZ-PG1/R380BD – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG1 smole i čestica SiO₂R380BD
NZ-PG1 – NZPE smola na bazi glikolizata PET/PG dobijenog postupkom klasične glikolize
NZ-PG2 – NZPE smola na bazi glikolizata PET/PG dobijenog postupkom glikolize sa azeotropskim izdvajanjem EG

NZ-PG2/R380M – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica SiO₂R380M

NZ-PG2/R380V – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica SiO₂R380V

NZ-PG2/R380BD – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica SiO₂R380BD

NZ-PG2/NC-OK – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-OK

NZ-PG2/NC-MKLU – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-MKLU

NZ-PG2/NC-MKSU – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-MKSU

NZ-PG2/NC-MELU – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-MELU

NZ-PG2/NC-MESU – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-MESU

NZ-PG2/NC-MESO – oznaka kompozitnog materijala na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC-MESO

OH – hidroksilna grupa

OK – oleinska kiselina

OS – oktilsilan

PAA – poli(akrilna kiselina)

PCL – poli(ε-kaprolakton)

PDMAEMA – poli(*N,N*-dimetilaminoetil metakrilat)

PENG – poli(etilen) niske gustine

PET – poli(etilen tereftalat)

PET/DPG – glikolizat poli(etilen tereftalata) u višku 4-oksa-2,6-heptandiola

PET/PG – glikolizat poli(etilen tereftalata) u višku propan-1,2-diola

PEG – poli(etilen glikol)

PEO – poli(etilen oksid)

PG – propan-1,2-diol

PI – regulator pritiska

PLA – poli(mlečna kiselina)

PMMA – poli(metil metakrilat)

PNiPAAm – poli(*N*-izopropilakrilamid)

R – univerzalna gasna konstanta

ROP – radikalna polimerizacija otvaranja prstenova

S' – površina dve glukozne jedinice

S_{CN} – površina individualnog nanokristala

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

SET-LP – direktna radikalna polimerizacija transferom pojedinačnih elektrona

SiO₂ – silicijum-dioksid

SiO₂R380M – komercijalna Aerosil® R380 silika modifikovana TMPSM silanom

SiO₂R380V – komercijalna Aerosil® R380 silika modifikovana TMEVS silanom

SiO₂R200NF – komercijalna Aerosil® R200 silika modifikovana fenil silanom

SiO₂R380BD – komercijalna Aerosil® R380 silika modifikovana biodizelom
SP – specifična površina
SV – stepen vezivanja masnih kiselina na površinu NC
 $T_{(5\%)}$ – temperatura degradacije za gubitak mase od 5 %
 $T_{(50\%)}$ – temperatura degradacije za gubitak mase od 50 %
 $T_{(70\%)}$ – temperatura degradacije za gubitak mase od 70 %
tan δ – tangens gubitka
TBT – tetrabutoksi-titanat
TDA – tetradiamin
TEM – transmisiona elektronska mikroskopija
TGA – termogravimetrijska analiza
 $T_{g(\tan\delta)}$ – temperatura prelaza u staklasto stanje
THF – tetrahidrofur
TMPSM – 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilat
TMEVS – tris(2-metoksi-etoksi)(vinil)-silan
 T_{max} – maksimalna temperatura umrežavanja
t-NC – celulozni nanokristali izolovani iz morskog beskičmenjaka Tunicate
TPK-NZPE – nezasićena poliestarska smola modifikovana tečnim prirodnim kaučukom
 V_{CN} – zapremina individualnog nanokristala
 V_p – Zapremina pora
XRD – metoda difrakcije X zraka
 $\alpha(t)$ – vremenski zavistan stepen umrežavanja (konverzije)
 γ – deformacione vibracije van ravni
 δ – deformacione vibracije u ravni
 ΔH – promena entalpije
 ε - jedinično izduženje
 σ_b – zatezna čvrstoća
 ν - gustina umrežavanja
 ν_s – simetrične vibracije istezanja
 ν_{as} – asimetrične vibracije istezanja
 ρ – Gustina, g/cm³
316SS – oznaka nerđajućeg čelika

SPISAK SLIKA

Slika 2. 1. Strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu nezasićenih poliestarskih smola [20]	7
Slika 2. 2. Strukturna formula poli(etilen tereftalata)	9
Slika 2. 3. Glikoliza PET-a sa a) DEG-om i b) MPDiolom [36]	12
Slika 2. 4. Stepen konverzije PET-a u BHET uz korišćenje soli metala kao katalizatora (popunjen bar: 196 °C, EG/PET=7,6/1mol, PET/katalizator=380/1mol; bar sa linijom: PET/NaHCO ₃ =190/1mol) [39]	14
Slika 2. 5. Šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize.....	15
Slika 2. 6. Reakcija polikondenzacije glikolizata PET-a sa anhidridom maleinske kiseline [36].....	16
Slika 2. 7. Reakcija umrežavanja NZPE smola na bazi PET-a sa vinilnim monomerom (stirenom) [36]	17
Slika 2. 8. Šematski prikaz (a,b) razlike u slobodnoj međupovršini nano- i mikro-kompozita c) promene svojstava polimera u zavisnosti od udaljenosti površine nanočestice i d) SEM mikrograf međupovršinskog preseka polikarbonata sa ojačanjem od ugljeničnih nanotuba [61].....	19
Slika 2. 9. Šema a) formiranja agregata na površini nanočestica SiO ₂ ; b) preko vodonične veze i c) alkil funkcionalnih grupa [70]	21
Slika 2. 10. Šematski prikaz mehanizma prevencije aglomeracije SiO ₂ nanočestica usled elektrostatičkog odbijanja ili sternom stabilizacijom[72].....	22
Slika 2. 11. Površinska modifikacija SiO ₂ [73]	23
Slika 2. 12. Šematski prikaz interakcija organo silana sa površinskim hidroksilnim grupama pirogenog SiO ₂ i reakcije umrežavanja NZPE smole i modifikovanih čestica SiO ₂ [65].....	24
Slika 2. 13. SEM mikrografi nanokompozita na bazi NZPE smole sa ojačanjem od 1%, 2%, 3% nemodifikovanih (a)-c) i modifikovanih (d)-f)) nanočestica SiO ₂ [65]	25
Slika 2. 14. Molekulska struktura celuloze [78]	26
Slika 2. 15. Vodonično vezivanje: a) unutar (C3) OH···O (C5), (C2) OH···OH (C6) i b) između mikrofibrila za celulozu ((C6) OH···OH (C3)) [78].....	27
Slika 2. 16. SEM mikrografi a) drvnih vlakana i b) mikrokristalne celuloze (MCC); i TEM mikrografi c) mikrofibrilovane celuloze (MFC), d) nanofibrilovane celuloze (NFC), e) drvnih celuloznih nanokristala (DNC), f) celulozni nanokristali izolovani iz morskog beskičmenjaka Tunicate (t-NC), g) celuloznih čestica algi i h) celuloznih bakterijskih čestica (BC) [88]	28
Slika 2. 17. Film PENG-a bez i sa dodatkom 10% nemodifikovane i modifikovane NC [94]31	
Slika 2. 18. Hemijska modifikacija nanoceluloze; ASA – alkenil sukcin anhidrid , PEG – poli(etilen glikol), PEO – poli(etilen oksid), PLA – poli(mlečna kiselina), PAA – poli(akrilna kiselina), PNiPAAm –poli(N-izopropilakrilamid), PDMAEMA – poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat), PCL – poli(ε-kaprolakton) [90]	33
Slika 2. 19. TEM mikrografi a) NC, b) APT tretirane NC, c) 6% NC u NZPE matrici i d) 6% APT tretirane NC u NZPE matrici [17]	34

Slika 2. 20. P-T dijagram tipičnog stišljivog fluida (T_c – kritična temperatura, P_c – kritični pritisak) [106].....	35
Slika 2. 21. SEM mikrografi (200, 500 i 3000 uvećanje) bakterijske celuloze sušene NK CO ₂ [114].....	36
Slika 2. 22. Temperaturna zavisnost modula sačuvane i izgubljene enerije od temperature za umrežene NZPE smole sa različitim udelima stirena [118].....	38
Slika 2. 23. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 0,5%, 1%, 2% i 3% SiO ₂ nanočestica [119]	39
Slika 2. 24. Dijagrami zavisnosti modula sačuvane energije i tan δ od temperature nanokompozita na bazi TPK-NZPE smole i a) i c) nemodifikovane NC i b) i d) APT modifikovane NC [120]	40
Slika 2. 25. Uticaj netretiranih nanočestica SiO ₂ na termička svojstva kompozita na bazi poliestarskih smola [121]	42
Slika 2. 26. TG i DTG termogrami kompozita izrađenih od epoksidne smole na bazi bisfenol A diglicidil etra i modifikovanih nanočestica SiO ₂ [122].....	43
Slika 2. 27. TG i DTG krive PVA/NC kompozita [123]	44
Slika 2. 28. TG i DTG krive nanokompozita na bazi TPK-NZPE smole i a) i c) nemodifikovane NC i b) i d) APT modifikovane NC [120]	45
Slika 2. 29. Zavisnost a) zatezne čvrstoće i stepena izduženja i b) modula elastičnosti od sadržaja nemodifikovanih nanočestica SiO ₂ u kompozitu na bazi NZPE smola [121]	47
Slika 2. 30. Efekat kuplujućeg agensa na a) zateznu čvrstoću i b) stepen izduženja nanokompozita ba bazi poliimida i nemodifikovanih (I) i modifikovanih (II) čestica [127] ..	48
Slika 2. 31. Efekat APT kuplujućeg agensa na a) zateznu čvrstoću i b) modul elastičnosti nanokompozita na bazi NZPE smole i NC [17].....	49
Slika 3. 1. Strukturne formule diola upotrebljenih za katalitičku depolimerizaciju PET-a.....	51
Slika 3. 2. Laboratorijska aparatura korišćena za katalitičku depolimerizaciju PET-a u uslovima a) klasične glikolize i b) pod povišenim pritiskom	53
Slika 3. 3. Pretpostavljene strukture glavnih proizvoda depolimerizacije PET-a sa PG u uslovima klasične i glikolize sa azeotropskim izdvajanjem EG.....	54
Slika 3. 4. Strukturne formule komponenti korišćenih u sintezi NZPE smola	55
Slika 3. 5. Strukturne formule organo-silana korišćene za funkcionalizaciju nanosilike Aerosil® 200 i 380.....	57
Slika 3. 6. Strukturne formule–organo silana vezanih za površinu komercijalne nanosilike Aerosil® 812S, 805 i 816	57
Slika 3. 7. Šematski prikaz jednostepene hemijske funkcionalizacije nanočestica SiO ₂ organo-silanima i dvostepene funkcionalizacije nanočestica SiO ₂ biodizelom	60
Slika 3. 8. Šematski prikaz izolovanja NC	61
Slika 3. 9. Šematski prikaz a) jednostepene hemijske funkcionalizacije NC masnim kiselinama i b) višestepene funkcionalizacije NC sa MEMK preko AMK i EDA.....	65
Slika 3. 10. Laboratorijsko postrojenje za NK CO ₂ post tretman – T: boca sa tečnim CO ₂ ; C: kriostat; LP: pumpa visokog pritiska; E: ekstraktor; S: separator	66

Slika 3. 11. Uticaj NKCO ₂ na izgled uzoraka tokom post tretmana na 20 MPa i 40 °C; a) na početku procesa, b) posle stacionarne faze, c) nakon 1 h, i d) nakon 2 h dinamičke faze.....	67
Slika 3. 12. Standardne eprivete za ispitivanje zateznih i dinamičko-mehaničkih svojstava ..	76
Slika 4. 1. Količina izdvojenog EG tokom katalitičke depolimerizacije PET-a.....	78
Slika 4. 2. ¹ H i ¹³ C NMR spektri glikolizata PET/DPG dobijenog u uslovima klasične glikolize.....	80
Slika 4. 3. FTIR spektri glikolizata PET/DPG i PET/PG	81
Slika 4. 4. ¹ H i ¹³ C NMR spektri NZ-DPG1 smole	84
Slika 4. 5. ¹ H i ¹³ C NMR spektri NZ-PG1 smole	85
Slika 4. 6. FTIR spektri NZPE smola	86
Slika 4. 7. FTIR spektri nanočestica silicijum-dioksida površinski modifikovanih organo-silanima	87
Slika 4. 8. TG a) i DTG b) krive nemodifikovanih i modifikovanih nanočestica SiO ₂	88
Slika 4. 9. FTIR spektri nanočestica a) nemodifikovane celuloze i celuloze modifikovane MK i b) celuloze modifikovane MEMK	90
Slika 4. 10. Raman spektri nemodifikovane NC vakuum sušene i tretirane NK CO ₂	91
Slika 4. 11. Raman spektri NC modifikovane MK i MEMK izovolanih iz LU, SU SOJA ulja	92
Slika 4. 12. SEM mikrografi NC a) vakuum sušene, b) NK CO ₂ tretirane, c) modifikovane OK, d) MKLU i e) MKSU i NC modifikovane f) MEMKLU, g) MEMKSU i h)MEMKSO.	94
Slika 4. 13. TG a) i DTG b) krive nemodifikovanih nanočestica NC sušenih u struji NK CO ₂ i pod sniženim pritiskom.....	95
Slika 4. 14. TG a) i DTG b) krive MK i MEMK modifikovanih nanočestica NC	96
Slika 4. 15. DSC krive nemodifikovane NC-NK CO ₂ i modifikovanih uzoraka NC	98
Slika 4. 16. MAS signali acetatnog jona detektovani tokom zagrevanja NC modifikovane a) oleinskom kiselinom i MKSU i b) MESO	99
Slika 4. 17. MAS signali vode detektovani tokom zagrevanja a) NC-NK CO ₂ , NC modifikovane MKLU i oleinskom kiselinom i b) NC modifikovane MESO, MESU i MELU	99
Slika 4. 18. MAS signali CO ₂ detektovani tokom zagrevanja a) NC-NK CO ₂ , NC modifikovane oleinskom kiselinom i b) NC modifikovane MKSU i MKLU	100
Slika 4. 19. FTIR spektri kompozitnih materijala na bazi a) NZ-DPG1 smole sa ojačanjem od SiO ₂ R200NF, SiO ₂ R805 i SiO ₂ R816 i b) NZ-PG1 i NZ-PG2 smola sa ojačanjem od SiO ₂ R380BD, SiO ₂ R380M i SiO ₂ R380V	101
Slika 4. 20. FTIR spektri kompozitnih materijala baziranih na NZ-PG2 smoli sa 1,0 % a) nemodifikovane NC i NC modifikovane OK, MKSU i MKLU i b) NC modifikovane MESU, MELU i MESO	102
Slika 4. 21. Raman spektri a) NZ-PG2 smole i b) NZ-PG2/NC-MKLU pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje i nakon dogrevanja.....	103

Slika 4. 22. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-DPG1 smole ojačane modifikovanim nanočesticama SiO ₂ (1,0 mas.%): a) SiO ₂ R812S, b) SiO ₂ R805, c) SiO ₂ R816 i d) R200NF (sistem za umrežavanje Co-oct/MEKP)	106
Slika 4. 23. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG1 ojačanog modifikovanim nanočesticama SiO ₂ (1,0 mas.%): a) SiO ₂ R380BD, b) SiO ₂ R380M, i c) SiO ₂ R380V	107
Slika 4. 24. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG2 ojačanog NK CO ₂ tretiranom nemodifikovanom NC (1,0 mas.%): a) x30000 i b) x120000	108
Slika 4. 25. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole ojačane NK CO ₂ tretiranom modifikovanom NC (1,0 mas.%; x30000): a) NZ-PG2/NC-MKSU, b) NZ-PG2/NC-OK, c) NZ-PG2/NC-MKLU, d) NZ-PG2/NC-MELU, e) NZ-PG2/NC-MESU i d) NZ-PG2/NC-MESO.....	109
Slika 4. 26. TG a) i DTG b) krive umrežene NZ-DPG1 i nanokompozita NZ-DPG1/R812S	113
Slika 4. 27. TG a) i DTG b) krive umrežene nanokompozite NZ-DPG1/R812S, NZ-DPG1/R812S', NZ-DPG1/R200NF', NZ-DPG1/R805' i NZ-DPG1/R816'	114
Slika 4. 28. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1 smolu i NZ-DPG1/R812S nanokompozite.....	116
Slika 4. 29. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1 smolu i NZ-DPG1/R812S nanokompozita	116
Slika 4. 30. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1' smolu, NZ-DPG1/R200NF(d)', NZ-DPG1/R2805(d)', NZ-DPG1/R816(d)' i NZ-DPG1/R812S(d)' nanokompozite.....	117
Slika 4. 31. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1' smolu, NZ-DPG1/R200NF(d)', NZ-DPG1/R2805(d)', NZ-DPG1/R816(d)' i NZ-DPG1/R812S(d)' nanokompozite	117
Slika 4. 32. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čiste umrežene NZ-PG1 i NZ-PG2 smole i nanokompozite koji sadrže modifikovane nanočestice SiO ₂ R380BD, SiO ₂ R380M i SiO ₂ R380V	119
Slika 4. 33. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čiste umrežene NZ-PG1 i NZ-PG2 smole i nanokompozite bazirane na NZ-PG1 i NZ-PG2 smolama.....	120
Slika 4. 34. DSC krive umrežene NZ-PG1 smole i nanokompozita na bazi NZ-PG1 sa 1,0% modifikovanih nanočestica SiO ₂ R380BD, SiO ₂ R380M i SiO ₂ R380V	121
Slika 4. 35. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i NZ-PG2/NC(a-c) nanokompozite	122
Slika 4. 36. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i NZ-PG2/NC(a-c) nanokompozite	123
Slika 4. 37. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 1,0 % modifikovanih nanočestica celuloze	124
Slika 4. 38. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 1,0 % modifikovanih nanočestica celuloze.....	125
Slika 4. 39. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za NZ-DPG1 smolu i nanokompozite NZ-DPG1/R812S(a-e) umrežene a) sistemom BP/DM i b) Co-oct/MEKP	126

Slika 4. 40. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za nanokompozite na bazi NZ-DPG1 smole i 1,0 mas.% SiO ₂ R200NF, SiO ₂ R805 i SiO ₂ R806 (Co-oct/MEKP sisitem za umrežavanje)	127
Slika 4. 41. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380BD(a-d) i b) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380BD(a-d)	128
Slika 4. 42. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380M(a-d) i b) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380M(a-d)	129
Slika 4. 43. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380V(a-d) i b) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380V(a-d)	131
Slika 4. 44. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od udela funkcionalizovanih nanočestica SiO ₂	132
Slika 4. 45. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-OK(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MKSU(a-c) nanokompozite	133
Slika 4. 46. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-MKLU(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MESU(a-c) nanokompozite	134
Slika 4. 47. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-MELU(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MKSU(a-c) nanokompozite	136

SPISAK TABELA

Tabela 2. 1. Monomeri koji se koriste za sintezu NZPE [20].....	6
Tabela 2. 2. Inhibitori i usporivači koji se koriste u sintezi NZPE smola [20].....	8
Tabela 2. 3. Svojstva kompozitnih materijala u zavisnosti od dimenzija punila u okviru kojih se očekuje promena[60]	19
Tabela 2. 4. Mehanička svojstva celulozних nanočestica [88].....	29
Tabela 2. 5. Usporedni prikaz mehaničkih karakteristika nanokristalne celuloze i drugih komercijalnih punila [91].....	29
Tabela 2. 6. Teorijske vrednosti zatezne čvrstoće celulozних kristala [93]	30
Tabela 3. 1. Količine reaktanata korišćene za katalitičku depolimerizaciju PET-a.....	52
Tabela 3. 2. Vrednosti kiselinskog i jodnog broja i estarskog sadržaja MK i MEMK iz LU, SU i SOJA ulja.....	62
Tabela 3. 3. Stepem vezivanja masnih kiselina za površinu NC	64
Tabela 3. 4. Vrednosti kiselinskog i jodnog broja nemodifikovane i modifikovane NC	67
Tabela 3. 5. Mase komponenata korišćene za dobijanje nanokompozitnih materijala.....	69
Tabela 4. 1. Vrednosti HB i KB i rezultati elementalne analize glikolizata i DPG estra tereftalne kiseline	77
Tabela 4. 2. Srednja brojna vrednost molarne mase (M_n), <i>KB</i> , <i>HB</i> , <i>JB</i> i viskoznost.....	83
Tabela 4. 3. Teksturalne karakteristike NC sušene u vakuumu i NC tretirane NK CO ₂	93
Tabela 4. 4. Vrednosti promene entalpije (ΔH) NC-NK CO ₂ i modifikovanih čestica NC određeni primenom DSC analize	97
Tabela 4. 5. Položaj karakterističnih Ramanovih signala u oblasti 1300 – 1900 cm ⁻¹ za neumreženu i umreženu NZ-PG2 smolu.....	104
Tabela 4. 6. Vrednosti stepena umrežavanja pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje i nakon dogrevanja NZ-PG2 smole.....	104
Tabela 4. 7. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-DPG smola i nanokompozita korišćenjem DBP/DM sistema za umrežavanje	111
Tabela 4. 8. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-DPG1 smole i nanokompozita korišćenjem MEKP/Co-oct sistema za umrežavanje	111
Tabela 4. 9. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-PG1 i 2 smole i nanokompozita koji sadrže SiO ₂ R380BD, SiO ₂ R380M i SiO ₂ R380V nanočestice	112
Tabela 4. 10. Temperature degradacije za gubitak mase od 5 %, 50 % i 70 % umreženih nanokompozita.....	114
Tabela 4. 11. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$ i $T_{g(\tan\delta)}$ smola i nanokompozita na bazi NZ-DPG1 smoli.....	119
Tabela 4. 12. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$, $T_{g(\tan\delta)}$ i $T_{g(DSC)}$ NZ-PG1 i NZ-PG2 smola i nanokompozita baziranih na njima	121
Tabela 4. 13. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$, $T_{g(\tan\delta)}$ za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i nanokompozite koji sadrže nanočestice celuloze	123

Tabela 4. 14. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita na bazi NZ-DPG1 i modifikovanim nanočestica SiO ₂	127
Tabela 4. 15. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380BD(a-d) i NZ-PG2/R380BD(a-d).....	129
Tabela 4. 16. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380M(a-d) i NZ-PG2/R380M(a-d).....	130
Tabela 4. 17. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380V(a-d) i NZ-PG2/R380V(a-d)	131
Tabela 4. 18. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-OK(a-c) i NZ-PG2/NC-MKSU(a-c).....	133
Tabela 4. 19. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-MKLU(a-c) i NZ-PG2/NC-MESU(a-c)	135
Tabela 4. 20. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-MELU(a-c) i NZ-PG2/NC-MESO(a-c).....	136

Sadržaj

REZIME.....	i
SUMMARY	iii
SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA	v
SPISAK SLIKA	x
SPISAK TABELA	xv
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	5
2.1 Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestarskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)	5
2.1.1 Nezasićene poliestarske smole (NZPE).....	5
2.1.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)	9
2.1.3 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata) glikolnim reagensima	11
2.1.4 Polikondenzacija glikolizata poli(etilentereftalata) sa anhidridima kiseline.....	15
2.2 Kompoziti na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze	18
2.2.1 Polimerni nanokompozitni materijali	18
2.2.2 Primena nanočestica silicijum-dioksida u polimernim kompozitnim materijalima	20
2.2.3 Hemijska funkcionalizacija nanočestica silicijum-dioksida.....	21
2.2.4 Primena nanočestica celuloze u polimernim kompozitnim materijalima.....	25
2.2.6 Hemijska funkcionalizacija nanočestica celuloze	30
2.2.7 Post-tretman nanoceluloze natkritičnim ugljen(IV)-oksidom.....	35
2.3 Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	37
2.4 Termička svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	41
2.5 Zatezna svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO	50
3.1 Korišćene hemikalije.....	50
3.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)	51
3.2.1 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata)	51
3.2.2 Sinteza DPG i EG estara tereftalne kiseline	54
3.2.3 Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridom maleinske kiseline.....	55
3.3 Hemijska površinska funkcionalizacija nanočestica silicijum-dioksida	56

3.3.1	Sinteza metil estara masnih kiselina izolovanih iz lanenog ulja (biodizel – BD) ...	58
3.3.2	Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R200	58
3.3.3	Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R380	59
3.3.4	Dvostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R380	59
3.4	Hemijska površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze.....	60
3.4.1	Izolovanje nanočestica celuloze	60
3.4.2	Izolovanje masnih kiselina iz lanenog, suncokretovog i sojinog ulja	61
3.4.3	Sinteza metil estara masnih kiselina izolovanih iz lanenog, suncokretovog i sojinog ulja	62
3.4.4	Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze	63
3.4.5	Višestepena površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze	64
3.4.6	Post tretman nanočestica celuloze sušenjem natkritičnim CO ₂	65
3.5	Priprema nanokompozitnih materijala	68
3.6	Metode karakterizacije nanočestica, polimerne matrice i nanokompozita	70
3.6.1	Analitičke metode za određivanje vrednosti hidroksilnog, kiselinskog i jednog broja, srednje brojne vrednosti molarne mase, viskoznosti i vremena geliranja	70
3.6.2	Elementalna analiza	72
3.6.3	Gasna hromatografija (GC)	72
3.6.4	Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC).....	73
3.6.5	Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR)	73
3.6.6	FTIR spektroskopija	73
3.6.7	Raman analiza.....	73
3.6.8	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	73
3.6.9	Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	74
3.6.10	Termogravimetrijska analiza (TGA)	74
3.6.11	Termogravimetrijska analiza kuplovana sa masenom spektrometrijom (TG-MS analiza).....	74
3.6.12	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	74
3.6.13	Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	75
3.6.14	Određivanje teksturalnih karakteristika.....	75
3.6.15	Metode za određivanje zatezne čvrstoće	75
4.0	REZULTATI I DISKUSIJA	77
4.1	Karakterizacija proizvoda katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata)	77
4.1.1	Kinetika katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata)	77

4.1.2 NMR i FTIR strukturalna analiza proizvoda katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata).....	79
4.2 Karakterizacija nezasićenih poliestarskih smola.....	83
4.2.1 Određivanje srednje brojne vrednosti molarne mase, viskoznosti i vrednosti kiselinskog, hidroksilnog i jodnog broja	83
4.2.2 NMR i FTIR strukturalna analiza NZPE smola	84
4.3 Karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida.....	87
4.3.1 FTIR strukturalna analiza funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida.....	87
4.3.2 Termička svojstva funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida	88
4.4 Karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica celuloze.....	90
4.4.1 FTIR strukturalna analiza funkcionalizovanih nanočestica celuloze	90
4.4.2 Raman strukturalna analiza funkcionalizovanih nanočestica celuloze	91
4.4.3 Teksturalna i morfološka karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica celuloze	93
4.4.4 Termička svojstva funkcionalizovanih nanočestica celuloze.....	95
4.5 Strukturalna analiza kompozitnih materijala na bazi NZPE smola sa ojačanjem od nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	101
4.5.1 FTIR analiza kompozitnih materijala na bazi NZPE i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze	101
4.5.2 Raman strukturalna analiza kompozitnih materijala na bazi NZ-PG smole i nanočestica celuloze	103
4.5.3 Morfološka karakterizacija nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	105
4.6 Određivanje temperature umrežavanja NZPE smola i nanokompozita	110
4.7 Termička svojstva nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze	113
4.8 Dinamičko-mehanička svojstva na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	115
4.9 Zatezna svojstva nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze.....	126
4.9.1 Ogleđi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-DPG smole i modifikovanih nanočestica SiO ₂	126
4.9.2 Ogleđi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 smola i modifikovanih nanočestica silicijum-dioksida	128
4.9.3 Ogleđi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze.....	132

5. ZAKLJUČAK I DALJI PRAVCI ISTRAŽIVANJA.....	137
6. LITERATURA.....	142
PRILOG.....	156

1. UVOD

Razvoj multifunkcionalnih polimernih nanokompozitnih materijala sa poboljšanim fizičko-mehaničkim svojstvima zasniva se na mogućnosti dizajniranja strukture primenom različitih metoda sinteze i procesiranja. Poboljšanje dinamičko-mehaničkih, termičkih i fizičkih svojstava kompozitnog materijala postiže se ugradnjom organskih i neorganskih čestica ne samo u makroskopskim, već i u mikroskopskim i nano razmerama. Na ovaj način se kombinacijom polaznih materijala koji imaju potpuno različita svojstva dobijaju potpuno novi materijali viskih performansi.

Zbog svojih dobrih mehaničkih svojstava, nepropustljivosti za vlagu i gasove poli(etilen tereftalat) (PET) predstavlja najzastupljeniji inženjerski polimer koji se primenjuje u prehrambenoj, automobilskoj, elektro, tekstilnoj i drugim inustrijskim oblastima. Njegova široka potrošnja generiše upotrebljenu PET ambalažu u veliku količinu otpada, što uslovljava da hemijska reciklaža polimera i razvoj novih materijala baziranih na recikliranim sirovinama dobija na izuzetnom značaju. Reciklažom polimera, koja je u skladu sa održivim razvojem, ostvaruju se izuzetni ekološki i ekonomski benefiti koji se odlikuju uštedom prirodnih resursa, smanjenom količinom otpada i potrošnje energije [1,2]. Reciklažne tehnike PET-a dele se na primarnu, sekundarnu, terciarnu i kvaternu reciklažu, a kao najznačajnija izdvaja se terciarna (hemijska) reciklaža koja podrazumeva degradaciju polimernog lanca do osnovne strukturne jedinice, monomera [3–5]. Monomeri PET-a dobijeni postupkom hemijske reciklaže, naročito postupkom glikolitičke depolimerizacije, se kao takvi ili nakon prečišćavanja mogu koristiti za ponovnu sintezu PET-a, ili se mogu koristiti za sintezu poliestarskih, alkidnih, epoksidnih smola [6–9].

Poliestri predstavljaju najrasprostranjeniju grupu sintetičkih polimera i komercijalno se koriste u proizvodnji vlakana, smola, kompozita i premaza. Umrežene nezasićene poliestarske smole (NZPE) bez dodatka punioca imaju slaba fizičko-mehanička svojstva za razliku od kompozitnih materijala baziranih na njima [10–12]. Izuzetno poboljšanje karakteristika NZPE smola postignuto je dodavanjem neorganskih punila kao što su titan-dioksid [13], organski modifikovani silicijum-dioksid (SiO_2) [14,15], organski-neorganski modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi [16] ili dodavanjem organskih punila kao što su kristalne nanočestice celuloze (NC) [17–19]. Hidrofilna površina nemodifikovanih nanočestica SiO_2 ili NC sa velikim brojem hidroksilnih (OH) grupa smanjuje kompatibilnost

sa poliestarskom matricom i izaziva njihovu aglomeraciju. Izuzetno dobra stabilnost disperzije nanopunila i kompatibilnost sa poliestarskom matricom postiže se hidrofobiziranjem OH grupa hemijskim vezivanjem organo-silana ili drugih organskih jedinjenja ili primenom sušenja u struji natkritičnog ugljen(IV)-oksida (NK CO₂).

Predmet rada ove doktorske disertacije odnosio se na proučavanje uslova i kinetike katalitičke depolimerizacije PET-a postupkom glikolize, zatim proučavanje načina sinteze NZPE smola baziranih na dihidroksilnim monomerima dobijenim depolimerizacijom PET-a, i anhidrida maleinske kiseline, kao i pripreme kompozitnih materijala na bazi funkcionalizovanih nanočestica SiO₂ i NC. NZPE smole sintetisane su iz produkata katalitičke depolimerizacije PET-a u višku dvofunkcionalnih alkohola (diolna komponenta) i anhidrida maleinske kiseline (AMK). Katalitička depolimerizacija PET-a izvršena je korišćenjem dipropilen-glikola (smeše 4-oksa-2,6-heptandiola i 4-oksa-1,7-heptandiola-DPG) i propan-1,2-diola (PG) u prisustvu katalizatora tetrabutoksi-titanata bez ili sa azeotropnim izdvajanjem etilen glikola, ili na povišenom pritisku. Proučavana je kinetika depolimerizacije PET-a u uslovima klasične glikolize, sa i bez prisustva katalizatora, kao i u uslovima glikolize sa azeotropnim izdvajanjem etilen-glikola primenom gasno-hromatografske analize. Prečišćeni produkti katalitičke depolimerizacije PET-a (glikolizati) su korišćeni u daljem postupku sinteze NZPE smola. Sintetisane NZPE smole i nanočestice SiO₂ i NC korišćene su za pripremu nanokompozitnih materijala. Modifikacija nanočestica SiO₂ i NC izvršena je u cilju uvođenja reaktivnih centara na njihovu površinu čime je postignuta bolja disperzibilnost i interakcija sa NZPE matricom. U disertaciji su korišćeni komercijalni proizvodi na bazi SiO₂ (Aerosil® 200) koji su modifikovani heksametildisilazanom, oktil-silanom i heksadecil-silanom. Funkcionalizacija nanočestica Aerosil® 200 izvršena je hemijskim vezivanjem organo-silana koji sadrži fenilno jezgro (tri-metoksi-[3-(*N*-fenil)amino]propil-silanom), dok je funkcionalizacija nanočestica Aerosil® 380 izvršena vezivanjem (3-aminopropil)tri-metoksi-silana, 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilata i tris(2-metoksi-etoksi)(vinil)-silana. Površina NC modifikovana je hemijskim vezivanjem oleinske kiseline i nezasićenih masnih kiselina izolovanih iz suncokretovog, lanenog i sojinog ulja, kao i metil-estrima masnih kiselina izolovanih iz istih ulja. Nakon uvođenja funkcionalnosti na površinu NC, izvršen je post tretman NK CO₂ u cilju sprečavanja aglomeracije i očuvanja nanodimenzija. Pripremljene nanočestice SiO₂ i NC upotrebene su za pripremu nanokompozitnih materijala baziranih na NZPE smolama.

Eksperimentalna istraživanja prikazana u disertaciji usmerena su ka ostvarivanju tri glavna cilja. Prvi se odnosi na ispitivanje uticaja različitih postupaka katalitičke depolimerizacije PET-a na strukturu, fizičko-hemijska, mehanička i termička svojstva NZPE smola baziranih na proizvodima glikolize.

Polazeći od dokazanog pozitivnog uticaja nanočestica SiO₂ i NC na fizičko-mehanička i termička svojstva polimernih nanokompozitnih materijala, ustanovljenog pregledom aktuelne naučne literature, ustanovljen je drugi cilj koji se temelji na rešavanju problema nedovoljne disperzije i kompatibilnosti nefunkcionalizovanih nanočestica SiO₂ i NC u poliestarskoj matrici. Eksperimentalni poduhvat rešavanja ovog problema obuhvata funkcionalizaciju površine sa ciljem da se ispita uticaj površinske funkcionalnosti na dinamičko-mehanička i termička svojstva i potvrdi učestvovanje nanočestica SiO₂ i NC u kopolimerizaciji sa NZPE smolama tokom umrežavanja koje se ostvaruje preko reaktivnih vinil centara iz ostataka modifikujućih agenasa. Modifikovanjem površine nanopunila izvršena je njihova hidrofobizacija i uvedeni su vinil centri reaktivnosti koji kopolimerizuju sa NZPE matricom tokom umrežavanja kompozitnih materijala. Kopolimerizacijom i ostvarivanjem interakcija sa poliestarskim lancima postiže se bolja disperzija nanočestica u polimernoj matrici.

Krajnji cilj istraživanja se odnosi na ispitivanje uticaja funkcionalizacije nanopunila i njihove koncentracije na dinamičko-mehanička, termička i zatezna svojstva dobijenih termoreaktivnih polimernih nanokompozita.

Dobijanje nanokompozita sa ravnomerno dispergovanim nanočesticama SiO₂ i NC koje ostvaruju interakcije i kopolimerizuju sa NZPE matricom, uz postignuto poboljšanje dinamičko-mehaničkih, termičkih i zateznih svojstava predstavlja svojevrsan izazov i motiv za eksperimentalna istraživanja obuhvaćena ovom tezom. Prevazilaženje velike sklonosti nanopunila ka aglomeraciji i neravnomernoj distribuciji moguće je dobro izabranom metodom i agensom funkcionalizacije punioca kao i tehnikom pripreme nanokompozita.

Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije doprineli su razvoju novih funkcionalizovanih nanokompozitnih materijala sa specifičnim i poboljšanim fizičko-mehaničkim svojstvima. Optimizovan je postupak katalitičke depolimerizacije PET-a postupkom glikolize i sinteze NZPE smola iz otpadnih sirovina. Eksperimentalni rezultati proširili su fundamentalna znanja iz oblasti hidrofobiziranja i funkcionalizacije nanočestica SiO₂ i NC i njihove primene u kompozitnim materijalima, kao i o međusobnom uticaju i povezanosti strukture funkcionalnih grupa na površini nanočestica, postupka

funkcionalizacije i svojstava koje funkcionalizovane nanočestice poseduju. Takođe, dat je doprinos boljem razumevanju interakcija modifikovanih nanočestica sa polimernim lancima čime se postiže bolja kompatibilnost i disperzija nanočestica u polimernoj matrici i proširuju mogućnosti primene funkcionalizovanih nanočestica SiO₂ i NC.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestarskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

2.1.1 Nezasićene poliestarske smole (NZPE)

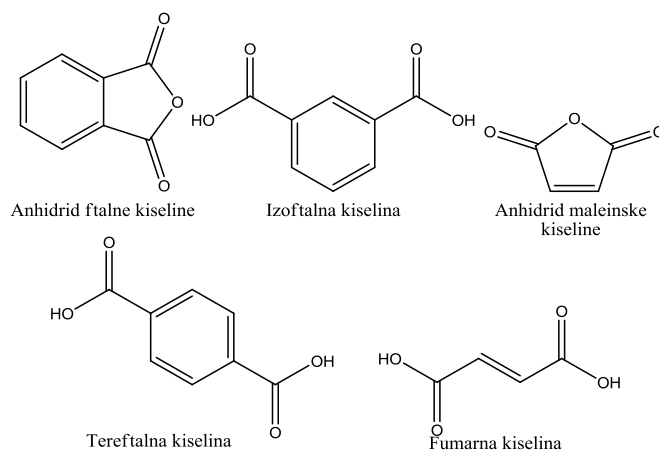
Nezasićene poliestarske smole su umreženi polimeri koji se dobijaju reakcijom polikondenzacije, odnosno poliesterifikacije ili stupnjevite jonske kopolimerizacije, polazeći od kratkog poliestarskog lanca koji sadrži polimerizujuće dvostruke veze i vinilnog monomera [20]. Reakcija dobijanja podrazumeva reakciju između dikarboksilnih kiselina i diola (glikola). Tako pripremljene NZPE smole predstavljaju polu-završene proizvode koji se dalje mogu relativno lako transformisati u željeni proizvod zahvaljujući prisustvu dvostrukih veza u njihovoj strukturi ili se mogu rastvoriti u hemijski reaktivnom rastvaraču (nezasićenom monomeru – stiren ili vinil toluen) i onda umrežiti preko dvostrukih veza [21]. Do formiranja trodimenzionalne strukture (polimerizacije) tokom umrežavanja dolazi usled kopolimerizacije vinilnog monomera sa dvostrukim vezama poliestra u prisustvu peroksidnog katalizatora. Polimerizacija je adicijskog tipa, bez oslobađanja lako isparljivih nusprodukata, što omogućava jednostavniju obradu.

Značaj NZPE smola se ogleda u njihovoj primeni, pri čemu se za pojedine namene njihova svojstva najčešće poboljšavaju ojačavanjem punilima [14,22]. Koriste se u savremenim kompozitnim materijalima koji sadrže osnovnu poliestersku smolu (matricu), reaktivne rastvarače, katalizator, inicijator i ubrzivač, punila i inhibitore. Inicijatori reakcije umrežavanja su najčešće peroksidi ili je polimerizacija preko slobodnih radikala fotohemijski inicirana. Zbog specifičnog sastava nezasićenih poliestarskih smola, monomeri koji se koriste za njihovu sintezu se dele u dve grupe: monomeri za sintezu nezasićenih poliestara i vinilni monomeri. Monomeri koji se koriste za sintezu nezasićenih poliestara su prikazani u Tabeli 2.1.

Tabela 2. 1. Monomeri koji se koriste za sintezu NZPE [20]

<i>Zasićeni alkoholi</i>	<i>Svojstva</i>
Propan-1,2-diol (PG)	Najčešće korišćeni glikol
Etan-1,2-diol (EG)	Manje kompatibilan sa stirenom
Dietilen-glikol	Dobra svojstva pri sušenju
Neopentil-glikol	Dobra otpornost na hidrolizu
Glicerol	Trifunkcionalan alkohol
Tetrabromobisfenol A	Usporivač gorenja
Trimetilolpropan	Trifunkcionalan alkohol, jeftiniji od glicerola
Trimetilolpropan-monoalil-etar	Otporan na atmosferske uticaje u premazima
Undekanol	Koristi se za zaustavljanje rasta lanca
<i>Zasićene kiseline i anhidridi kiselina</i>	<i>Svojstva</i>
Anhidrid ftalne kiseline	Najčešće korišćeni anhidrid
Izofталna kiselina	Dobra otpornost na hidrolizu
Tereftalna kiselina	Odlična otpornost na hidrolizu
Hlorendinska kiselina	Usporivač gorenja; koristi se u obliku anhidrida
Anhidrid tetrabromoftalne kiseline	Usporivač gorenja
Adipinska kiselina	Koristi se za dobijanje mekih smola
Sebacinska kiselina	Koristi se za dobijanje mekih smola
<i>o</i> -Karboksi ftalanilinska kiselina	-
<i>Nezasićene kiseline i anhidridi kiselina</i>	<i>Svojstva</i>
Anhidrid maleinske kiseline	Najčešće korišćeni anhidrid
Anhidrid fumarne kiseline	Kopolimerizuje bolje sa stirenom od AMK.
Anhidrid itakonske kiseline	-

Najčešće korišćene alkoholne komponente su PG i EG. Alkoholi koji sadrže etarsku grupu kao što je DPG pokazuju bolja svojstva pri sušenju na vazduhu. Industrijski nezasićeni poliestri opšte namene se uglavnom sintetišu polazeći od PG, anhidrida ftalne kiseline i AMK. Isključivanjem anhidrida ftalne kiseline dobija se poliestar velike gustine dvostrukih veza duž poliesterskog lanca, što rezultira dobijanjem proizvoda velike gustine umrežavanja, odnosno krtoг proizvoda. Smanjenje gustine dvostrukih veza duž polimernog lanca postiže se dodatkom zasićenih kiselina. Na Slici 2.1 prikazane su strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu NZPE smola.



Slika 2. 1. Strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu nezasićenih poliestarskih smola [20]

U toku polikondenzacije AMK sa glikolima dolazi do delimične izomerizacije do fumarne kiseline. Szriercsány i saradnici dokazali su da stepen izomerizacije AMK do fumarne kiseline zavisi od dužine alkil glikolnog lanca i da izomerizacija sledi kinetiku drugog reda koja je katalizovana maleinskom kiselinom. Energija aktivacije izomerizacije je oko 20 ± 4 kcal/mol [23]. Aditivi kao što su aaminski modifikatori [24] ili toluen diizocijanat koji povećavaju reaktivnost smole i smanjuju vreme želiranja mogu se dodati formulaciji NZPE smola. Smole koje sadrže samo 3% aaminskih modifikatora su tiksotropne [25]. Dciklopentadien se koristi za sintezu elastomera, smola za adhezive, premaze i materijale koji se dalje mogu oblikovati u cilju obezbeđivanja dobrih svojstva pri sušenju na vazduhu, dobru otpornost na atmosferske uticaje, lakše dispergovanje punioca [24].

Vinilni monomeri služe za rastvaranje i smanjenje viskoznosti NZPE smola. Pored toga oni predstavljaju agense za kopolimerizaciju u toku umrežavanja preko dvostrukih veza. Stiren se najčešće koristi kao vinilni monomer za sintezu NZPE smola ali korišćenje većih količina stirena može povećati krutost materijala. Pored stirena upotrebljavaju se i njegovi derivati: α -metil-stiren, vinil-piridin, vinil i divinil etri. Upotrebom derivata stirena dobijaju se smole niže temperature umrežavanja ali poboljšne adhezije ili kada se žele dobiti premazi kod kojih je umrežavanje inicirano zračenjem.

Inhibitori potpuno zaustavljaju reakciju polimerizacije, te sprečavaju starenje i prerano reagovanje smole, dok usporivači samo smanjuju brzinu reakcije polimerizacije. Inhibitori utiču na reakciju polimerizacije tako što smanjuju egzotermni efekat u toku umrežavanja. Inhibitori i usporivači koje se najčešće koriste su prikazani u Tabeli 2.2.

Tabela 2. 2. Inhibitori i usporivači koji se koriste u sintezi NZPE smola [20]

<i>Inhibitori</i>	<i>Usporivači</i>
Hidrohinon	2,4-Pentandion
1,4-Naftohinon	
<i>p</i> -Benzohinon	
Katehol	
Pikrinska kiselina	

Ako se NZPE smola izloži vazduhu u toku umrežavanja, vinilni monomer može lako da ispari. To dovodi do promene sastava i samim tim do promene vrednosti temperature ostakljivanja krajnjeg proizvoda [26]. Parafinski voskovi čija je temperatura topljenja oko 60°C smanjuju emisiju nisko-molekulskih jedinjenja. Aditivi na bazi polietara, polietarskih blok kopolimera, alkoksilovanih alkohola, alkoksilovanih masnih kiselina ili polisiloksana pokazuju odlična svojstva [26]. Radi bolje kontrole roka upotrebe smole, maksimalne temperature umrežavanja i vremena polimerizacije, poželjno je odabrati optimalni sastav katalizatora, ubrzivača i inhibitora.

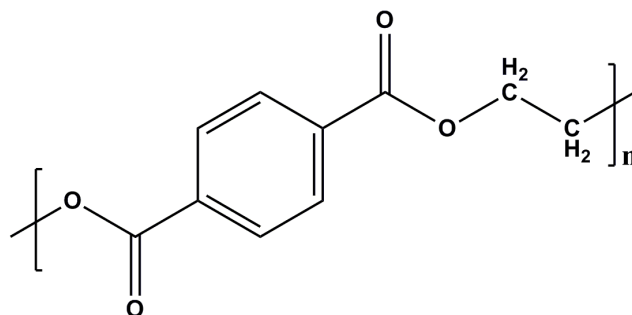
Sinteza NZPE smola za opštu namenu se izvodi polikondenzacijom u masi, dok je za sintezu osetljivijih komponenti potrebno koristiti azeotropnu polikondenzaciju, koja se izvodi pri nižim temperaturama. Nezasićeni poliestri se proizvode u šaržnom reaktoru u atmosferi azota. Neophodno je obezbediti inertnu atmosferu zato što u slučaju korišćenja osetljivih komponenti, kao što je dietilen-glikol, čak i u vrlo malim količinama, kiseonik može dovesti do želiranja u toku reakcije polikondenzacije. Najčešće se koristi cilindrični šaržni reaktor opremljen mešalicom, kondenzatorom i grejnom oblogom. Na sobnoj temperaturi se u reaktor šaržira diolna komponenta (glikol) u malom višku kako bi se kompenzovali gubici koji nastaju usled isparljivosti glikola ali i zbog odigravanja sporednih reakcija. Zatim se u reaktor dodaju dvobazna kiselina, najčešće anhidrid maleinske kiseline i komponenta koja ne sadrži kopolimerizujuće dvostruke veze, najčešće anhidrid ftalne kiseline. Pri sintezi NZPE smole za opštu namenu koristi se obično odnos 1 mol anhidrida maleinske kiseline, 1 mol anhidrida ftalne kiseline i 1,1 mol 1,2-propilen glikola. Nakon dodatka aditiva reaktor se prodivava azotom i polako zagreva.

Početni stupanj reakcije polimerizacije se odigrava na oko 90 °C i dolazi do egzotermne reakcije anhidrida i glikola. Na kraju ove egzotermne reakcije dodaje se katalizator. Katalizatori kao što su olovo-dioksid, *p*-toluensulfonska kiselina i cink-acetat utiču na brzinu umrežavanja [27]. Zatim se temperatura podigne do 200°C, tako da temperatura destilata ne prelazi 102 - 105°C čime se sprečava destilacija glikola. Postoje

različiti načini koji se koriste za uklanjanje vode. Jednostavno produvavanje inertnim gasom je tehnika koja se koristi kod polikondenzacije u rastopu. Kod termički osetljivih poliestara voda se može uklanjati i primenom azeotropске tehnike. U tu svrhu se reakcionoj smeši dodaju toluen ili ksilen. Oba jedinjenja formiraju azeotropsku smešu sa vodom. Primena azeotropске tehnike je poželjnija, zato što se kondenzacija odigrava brže nego u slučaju kondenzacije u rastopu. U poslednjem stupnju, aromatski rastvarač se uklanja ili pojačanim produvavanjem inertnog gasa kroz sistem ili primenom vakuum destilacije. U početku, tok reakcije polikondenzacije se može pratiti preko zapremine izdvojene vode, ali kako se reakcija bliži kraju ova metoda biva nepouzdana, pa se tok reakcije prati određivanjem vrednosti kiselinskog broja (KB). Kinetika reakcije samo-katalizujuće poliestifikacije prati zakon kinetike trećeg reda. U poslednjem stupnju reakcije recipročna vrednost KB se menja linearno sa vremenom. NZPE smole za opštu namenu se kondenzuju dok vrednost KB ne padne ispod 50 mgKOH/g, što odgovara molarnoj masi od oko 1000 g/mol. Nakon završene polikondenzacije dodaju se inhibitori, najčešće hidrohionon, a zatim se NZPE smola hladi do temperature niže od tačke ključanja vinilnog monomera. Potom se vrši rastvaranje NZPE smole u stirenu vodeći računa o odnosu jer nisu mešljivi u svim odnosima. Višak stirena dovodi do odvajanja faza NZPE smola.

2.1.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

PET je termoplastični poliestar koji nastaje polikondenzacijom etilenglikola i tereftalne kiseline i koji je razvijen četrdesetih godina prošlog veka za proizvodnju sintetskih vlakana. To je linearni, alifatsko-aromatski poliestar, semi-kristalne strukture i velike tvrdoće [28]. Strukturna formula PET-a prikazana je na Slici 2.2.



Slika 2. 2. Strukturna formula poli(etilen tereftalata)

U zavisnosti od načina sinteze i prerade PET može biti amorfan (transparentan) i semi-kristaliničan polimer koji može biti transparentan, zamućen ili potpuno bele boje na talasnim dužinama većim od 500 nm. Izuzetno dobra fizičko-mehanička, termička i električna svojstva, visoka otpornost na mineralna ulja, rastvore, kiseline i nepropustljivost za vlagu i gasove (kiseonik i ugljen-dioksid) su svojstva koja izdvajaju PET od drugih materijala i kvalifikuju za najrazličitije primene [29–32].

Globalna potrošnja PET ambalaže nadmašila je 15,5 Mt u 2009. godini. Uz projektovani rast procenjuje se da će potrošnja dostići 19,1 Mt do 2017., što je povećanje od 5,2% godišnje [33,34]. S obzirom da je upotrební vek PET ambalaže veoma kratak, jer se iskorišćena ambalaža od napitaka odmah nakon upotrebe odvaja kao otpad, čija se količina svake godine godine uvećava, korišćenje ove ambalaže postaje ozbiljan ekološki problem. Odlaganje otpada na deponijama usled prepunjenosti i duge biorazgradnje postaje nepoželjno rešenje upravljanjem polimernim otpadom [33]. Problem odlaganja otpadnog PET-a nije aktuelan samo u visoko razvijenim zemljama, koje su veliki proizvođači i potrošači polimernih materijala, već je izražen i u zemljama sa sniženim tehno-ekonomskim razvojem kakva je i Republika Srbija. Primena reciklažnih tehnika u strategiji odlaganja polimernog otpada predstavlja glavni adut za rešavanje ovog ozbiljnog ekološkog problema.

Pod pojmom reciklaža podrazumeva se ponovna prerada otpadnih materijala i uključenje u proizvodni proces za prvobitnu ili drugu namenu. Značajni ekološki benefit ostvaren reciklažom je drastično smanjenje količina industrijskog i komunalnog otpada koji se moraju odložiti na sanitarne deponije, čime se vek korišćenja deponija produžava i značajno usporava proces iscrpljivanja prirodnih resursa i emisije štetnih gasova sa deponija. Reciklaža omogućava uštedu prirodnih resursa i smanjenje količina otpada čime doprinosi i smanjenju potrošnje energije. Razvoj i unapređenje različitih tehnika reciklaže ima veliki značaj jer je to jedini način povećanja stepena reciklaže.

Tehnike reciklaže polimernih materijala dele se na primarnu (ponovna upotreba), sekundarnu (mehanička), tercijarnu (hemijska) i kvaternu (iskorišćenje energetskog sadržaja) [4]. Primarna reciklaža predstavlja ponovno korišćenje čistog, nekontaminiranog, nepomešanog otpada iz procesa proizvodnje i odvija se na mestu nastanka otpada, dok sekundarna reciklaža predstavlja prevođenje kontaminiranog otpada u granule pri čemu ne dolazi do promene hemijske strukture osnovnog polimera. Tercijarna reciklaža, za razliku od sekundarne, podrazumeva transformaciju polimernog lanca do svojih monomera postupkom depolimerizacije i može se izvesti solvolizom ili pirolizom. Depolimerizacijom nastaju u

velikoj meri monomeri i oligomeri niže molarne mase i gasovi. Dobijeni monomeri se mogu, nakon odgovarajućeg prečišćavanja, koristiti za proizvodnju polaznog polimera. Tercijarna reciklaža se može primeniti na poliestre, poliamide i poliuretane. Kvaternerna reciklaža je način da se iskoristi energetska sadržaj otpadnih polimernih materijala. To se postiže kontrolisanim spaljivanjem otpada u specijalnim reaktorima, insineratorima (spalionicama), pri čemu se hemijska energija uskladištena u otpadnim polimernim materijalima prevodi u toplotnu energiju.

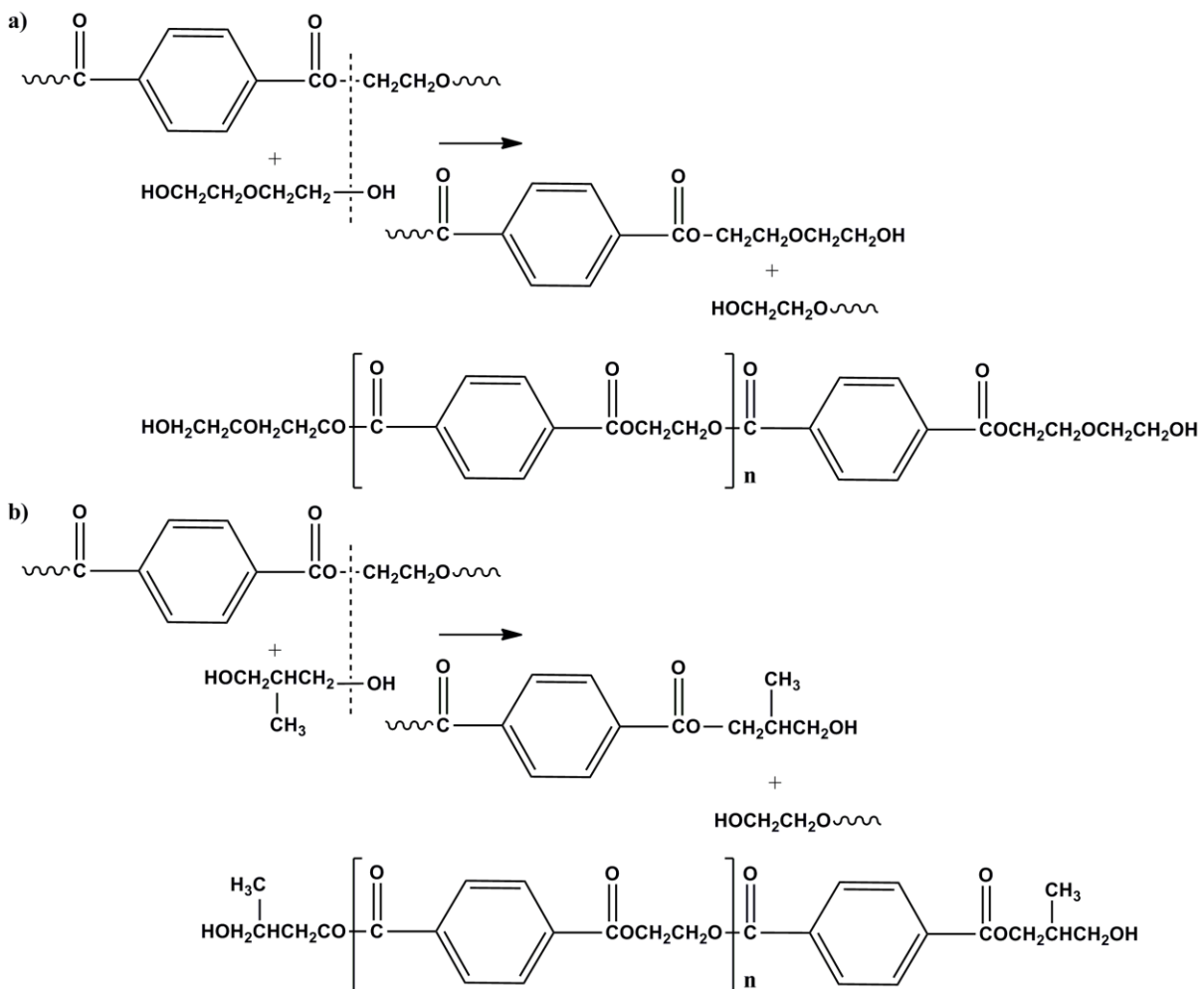
Od svih tehnika reciklaže polimernih materijala terciarna ili hemijska reciklaža je najprihvatljivija sa stanovišta principa održivog razvoja, koji zadovoljava potrebe sadašnje generacije bez ugrožavanja mogućnosti budućih generacija da zadovolje svoje potrebe, jer vodi formiranju polaznih materijala, tj. sirovina (monomera) od kojih se sastoji polimer, i drugih sekundarno vrednih materijala. Na taj način se bitno umanjuje opterećenje životne sredine jer nisu potrebni dodatni resursi za proizvodnju istog polimera [35].

2.1.3 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata) glikolnim reagensima

Hemjska reciklaža PET-a je proces pri kome dolazi do potpune depolimerizacije PET-a do monomera, ili do delimične depolimerizacije do oligomera i drugih hemijskih supstanci. Dobijeni monomeri se mogu upotrebiti za ponovnu polimerizaciju pri čemu nastaje prvobitni polimer, a oligomeri predstavljaju vredne sirovine koje se mogu upotrebiti za različite namene. Prisustvo estarske funkcionalne grupe u strukturi PET-a koja može reagovati sa različitim reagensima, pri čemu dolazi do raskidanja estarske veze i cepanja makromolekulskih lanaca na manje oligomerne lance, čini PET povoljnim polimerom za hemijsku reciklažu i transformaciju u korisne proizvode. U zavisnosti od reagensa upotrebljenog za depolimerizaciju, procesi hemijske reciklaže PET-a se dele na: alkoholizu (alkoholni reagens), metanolizu (metanol), glikolizu (dvofunkcionalni alkoholni reagensi – glikoli), hidrolizu (alkalno ili kiselo katalizovana ili u neutralnoj sredini) i druge procese.

Depolimerizacija PET-a glikolnim reagensima, glikoliza, jedan je od najvažnijih postupaka hemijske reciklaže PET-a koji se široko primenjuje u komercijalnim razmerama. Glikoliza predstavlja molekularnu razgradnju PET-a pomoću glikola u prisustvu transesterifikacionih katalizatora, pri čemu se estarske veze prekidaju tako da na krajevima molekula ostaju hidroksilne grupe, odnosno dobijaju se oligoestarski dioli [36].

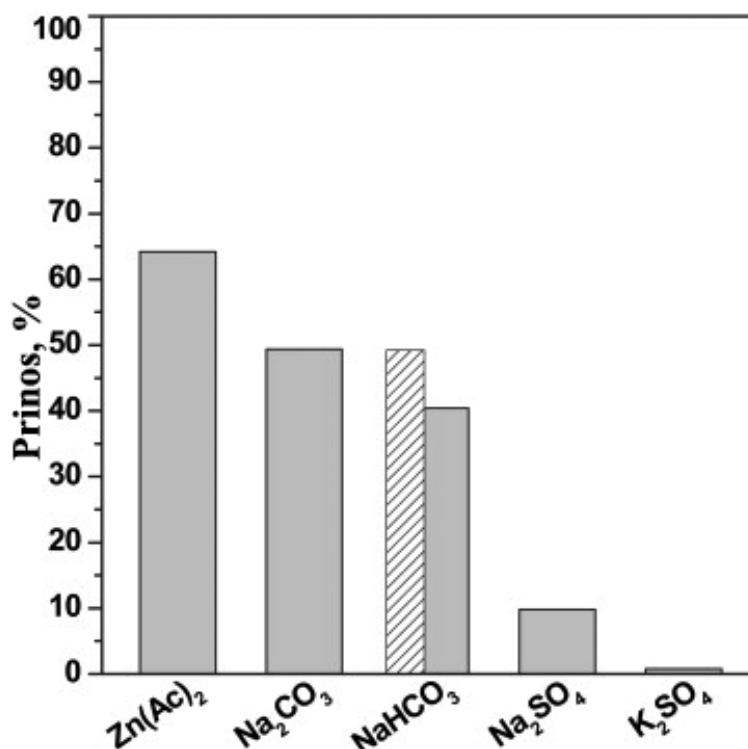
U suštini, glikoliza podrazumeva vezivanje glikola u PET lanac pri čemu nastaje oligomerni tereftalat, koji se koristi za sintezu PET-a i drugih oligomera. Proces se odvija u širokom opsegu temperatura od 180 do 240 °C, u trajanju od 0,5 do 8 časova. Cinkova jedinjenja imaju katalitički efekat ispod 245 °C. Najčešće upotrebljavani glikoli u postupku depolimerizacije PET-a su EG, dietilen-glikol (DEG), PG, DPG i drugi [35]. Kim i saradnici [36] proučavali su glikolizu PET-a sa smešom glikola: EG, DEG i 2-metil-1,3-propandiol (MPDiol) pri masenom odnosu PET/glikol 250/142, 250/153 i 250/200. Reakcija glikolize je katalizovana cink-acetatom i vođena u inertnoj atmosferi na 210 °C, 5 sati sa refluksom. Proizvod glikolize je dalje upotrebljen za sintezu smola koje se primenjuju u formulacijama polimernih betona. Na Slici 2.3 prikazana je reakcija glikolize PET-a sa DEG-om i MPDiolom.



Slika 2. 3. Glikoliza PET-a sa a) DEG-om i b) MPDiolom [36]

Ikladios [37] je proučavao depolimerizaciju PET-a pri različitim masenim odnosima PET/PG, na 200 °C u prisustvu cink-acetata kao katalizatora. Korišćenjem infracrvene, masene spektroskopije i tačne hromatografije visokih performanci dokazao je da se katalitičkom depolimerizacijom PET-a sa PG-om dobija smeša dimera i trimera bis(hidroksi propil) tereftalata bez monomernih proizvoda i da odnos dimer/trimer raste sa porastom mase PG. Glikolizat bis(hidroksi propil) tereftalat dobijen katalitičkom depolimerizacijom PET-a sa PG katalizovanom cink-acetatom može se primeniti u proizvodnji alkid-amino smola [38].

Cink-acetat je najčešće korišćen katalizator za depolimerizaciju PET-a usled njegove najveće aktivnosti. López-Fonseka i saradnici [39] ispitivali su hemijsku depolimerizaciju PET-a u višku EG, katalizovanu jednostavnim hemijskim jedinjenjima, solima metala: cink-acetatom, natrijum-karbonatom, natrijum-bikarbonatom, natrijum-sulfatom i kalijum-sulfatom. Visok prinos monomera, bis(hidroksietil tereftalata) (BHET), ($\approx 70\%$) dobijen je kada su korišćeni katalizatori cink-acetat i natrijum-karbonat pri molskom odnosu PET/katalizator 100/1 i temperaturi od 196 °C. Rezultati ispitivanja stepena konverzije PET-a u BHET monomer u zavisnosti od vremena trajanja glikolize, u slučaju nekatalizovane depolimerizacije i katalizovane cink-acetatom, pokazali su da se visok stepen konverzije postiže već u inicijalnoj fazi depolimerizacije (≈ 30 minuta) u slučaju katalizovane reakcije. U poređenju sa aktivnošću cink-acetat, nijedna druga metalna so nije pokazala tako visok stepen konverzije. Na Slici 2.4 prikazane su vrednosti ostvarenog stepena konverzije PET-a u BHET monomer korišćenjem soli metala kao katalizatora.



Slika 2. 4. Stepen konverzije PET-a u BHET uz korišćenje soli metala kao katalizatora (popunjen bar: 196 °C, EG/PET=7,6/1mol, PET/katalizator=380/1mol; bar sa linijom: PET/NaHCO₃=190/1mol) [39]

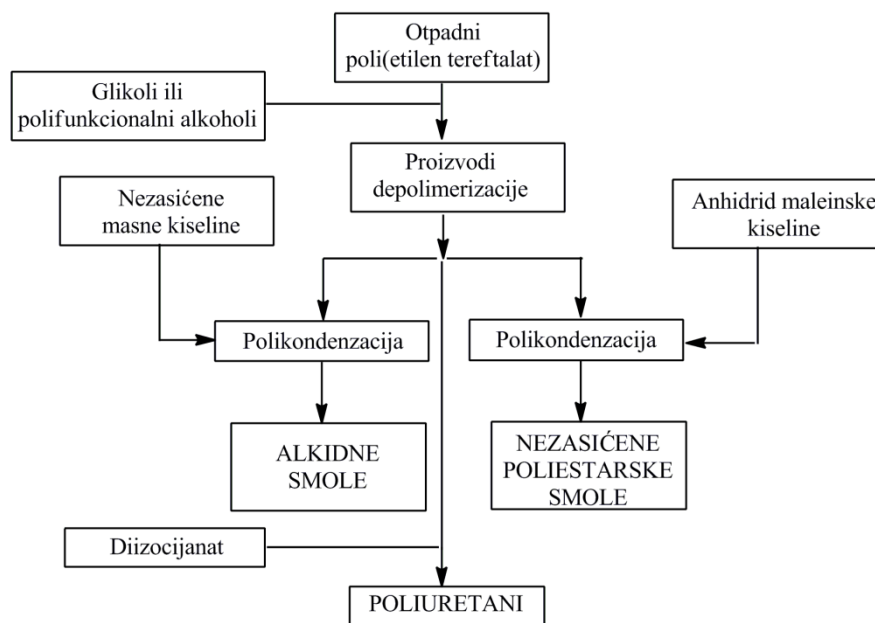
Korišćenjem natrijum-karbonata (Na₂CO₃) ostvaruje se nešto niži stepen konverzije (≈50%), dok se depolimerizacijom PET-a katalizovanom natrijum-hidrogenkarbonatom ostvaruje prinos BHET-a od svega 40%. Najniži stepen konverzije zabeležen je u slučaju glikolize katalizovane natrijum- i kalijum-sulfatom usled niske rastvorljivosti ovih katalizatora u EG. Takođe, dokazano je da se upotrebom natrijum-karbonata u molskom odnosu PET/Na₂CO₃=245/1 ostvaruje prinos od oko 65%.

Veliki problemi koji se javljaju primenom soli metala kao katalizatora su nemogućnost biorazgradnje i toksičnost sa jedne strane i neselektivnost sa druge strane što za posledicu ima formiranje dimera i oligomera koji se teško razdvajaju konvencionalnim metodama. Iako je dokazano da je cink-acetat najaktiviji katalizator, mala razlika u aktivnosti cink-acetata i natrijum-karbonata ukazuje na mogućnost primene Na₂CO₃ kao katalizatora koji nema štetan uticaj na životnu sredinu.

Pored metalnih soli koji katalizuju depolimerizaciju PET-a, često se upotrebljava tetrabutoksi titanat. Prednost TBT u odnosu na druge katalizatore ogleda se u visokoj aktivnosti, dobroj rastvorljivosti u organskim rastvaračima i lakom odvajanju iz proizvoda ispiranjem [40]. Lu i saradnici [41] su ispitali depolimerizaciju PET-a sa PG-om, u

različitim masenim odnosima PET/PG 65/35, 50/50 i 35/65, katalizovanu TBT-om. U prisustvu TBT-a reakcija glikolize je izvođena u dva temperaturna režima, prvi na nižoj temperaturi, 190 °C u trajanju od 5 sati, i drugi 1 sat na 210 °C. Zaključili su da obim depolimerizacije raste sa porastom udela PG. Spasojević i saradnici [42] ispitali su svojstva alkidnih smola sintetisanih iz glikolizata PET-a dobijenih katalitičkom depolimerizacijom PET-a u višku linearnih glikola (PG, DPG i DEG) i višefunkcionalnih alkohola (glicerol, trimetiloletan, trimetilolpropan i pentaeritritol) u prisustvu TBT katalizatora.

Proizvodi katalitičke depolimerizacije PET-a, u zavisnosti od upotrebljenog glikola, dalje se mogu koristiti za transformaciju PET-a do vrednijih proizvoda kao što su NZPE smole, alkidne smole ili poliuretanski proizvodi [38,42–45]. Na Slici 2.5 dat je šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize.

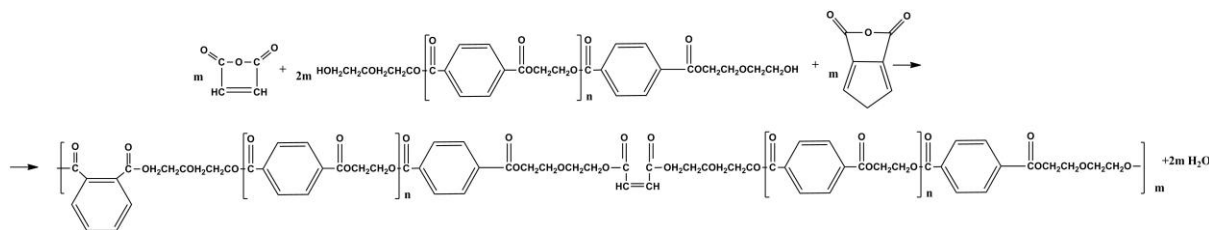


Slika 2. 5. Šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize

2.1.4 Polikondenzacija glikolizata poli(etilentereftalata) sa anhidridima kiseline

Poliestarske smole sintetisane iz otpadnog PET-a dobijaju se polikondenzacijom produkata katalitičke depolimerizacije PET-a (polihidroksilna komponenta) sa nezasićenim ili zasićenim dikarbiksilnim kiselinama ili anhidridima kiseline [36]. U zavisnosti od molskog odnosa PET-a i glikola, trajanja glikolize i vrste i količine katalizatora upotrebljenog za

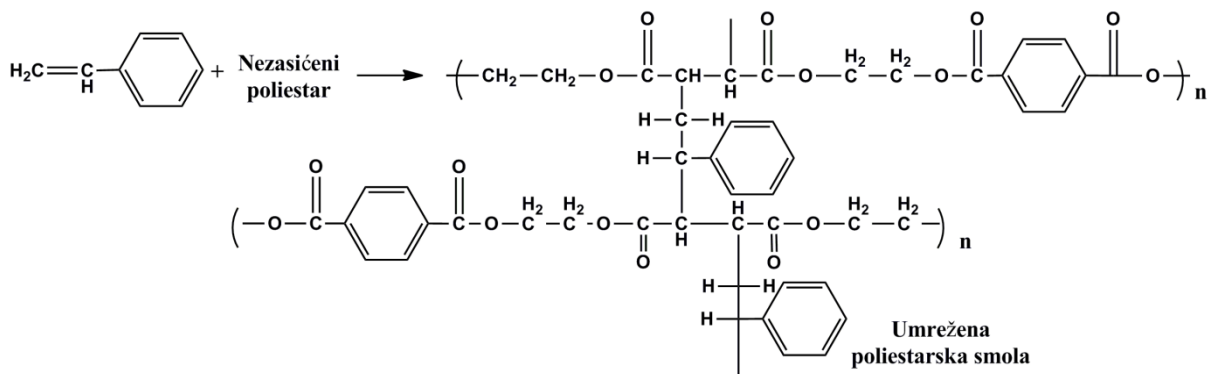
depolimerizaciju PET-a sintetisane smole imaće različitu strukturu [46,47]. Tipična stupnjevita poliestifikacija glikolizata i AMK odigrava se u početku brzo nakon čega brzina poliestifikacije opada. Na Slici 2.6 prikazana je reakcija polikondenzacije glikolizata PET-a i anhidrida maleinske kiseline.



Slika 2. 6. Reakcija polikondenzacije glikolizata PET-a sa anhidridom maleinske kiseline [36]

Duque-Ingunza i saradnici proučavali su uticaj različitih katalizatora, cink-acetata, natrijum-karbonata, natrijum-bikarbonata, natrijum-sulfata i kalijum-sulfata na sintezu i svojstva NZPE smola iz monomera BHET-a [45]. Osnovni cilj njihovog istraživanja ogledao se u korišćenju natrijum-karbonata kao katalizatora koji u najmanjoj meri kontaminira životnu sredinu. Takođe, proučavali su reakciju poliestifikacije BHET-a sa AMK na različitim temperaturama, 135 °C, 150 °C i 180 °C, i pri različitim vremenima izvođenja poliestifikacije, 2, 4, 6 i 8 sati, pri istom molaskom odnosu BHET/AMK = 1,1/1,0. Molarna masa NZPE smole raste sa porastom temperature i vremena trajanja poliestifikacije, što nepovratno utiče na povećanje viskoznosti, a nakon vođenja reakcije duže od osam sati na 180 °C dobija se NZPE smola koju je nemoguće dalje procesuirati. Optimalni uslovi poliestifikacije određeni su za reakciju koja je vođena na 180 °C četiri sata, pri čemu je ostvaren stepen konverzije glikolizata u NZPE smolu 100 %, a sintetisana smola ima srednju vrednost molarne mase 1460 g/mol što je u skladu sa molarnom masom komercijalnih smola. Prilikom sinteze NZPE smola treba voditi računa o srednjoj vrednosti molarne mase, jer u slučaju niske vrednosti fizičko-mehaničke karakteristike umrežene smole su jako loše, a u slučaju previsoke vrednosti procesiranje smole je otežano.

Nezasićeni poliestri sadrže veliki broj reaktivnih dvostrukih veza. Da bi formirali mrežu moraju biti rastvoreni u monomeru koji je pogodan za radikalnu polimerizaciju. Takav monomer, koji takođe u svojoj strukturi poseduje reaktivne nezasićene veze, deluje kao umrežavajući agens. Na Slici 2.7 prikazana je reakcija umrežavanja nezasićenog poliestra sintetisanog iz otpadnog PET-a i stirena.



Slika 2. 7. Reakcija umrežavanja NZPE smola na bazi PET-a sa vinilnim monomerom (stirenom) [36]

Lu i Kim [41] su proučavali sintezu i umrežavanje NZPE smole dobijene polikondenzacijom glikolizata otpadnog PET-a na bazi PG i anhidrida maleinkse kiseline i uporedili sa smolom sintetisanom iz AMK, anhidrida ftalne kiseline i PG. Zaključili su da se polikondenzacija između produkata katalitičke depolimerizacije PET-a i AMK odigrava brže nego polikondenzacija pri sintezi smole na bazi AMK i anhidrida ftalne kiseline, što je proisteklo iz upoređivanja vrednosti KB i vremena trajanja polikondenzacije. Kod NZPE smola na bazi AMK i glikolizata PET-a vrednost KB je opadala brže tokom polikondenzacije nego kod smole na bazi anhidrida ftalne kiseline. Komplikovana struktura glikolizata PET-a (različite frakcije monomera i oligomera) i široka distribucija srednje vrednosti molekulske mase uzrokuje nižu vrednost toplote reakcije umrežavanja NZPE smole na bazi AMK. Sa druge strane, niža aktivaciona energija NZPE smola na bazi AMK ukazuje na to da se kopolimerizacija stirena i poliestra odigrava jednostavnije.

Iako u literaturi nema puno navoda o korišćenju titanata kao katalizatora pri depolimerizaciji PET-a i sintezi NZPE smola iz produkata depolimerizacije, titanati se intenzivno koriste kao homogeni katalizatori u reakcijama esterifikacije i transesterifikacije. Pogodnost primene titanata ogleda se u njihovoj visokoj selektivnosti i efikasnosti na višim temperaturama (<453 K). Takođe, prečišćavanje estara je jednostavnije kada se kao katalizator upotrebljava titanat jer se lako razdvaja ispiranjem i filtracijom [48].

Polimerizacija NZPE smola je egzotermna reakcija koja odgovara procesu umrežavanja, odnosno kopolimerizaciji dvostrukih veza poliestra i stirena [49]. Umrežavanje je inicirano dodatkom redoks sistema (aktivator i inicijator). Bez redoks sistema umrežavanje NZPE smola teče jako sporo. Vrsta i količina inhibitora mogu promeniti stepen konverzije monomera, reaktivnost smole, temperaturu umrežavanja i mehanička svojstva smole.

2.2 Kompoziti na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

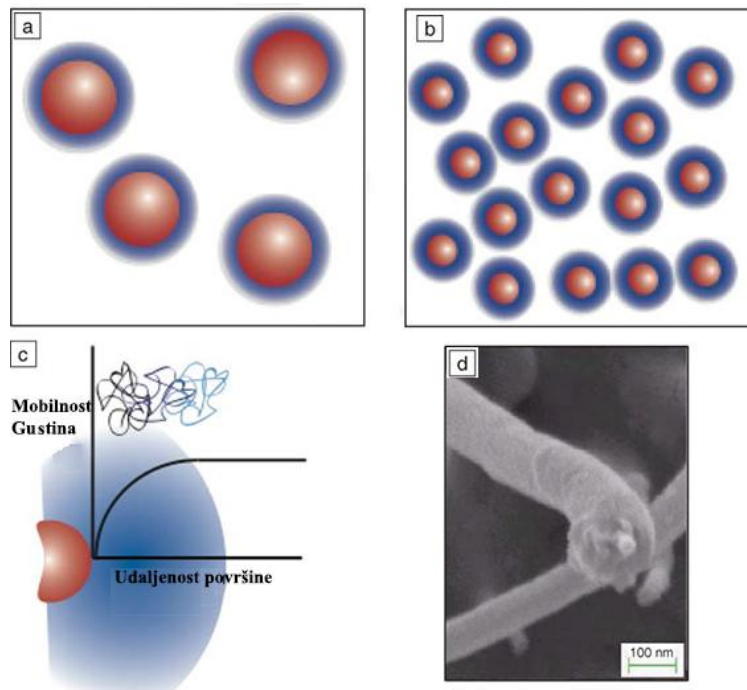
2.2.1 Polimerni nanokompozitni materijali

Kompozitni materijali predstavljaju kombinaciju dva ili više materijala (matrice i dispergovane faze) različitih fizičko-mehaničkih svojstava čiji spoj daje potpuno nov materijal poboljšanih strukturnih i funkcionalnih osobina. Dispergovana faza predstavlja sekundarnu fazu kompozita, obično veće mehaničke čvrstoće od primarne kontinualne faze (matrice), i naziva se ojačavač. Razvoj kompozitnih materijala predstavlja esencijalni deo razvoja savremenih materijala zahvaljujući njihovim najčešće značajno poboljšanim svojstvima u odnosu na čiste komponente [50]. Prema tipu dispergovane faze kompoziti se dele na čestične i vlaknaste kompozite i laminate.

Na svojstva kompozitnih materijala, pored matrice, bitan uticaj imaju vrsta i dimenzije dispergovane faze (punioća). Prilikom dizajniranja kompozita kao punioci mogu se koristiti različita neorganska i organska jedinjenja, najčešće neorganski oksidi: titan-dioksid [51,52], aluminijum-oksidi [53,54], silicijum-dioksid [55,56], staklena i ugljenična vlakna [57] ili smeša oksida [58] i nanočestice izolovane iz najrasprostranjenijeg prirodnog polimera, celuloze [17,18].

Menjajući strukturu od makro i mikro do nano dimenzija postižu se optimalna svojstva prilikom izrade kompozitnih materijala (Slika 2.8). Dodatak punila mikrometarskih dimenzija ne obezbeđuje bolja mehanička svojstva kompozita, već naprotiv može izazvati njihovo pogoršanje [59]. Upotreba punila nano dimenzija premostila je dostignuti maksimum ekspanzije klasičnih polimernih kompozita sa punilom mikrometarskih dimenzija čime su se zadovoljile potrebe za nekim novim materijalima sa smanjenim uticajem jednog na drugo svojstvo.

Podela nanokompozita može se izvršiti prema vrsti matrice na metalne, keramičke i polimerne nanokompozite [60]. Zbog svojih dimenzija, površinskih i strukturnih efekata, nanočestice poseduju znatno drugačija svojstva od čestica mikrometarskih dimenzija i pokazuju znatno veći uticaj na karakteristike kompozita [60]. Polimerni nanokompoziti su materijali u kojima je bar jedna faza nanometarskih dimenzija (1 do 100 nm). Najčešće su nanočestice punila dispergovane u polimernoj matrici. U Tabeli 2.3 prikazane su promene svojstava kompozitnih materijala uslovljene nanodimenzijama punila.



Slika 2. 8. Šematski prikaz (a,b) razlike u slobodnoj međupovršini nano- i mikro-kompozita c) promene svojstava polimera u zavisnosti od udaljenosti površine nanočestice i d) SEM mikrograf međupovršinskog preseka polikarbonata sa ojačanjem od ugljeničnih nanotuba [61]

Tabela 2. 3. Svojstva kompozitnih materijala u zavisnosti od dimenzija punila u okviru kojih se očekuje promena[60]

<i>Svojstva kompozita</i>	<i>Dimenzije punila, nm</i>
Katalitička aktivnost	<5
Promena čvrstoće magnetnih materijala	<20
Promena indeksa refrakcije	<50
Dobijanje paramagnetnih i elektromagnetnih svojstava	<100
Poboljšanje tvrdoće	<100
Promena čvrstoće i plastičnosti	<100

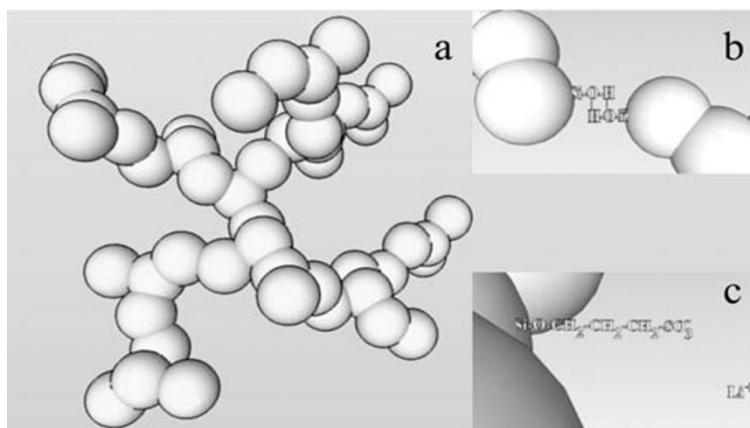
Optimalno poboljšanje svojstava nanokompozitnih materijala uslovljeno je homogenom disperzijom punila u polimernoj matrici što se postiže razdvajanjem čestica nanopunila (slabljenje međučestičnih sila) i ostvarivanjem međumolekulskih interakcija na graničnoj površini punilo/polimerna matrica. Homogena disperzija punila u polimernoj matrici dostiže se površinskom modifikacijom primenom modifikujućih agenasa ili hemijskim vezivanjem polimernih lanaca, kalemljenjem (*grafting*) na površinu nanopunila [62,63].

2.2.2 Primena nanočestica silicijum-dioksida u polimernim kompozitnim materijalima

Među brojnim opisanim neorgansko-organskim hibridnim materijalima u literaturi se najčešće sreću SiO_2 -polimer hibridni materijali što se može pripisati njihovoj morfologiji, lakoći sinteze i funkcionalizacije čestica [64]. SiO_2 nanočestice se u velikoj meri koriste kao punioci u proizvodnji boja, polimernih veziva i gumenih proizvoda. Dodatkom netretiranih čestica pirogenog SiO_2 dobijenog visokotemperaturnim postupkom iz gasne faze povećava se viskoznost kompozitne suspenzije usled formiranja vodoničnih veza sa polimernom matricom [65]. Funkcionalizovane čestice SiO_2 sa hemijski vezanim organskim modifikatorima se koriste za pripremu heterogenih materijala koji se upotrebljavaju u automobilskoj, elektronskoj, avio i biomedicinskoj industriji i u industriji koja obuhvata proizvodnju aparata i senzora [66–68].

SiO_2 polimerni kompozitni materijali se prema vrsti polaznih materijala i metodama procesiranja mogu pripremati mešanjem, sol-gel procesom i *in situ* polimerizacijom. Metodom sol-gel pripreme kompozita nanočestice SiO_2 mogu biti ugrađene u prethodno formirani organski polimer ili *in situ* za vreme polimerizacije monomera. *In situ* polimerizacijom nanočestice SiO_2 se prvo disperguju u monomeru nakon čega se izvodi polimerizacija [62]. Tokom formiranja SiO_2 /polimer kompozitnih materijala, polimerna matrica reaguje sa nanočesticama formiranjem vodoničnih veza između OH grupa na površini SiO_2 i karbonilnih grupa prisutnih na polimernim lancima. De Nicola i saradnici proučavali su uticaj dizajna međupovršine SiO_2 /poli(metil metakrilat) (PMMA) kompozita na disperziju SiO_2 nanočestica, a samim tim i na *in situ* polimerizaciju [69].

Iako se primenom pirogenog SiO_2 ostvaruje poboljšanje karakteristika polimernih kompozita kompatibilnost sa matricom predstavlja veliki problem [65]. Velika razlika u svojstvima između polimera i SiO_2 može izazvati fazno razdvajanje. SiO_2 nanočestice grade trodimenzionalnu mrežu. Slobodne površinske silanol ili siloksanske grupe uslovljavaju hidrofilnost čestica što predstavlja ograničavajući faktor primene. Naime, usled formiranja vodoničnih veza između silanolnih grupa dolazi do formiranja agregata Slika 2.9.

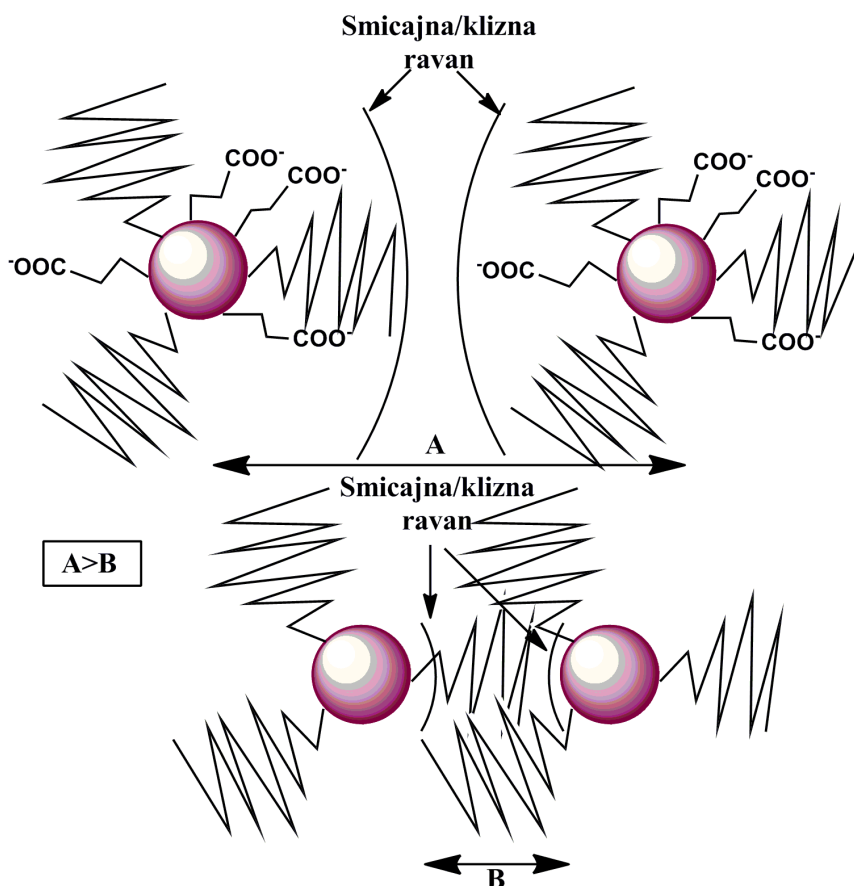


Slika 2. 9. Šema a) formiranja agregata na površini nanočestica SiO_2 ; b) preko vodonične veze i c) alkil funkcionalnih grupa [70]

Vodonične veze drže pojedinačne SiO_2 čestice grupisane u agregate koji mogu ostati međusobno povezani čak i u uslovima energičnog mešanja sa rastvaračem ili polimerom. Distribucija nanočestica u polimernoj matrici je značajan faktor koji utiče na svojstva nanokompozita. Smanjenje hidrofилnosti i bolja kompotibilnost sa polimernom matricom, a samim tim i dobra disperzija može se postići hemijskim ili fizičkim metodama koje obuhvataju modifikaciju površine nanočestica ili aktivaciju visoko energetskim mlevenjem ili ultrazvučnim tretmanom [61].

2.2.3 Hemijska funkcionalizacija nanočestica silicijum-dioksida

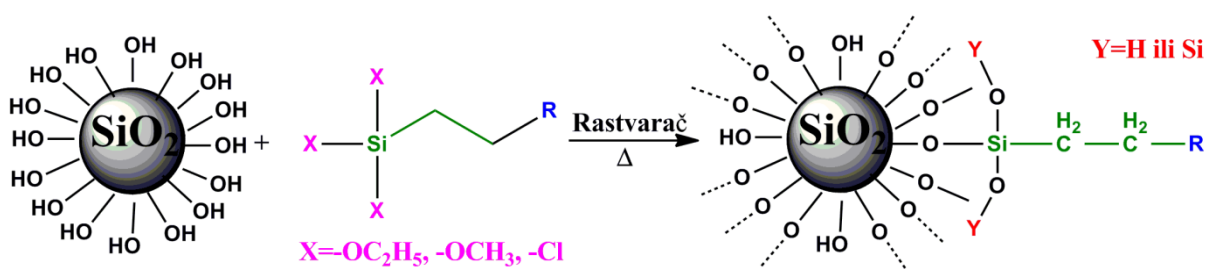
Jedinstvena svojstva kompozitnih materijala sa ojačanjem od nanočestica posledica su velike površine nanopunila što uslovljava visoko razvijeni stepen povezivanja sa matricom. Ključ u procesu proizvodnje hibridnih nanokompozitnih materijala je ostvarivanje boljeg dizajna međupovršine između polimerne matrice i nanopunila. Uvođenje posebnih organskih funkcionalnih grupa na površinu nanočestica omogućava da se prevaziđe inkompatibilnost i izazove interakcija između neorganske i polimerne faze [71]. Pored toga, funkcionalizacija površine menja stepen interakcije između samih čestica, naročito ako se modifikacijom menja naelektrisanje površine. U tom slučaju dolazi do kompeticije između elektrostatičkog odbijanja nanočestica i formiranja intramolekulskih vodoničnih veza [70]. Na Slici 2.10 dat je šematski prikaz mehanizma elektrostatičkog odbijanja ili sterne stabilizacije sa ciljem prevencije aglomeracije SiO_2 nanočestica.



Slika 2. 10. Šematski prikaz mehanizma prevencije aglomeracije SiO₂ nanočestica usled elektrostatičkog odbijanja ili sternom stabilizacijom[72]

Bagwe i saradnici [72] proučavali su uticaj površinske modifikacije nanočestica SiO₂ na obim deaglomeracije. Cilj je bio da se ispita uticaj uvođenja karboksilne, amino, oktadecil i poli(etilen glikolne) grupe ili udruženi uticaj amino/fosfatne i karboksil/oktadecil grupa na formiranje nespecifičnih veza između SiO₂ nanočestica. Sa Slike 2.10 uočava se da SiO₂ nanočestice funkcionalizovane oktadecil grupom imaju znatno manju smicajnu ravan ili ravan klizanja, a ostaci oktadecil grupa su van ravni smicanja. Stoga, postoje jake hidrofobne interakcije između nanočestica što dovodi do aglomeracije. Uvođenjem karboksilne grupe povećava se granica smicajne ravni, a oktadecil lanci se nalaze u okviru nje što rezultira stabilnijom suspenzijom.

Hemijska funkcionalizacija nanočestica predstavlja hemijsko vezivanje modifikujućih (kuplujućih) agenasa ili polimernih lanaca za površinu nanočestica. Organo-silani se najčešće koriste za funkcionalizaciju površine nanočestica SiO₂. Primenom hemijskih agenasa kao što su organo-silani ostvaruje se interakcija između punila i polimerne matrice. Na Slici 2.11 predstavljen je mehanizam vezivanja organo-silana na površinu SiO₂.



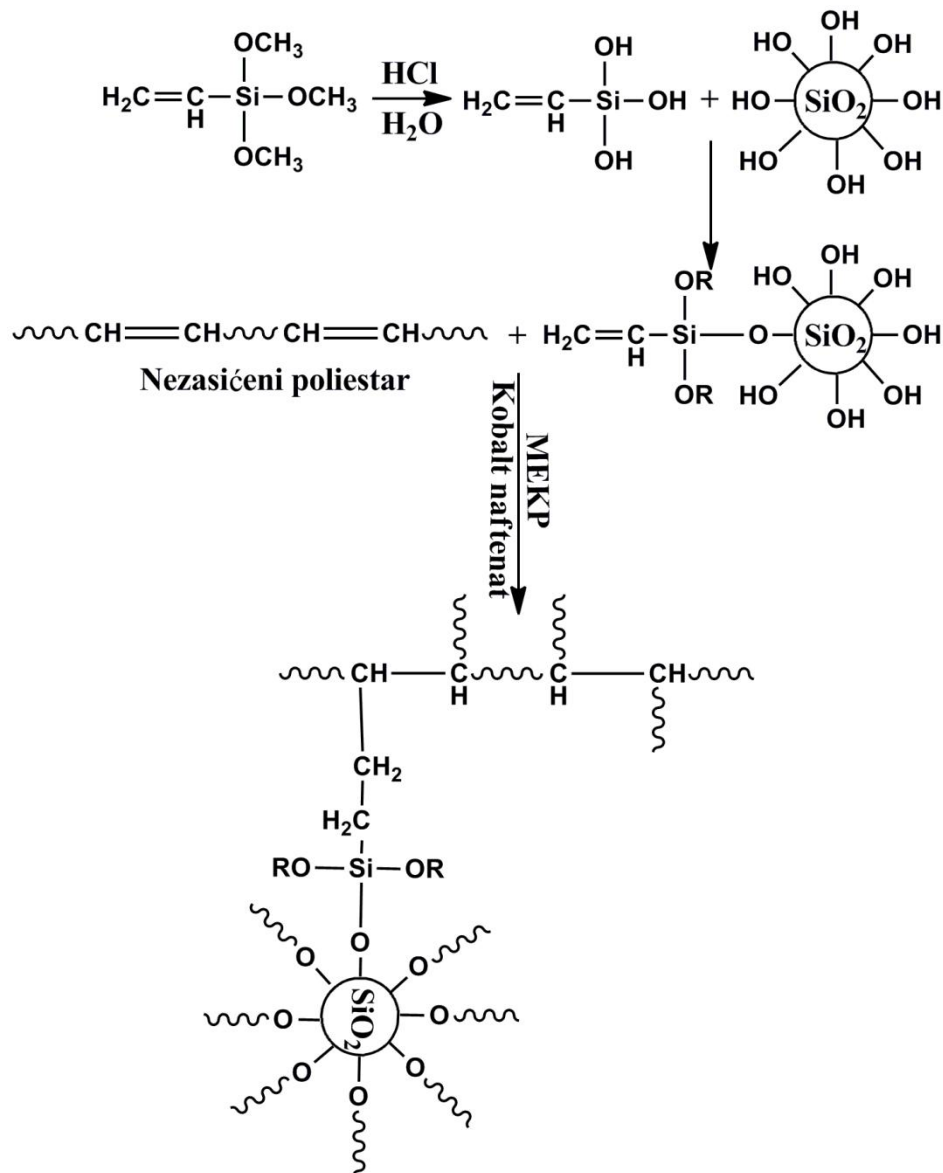
Slika 2. 11. Površinska modifikacija SiO₂ [73]

Struktura kupljućih agenasa, organo-silana, može se predstaviti kao RSiX₃, gde X predstavlja jednu od grupa kao što su hlor, etoksi ili metoksi grupa. R predstavlja organski ostatak (alkil lanac) koji može imati različite reaktivne funkcionalne grupe koja imaju sličnu strukturu i svojstva kao i grupe koje se nalaze na polimernom lancu. Funkcionalna grupa X reaguje sa površinskom hidroksilnom grupom SiO₂, dok alkil lanac može reagovati sa polimerom. Uvođenjem ovakve površinske modifikacije dobijaju se hidrofobne čestice SiO₂. Najčešće korišćeni kupljući agensi na bazi organo silana su 3-metakriloksipropil trimetoksisilan, metakriloksi metiltrietoksi-silan, vinil-trietoksi-silan i drugi [73,74].

Generalno, glavni način hemijske modifikacije nanočestica predstavlja kovalentno vezivanje preko površinskih reaktivnih centara (funkcionalnih grupa) poznato kao kalemljenje. Kalemljenje polimernih lanaca na nanočestice SiO₂ je takođe efikasan metod za povećanje hidrofobnosti čestica i on može dovesti do značajnih interakcija na površini nanočestica. Pregledom rezultata istraživanja iz oblasti kalemljenja polimera na površinu nanočestica SiO₂ koja je objavio Zang sa saradnicima [75] utvrđeno je da se ovom metodom dobijaju nanokompoziti visokih performansi usled povećane hidrofobnosti nanočestica koje omogućava bolju kompatibilnost i disperziju punioca u matrici. Takođe, dokazali su da se kalemljenjem pojačavaju međupovršinske interakcije usled čega dolazi do prepletanja ostataka površinskih lanaca SiO₂ i lanaca polimerne matrice. Na ovaj način, menjanjem kalemljenog monomera i uslova kalemljenja ostvaruje se mogućnost kreiranja željene strukture, odnosno ostvarivanja što bolje korelacije između strukture i svojstava nanokompozita.

Dokazano je da se upotrebom kupljućih agenasa za površinsku modifikaciju pirogenog SiO₂ postiže vezivanje sa polimernim lancima NZPE smola [1,76]. U prvom koraku, kiselom hidrolizom vinil-trimetoksi-silan je usmeren ka reakciji sa površinskim hidroksilnim grupama pirogenog SiO₂. Šematski prikaz vezivanja vinil funkcionalizovanog

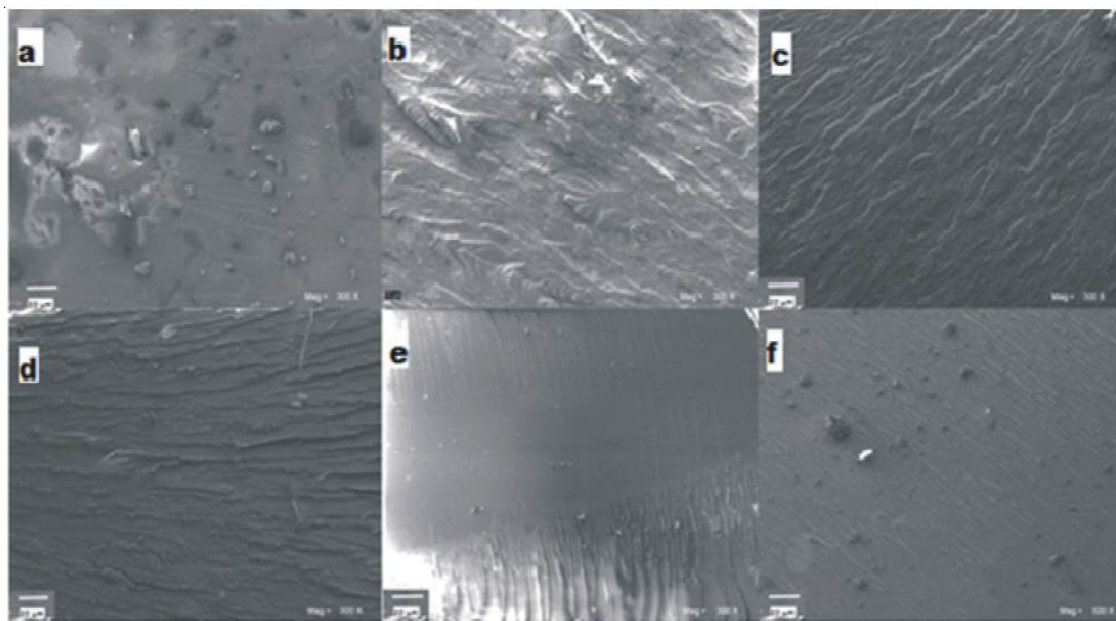
organo silana za površinu pirogenog SiO_2 , kao i reakcija umrežavanja kompozita na bazi nezasićenih poliestrarskih smola i modifikovanih nanočestica SiO_2 dat je na Slici 2.12.



Slika 2. 12. Šematski prikaz interakcija organo silana sa površinskim hidroksilnim grupama pirogenog SiO_2 i reakcije umrežavanja NZPE smole i modifikovanih čestica SiO_2 [65]

Umrežavanje kompozita na bazi NZPE smole sa ojačanjem od vinil modifikovanih nanočestica SiO_2 odigrava se hemijskom reakcijom preko nezasićenih veza na polimernom lancu NZPE smole i vinil ostatka. Vinil funkcionalizovani kuplujući organo silan omogućuje hemijsko vezivanje nanočestica SiO_2 sa NZPE polimernim lancima što poboljšava disperziju nanopunila u matrici. Hemijskom modifikacijom pirogenog SiO_2 obezbeđuje se ravnomerna distribucija čestica u NZPE matrici. Na Slici 2.13 prikazana je razlika u disperziji

modifikovanih nanočestica SiO_2 u NZPE matrici u odnosu na nemodifikovane, a koja je određena primenom SEM mikroskopske analize kompozita.



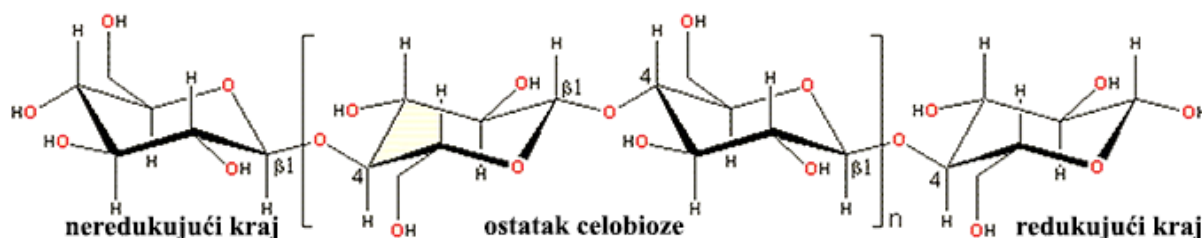
Slika 2. 13. SEM mikrografi nanokompozita na bazi NZPE smole sa ojačanjem od 1%, 2%, 3% nemodifikovanih (a-c)) i modifikovanih (d-f)) nanočestica SiO_2 [65]

Na osnovu analize SEM mikrografa kompozita sa ojačanjem od nemodifikovanih i modifikovanih nanočestica SiO_2 može se zaključiti da ugradnja više od 2,5% vinil modifikovanih nanočestica SiO_2 dovodi do međusobne interakcije između nanopunila i njihove aglomeracije što uzrokuje pojavu aglomerisanih čestica mikro dimenzija. Ova pojava je zapravo posledica povećanja viskoznosti i premašivanja kapaciteta disperzije čestica u NZPE matrici.

2.2.4 Primena nanočestica celuloze u polimernim kompozitnim materijalima

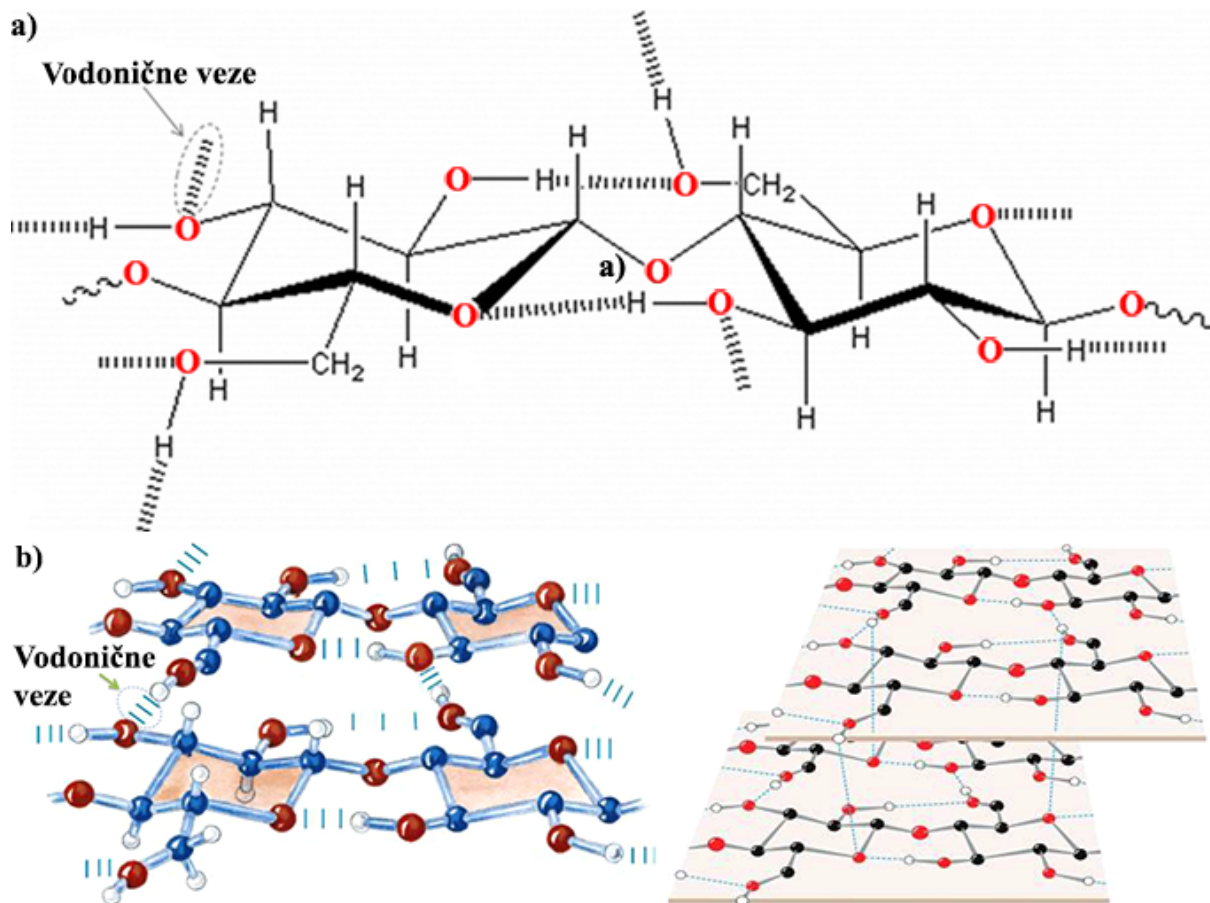
Celuloza predstavlja linearni makromolekulski proizvod sastavljen od n -molekula β -D-glukopiranoze koji odgovara empirijskoj formuli $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, a njenom hidrolizom se dobija skoro teorijska količina D-glukoze. Makromolekul celuloze izgrađen je od D-glukoze kao monosaharidne jedinice i u njenom nizu kao sekvence pojavljuju se ostaci disaharida celobioze ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) čime je utvrđeno da se kao osnovna veza u celulozi susreće β -(1 \rightarrow 4) glikozidna veza. Na C-2, C-3 i C-6 atomima nalaze se slobodne hidroksilne grupe. Acetilovanjem i nitrovanjem celuloze dobijaju se triacetati, odnosno trinitrati celuloze.

Stepen polimerizacije (n) celuloznog lanca u drvnom tkivu varira i prosečno iznosi od 9000-10000 ili 15000 [77]. Molarna masa makromolekulske celuloze određuje se hemijskom metodom, kvantitativnim određivanjem krajnjih grupa ili fizičkom, merenjem osmotskog ponašanja ili određivanjem viskoziteta polisaharida. Na Slici 2.14 prikazana je molekulska struktura celuloze.



Slika 2. 14. Molekulska struktura celuloze [78]

Terminalna jedinica celuloze prikazana desno na Slici 2.14 sadrži slobodnu poluacetalnu hidroksilnu grupu na C-1 anomernom ugljeniku i označava se kao redukujući kraj celuloznog lanca. Terminalna jedinica celuloze prikazana levo na Slici 2.14 sadrži glukopiranozni ostatak vezan sa narednom strukturnom jedinicom upravo preko C-1 hidroksilne grupe i označava se kao neredukujući kraj. Molekulska struktura celuloze sadrži veliki broj hidroksilnih grupa, po tri u svakom glukopiranoznom ostatku ponavljajućih monomernih jedinica, koje međusobno intereaguju kako unutar makromolekula celuloze tako između lanaca. Povezivanje lanaca za posledicu ima formiranje fibrilarne građe celuloze, odnosno grupisanje celuloznih lanaca u vidu končastih tvorevina različitih dimenzija. Uspostavljanjem vodoničnih veza unutar i između lanaca celuloze, obrazuje se nadmolekulska struktura celuloze koja je zapravo izraz stabilizacije dugih lanaca celuloze obrazovanjem uređenih sistema. Modeli elementarnih fibrila native celuloze prikazani su na Slici 2.15. Metodom rendgeno-strukturalne analize utvrđeno je da se lanci celuloze formiranjem vodoničnih veza preko OH grupa vrlo pravilno asociraju obrazujući visoko uređene sisteme - kristalnu rešetku celuloze. Zbog toga, celuloza je uprkos velikom broju OH grupa potpuno nerastvorna u vodi i u tipičnim organskim rastvaračima, ali u određenim delovima dolazi do dislokacije krajeva ili promene pravca osnovnog lanca što prouzrokuje formiranje amornog područja mikrofibrila. Hidroksilne grupe u amornom području mikrofibrila mogu apsorbovati vodu, zbog čega dolazi do pojave bubrenja celuloze.

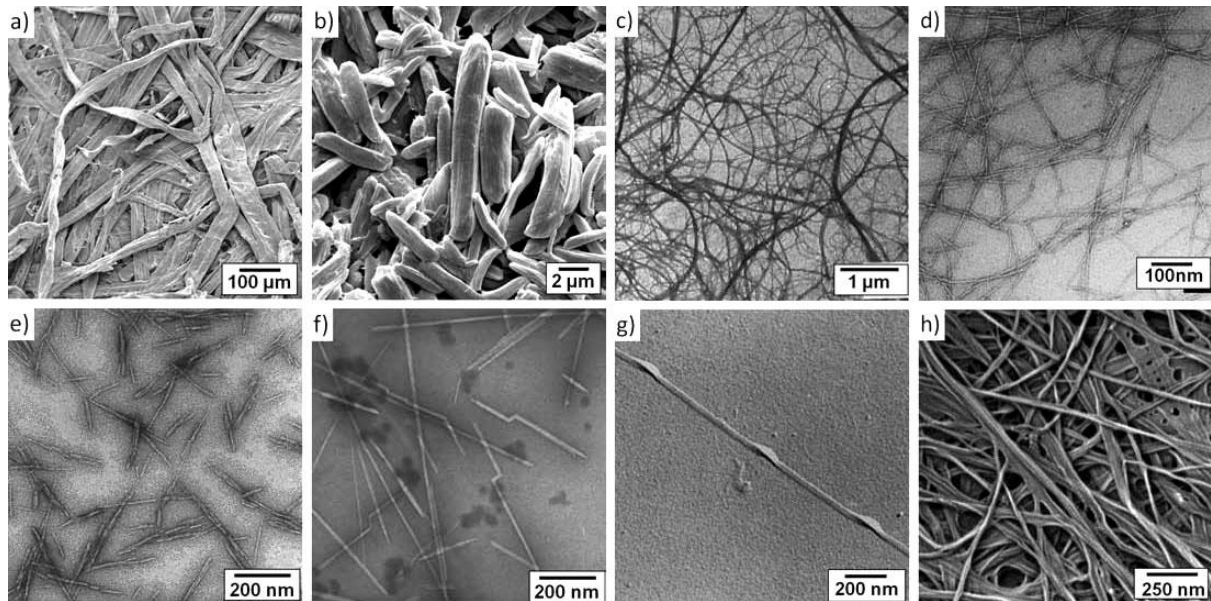


Slika 2.15. Vodonično vezivanje: a) unutar (C3) OH...O (C5), (C2) OH...OH (C6) i b) između mikrofibrila za celulozu ((C6) OH...OH (C3)) [78]

Glavni proces za izolovanje celuloznih nanokristala iz celuloznih vlakana se bazira na kiseljoj hidrolizi, kojom se vrši poprečno kidanje celuloznih vlakana [79–81]. Amorfne oblasti celuloze, koje se ponašaju kao strukturalni defekti se uklanjaju, izazivajući poprečno cepanje celuloznih vlakana u štapičaste nanočestice ostavljajući netaknute kristalne segmente. Ovakav proces hidrolize se pripisuje bržoj kinetici hidrolize amornih delova u odnosu na hidrolizu kristalnih delova. Postupak kisele hidrolize celuloze se sastoji od tretiranja čistog celuloznog materijala pomoću koncentrovane kiseline ili njenih rastvora, pod kontrolisanim uslovima – temperatura i vreme. Takođe, priroda kiseline je veoma važna za izolovanje celuloznih nanokristala. Sumporna kiselina (H_2SO_4) se najčešće koristi za pripremu celuloznih nanokristala pri koncentraciji od 64,0 % i razmeri kiseline prema celulozi od 8,75 – 17,5 ml/g, a hidroliza se odvija na temperaturi od 45 °C i vremenskom periodu od 25 – 45 min. Celulozni nanokristali pripremani hidrolizom sa drugim kiselinama, hlorovodoničnom i bromovodoničnom, imaju ograničenu disperziju i tendenciju da flokuliraju u vodenim sredinama. Dimenzije dobijene NC variraju i zavise od izvora celuloze i uslova pripreme i

obično se širina kreće oko nekoliko nanometara, a dužina od nekoliko desetina nanometara, do nekoliko mikrometara.

Nanoceluloza, uključujući nanokristalnu celulozu, nanofibrilnu celulozu i bakterijska nanovlakna celuloze, je postala značajan gradivni element za kreiranje novih biopolimernih kompozitnih materijala [82–87]. Na Slici 2.16 prikazani su SEM i TEM mikrografi različitih tipova celuloznih čestica .



Slika 2. 16. SEM mikrografi a) drvnih vlakana i b) mikrokristalne celuloze (MCC); i TEM mikrografi c) mikrofibrilovane celuloze (MFC), d) nanofibrilovane celuloze (NFC), e) drvnih celuloznih nanokristala (DNC), f) celulozni nanokristali izolovani iz morskog beskičmenjaka Tunicate (t-NC), g) celuloznih čestica algi i h) celuloznih bakterijskih čestica (BC) [88]

Celulozni nanokristali imaju oblik štapića ili niti (*eng. whiskers*). Dobijaju se nakon kisele hidrolize drvnih i biljnih vlakana, MCC, MFC ili NFC celuloza. Karakteriše ih visok odnos dužine prema prečniku (3 – 5nm širina i 50 – 50nm dužina) i visoka kristaliničnost (54 – 88%). U zavisnosti od uslova kisele hidrolize dobijaju se NC kristali različite morfologije. U slučaju neadekvatnog postupka hidrolize (neusklađena koncentracija kiseline, temperatura i vreme trajanja hidrolize), amorfni delovi celuloze se ne uklanjaju u potpunosti što za posledicu ima smanjen stepen kristaliničnosti [88]. U Tabeli 2.4 prikazana su mehanička svojstva celuloznih nanočestica.

Tabela 2. 4. Mehanička svojstva celuloznih nanočestica [88]

<i>Tip čestice</i>	E_A^* , GPa	E_T^{**} , GPa	<i>Tehnika određivanja</i>
Drvena vlakna	14-27	/	Zatezna
Biljna vlakna	5-4	/	Zatezna, Raman
MCC	21-29	/	Raman
MFC i NFC	/	/	
DNC	57, 105	18-50	Raman, AFM
t-NC	114-180	6-12	Raman, AFM
BC	60-114	/	
Celuloza I	120-270	10-50	XRD
Celuloza II	9-90	17-31	Raman

*Modul elastičnosti u aksijalnom pravcu; **Modul elastičnosti u transverzalnom pravcu; AFM –mikroskopija atomskih sila; XRD – metoda difrakcije X zraka

Kompozitni biomaterijali sa izvanrednim mehaničkim karakteristikama dobijaju se dispergovanjem nanoceluloze u polimernoj matrici čak i pri maim udelima [89]. Dobra mehanička svojstva kompozita na bazi nanoceluloze potiču od visoke mehaničke čvrstoće i krutosti kristalnih delova celuloze koji zapravo ojačavaju skelet visokih biljaka. Takođe, povoljan uticaj na mehanička svojstva ispoljava odnos dimenzija dužine i širine nanočestica celuloze, kao i njena visoka reaktivnost [90]. U određenim uslovima, mehanički čvrsta mreža nanočestica može se formirati unutar polimerne matrice i na taj način poboljšati mehaničke karakteristike polimerne matrice. Formiranje mreže nanoceluloze uslovljeno je njenom homogenom disperzijom koja zavisi od veličine i jačine interakcija između nanočestica celuloze. U Tabeli 2.5. dat je uporedni prikaz mehaničkih karakteristika nanokristalne celuloze i drugih komercijalnih punila.

Tabela 2. 5. Uporedni prikaz mehaničkih karakteristika nanokristalne celuloze i drugih komercijalnih punila [91]

<i>Materijal</i>	<i>Mehanička čvrstoća, GPa</i>	<i>Modul elastičnosti, GPa</i>
Nanokristalna celuloza	7,5	150
Staklena vlakna	4,8	86
Čelična žica	4,1	207
Sintetička vlakna	3,8	130
Grafit	21	410
Ugljenične nanotube	11-73	270-970

Upoređivanjem mehaničkih svojstava celuloznih nanokristala sa svojstvima drugih komercijalnih punioca može se zaključiti da pokazuju slične komparativne karakteristike i mogu se koristiti kao potencijalni ojačavajući agensi za primenu u kompozitima [91]. Kristalna celuloza ima veći aksijalni modul elastičnosti od staklenih i sintetičkih, a njena mehanička svojstva nalaze se u opsegu drugih ojačavajućih materijala. Nanocelulozni materijali imaju visok odnos čvrstoće prema poprečnom preseku, malu gustinu (1600 kg/m^3) i reaktivnu površinu bogatu -OH grupama. Aitomäki i Oksman [92] su potvrdili ojačavajući efekat nanoceluloze u polimernim kompozitima primenom mikromehaničkih modela: Halpin-Tsai model i model pravila mešanja. Na osnovu literaturnih podataka za vrednost modula elastičnosti i mehaničke čvrstoće za nanocelulozna vlakna i kristale odredili su faktor ojačavajućeg efekta nanoceluloze u različitim polimerima. Rezultati mikromehaničkih modela pokazuju da formiranje nanocelulozne mreže unutar polimerne matrice poboljšava mehaničke karakteristike mekših polimera. Prednost celuloznih nanokristala ogleda se u ostvarivanju izuzetnog efekta ojačavanja pri malom udelu u polimeru [92]. U Tabeli 2.6 prikazane su teorijske vrednosti zatezne čvrstoće celuloznih kristala.

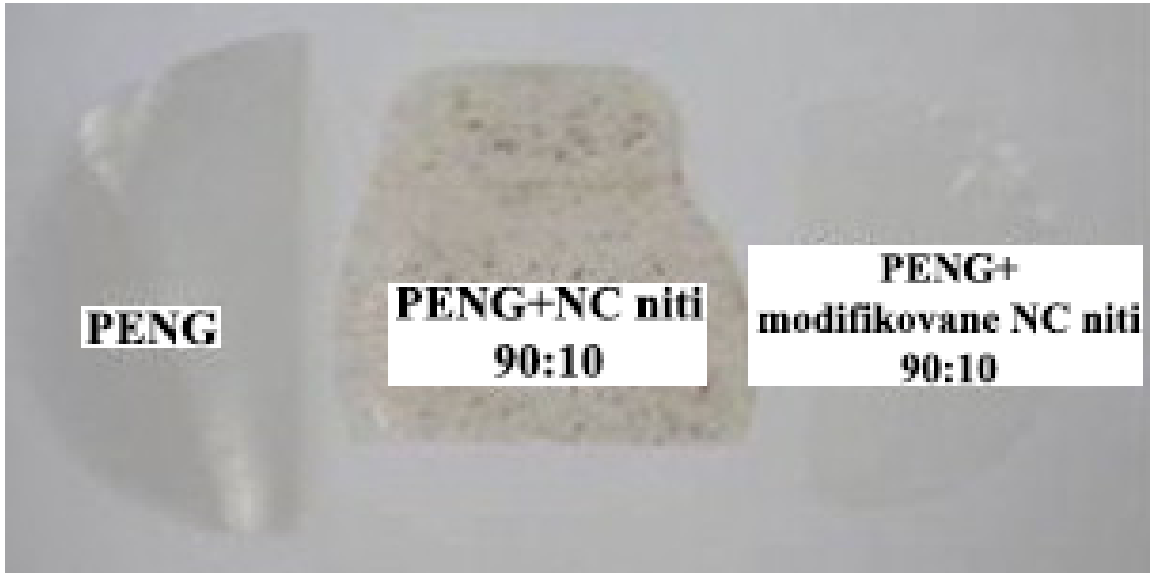
Tabela 2. 6. Teorijske vrednosti zatezne čvrstoće celuloznih kristala [93]

<i>Pretpostavke proračuna</i>	<i>$\sigma_{\text{teorijski}}$ MPa</i>
Napon kohezionog loma izračunat na osnovu energije unutar lanaca	7340
Napon cepanja polimernih lanaca izračunat na osnovu potencijalne energije	17150-22600
Napon razdvajanja lanaca sa krajevima u transferzalnoj ravni	280
Napon klizanja	1190-1260
Napon razdvajanja vodoničnih veza koji je normalan na osu lanca	300
Maksimalna smicajna čvrstoća	323

2.2.6 Hemijska funkcionalizacija nanočestica celuloze

Svrha i značaj hemijskih modifikacija polisaharidnih nanokristala je poboljšanje uslova disperzije nanokristala u rastvorima, odnosno međuprostorne kompatibilnosti između nanokristala i matrice. Hidrofilna priroda NC ograničava njihovu primenu koje uključuje hidrofilne ili polarne sredine. Veliki broj funkcionalnih grupa (OH grupe) u njenoj strukturi predstavlja jedinstvenu polaznu osnovu za površinsku modifikaciju, koja je preduslov za prilagođavanje međuprostornih svojstava nanoceluloznih supstrata i podešavanje hidrofilno-hidrofobnog balansa. Cilj hemijske modifikacije je da se polisaharidni kristalni segmenti učine dostupnim za korišćenje kao ojačavajući agensi u materijalima ili kako bi pospešile

specifične funkcije u novim nanomaterijalima, sa ciljem proširivanja upotrebe NC. Na Slici 2.17. prikazan je izgled filma folije od polietilena niske gustine (PENG) i nanokompozitnog filma na bazi PENG-a sa 10% nemodifikovanih celulozних nanovlakana i 10% modifikovanih nanovlakana sa hlorovanom oktadekanskom (C18) karboksilnom kiselinom od osamnaest ugljenikovih atoma.



Slika 2. 17. Film PENG-a bez i sa dodatkom 10% nemodifikovane i modifikovane NC [94]

Utvrđeno je da se sa porastom dužine alkil lanca hlorovanih karboksilnih kiselina poboljšava disperzija celulozних nanovlakana u PENG matrici. Tako, PENG film sa 10% celuloze modifikovane hlorovanom C18 karboksilnom kiselinom pokazuje najhomogeniju strukturu [94]. Sa veoma uniformnim geometrijskim dimenzijama, sadržaj aktivnih hidroksilnih grupa na površini nanokristala ($n_{\text{površineOH}}$) može biti izračunat preko molekularne strukture, što se može izraziti kao:

$$n_{\text{površineOH}} = \left(\frac{N_1 N_2}{N_A} \right) = 3 \left(\frac{w}{\rho_{CN} V_{CN}} \right) \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right) \frac{1}{N_A} \quad (1.1)$$

$$N_1 = \left(\frac{w}{\rho_{CN}} \right) / V_{CN} \quad (1.2)$$

$$N_2 = 3 \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right) \quad (1.3)$$

$$V_{CN} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L \quad (1.4)$$

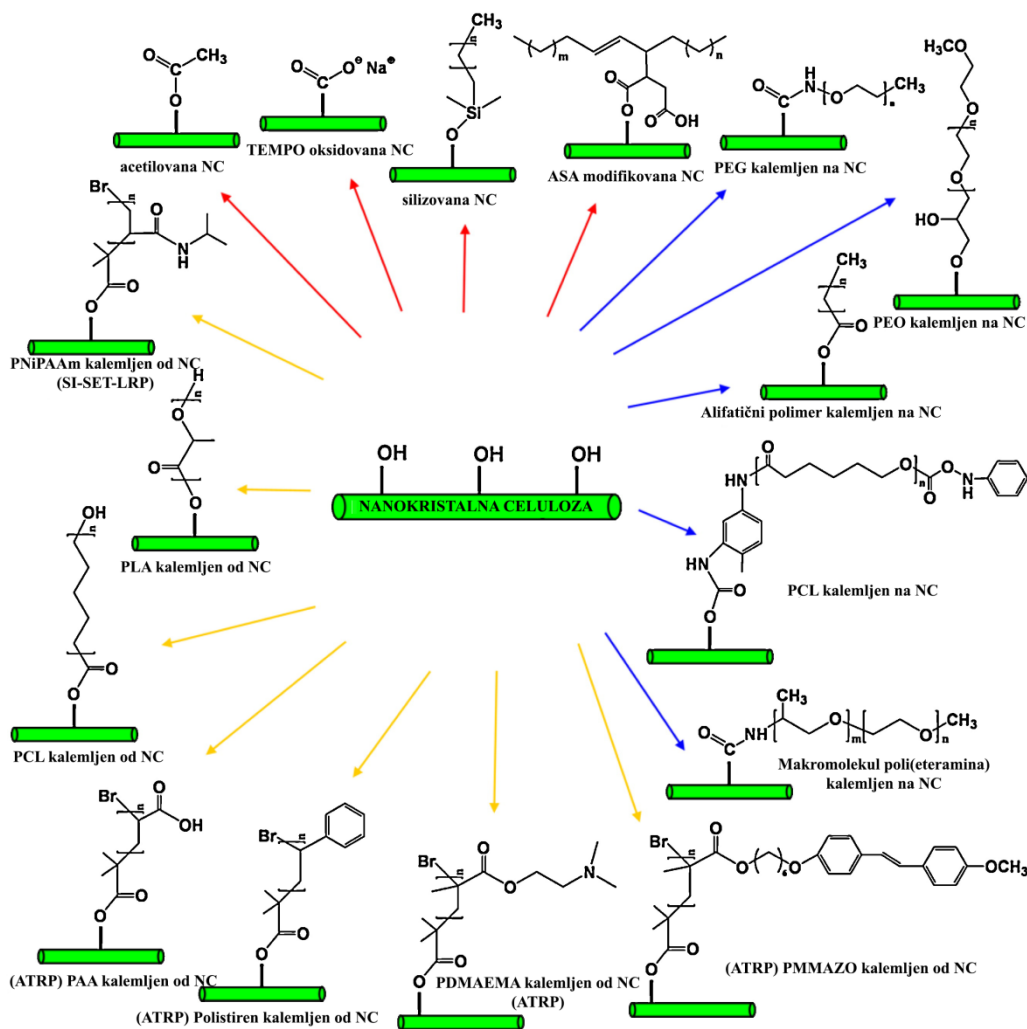
$$S_{CN} = \pi dL + \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \approx \pi dL \quad (1.5)$$

$$S' = d'L' \quad (1.6)$$

N_1 i N_2 predstavljaju broj polisaharidnih nanokristala i broj aktivnih OH grupa u individualnom nanokristalu, N_A je Avogadrov broj, V_{CN} je zapremina individualnog nanokristala, S_{CN} i S' su površine individualnog nanokristala i dve glukozne jedinice.

Hidroksilna grupa na C6 ugljenikovom atomu je kovalentno vezana preko metilenske grupe i pokazuje najveću reaktivnost, dok je reaktivnost preostale dve hidroksilne grupe manja. Kao što je objašnjeno u literaturi, [95] tokom procesa hemijske modifikacije OH grupa na površini polisaharidnih nanokristala, sa produženim reakcionim vremenom, nakon površinske modifikacije u početnoj fazi, unutrašnji kristaliti polisaharidnih nanokristala mogu biti intenzivnije izloženi delovanju primnjenog hemijskog reagensa, što može da dovede do erozije nanokristalne strukture i gubitka kristalnosti. Stoga, neophodno je obezbediti takve uslove hemijske modifikacije pod kojim bi se ostvario visok stepen supstitucije, odnosno stepen efikasnosti kalemljenja, a zadržala nepromenjena struktura, morfologija i kristaličnost. Metode površinskih hemijskih modifikacija polisaharidnih nanokristala mogu biti kategorizovane u tri različite grupe [96]:

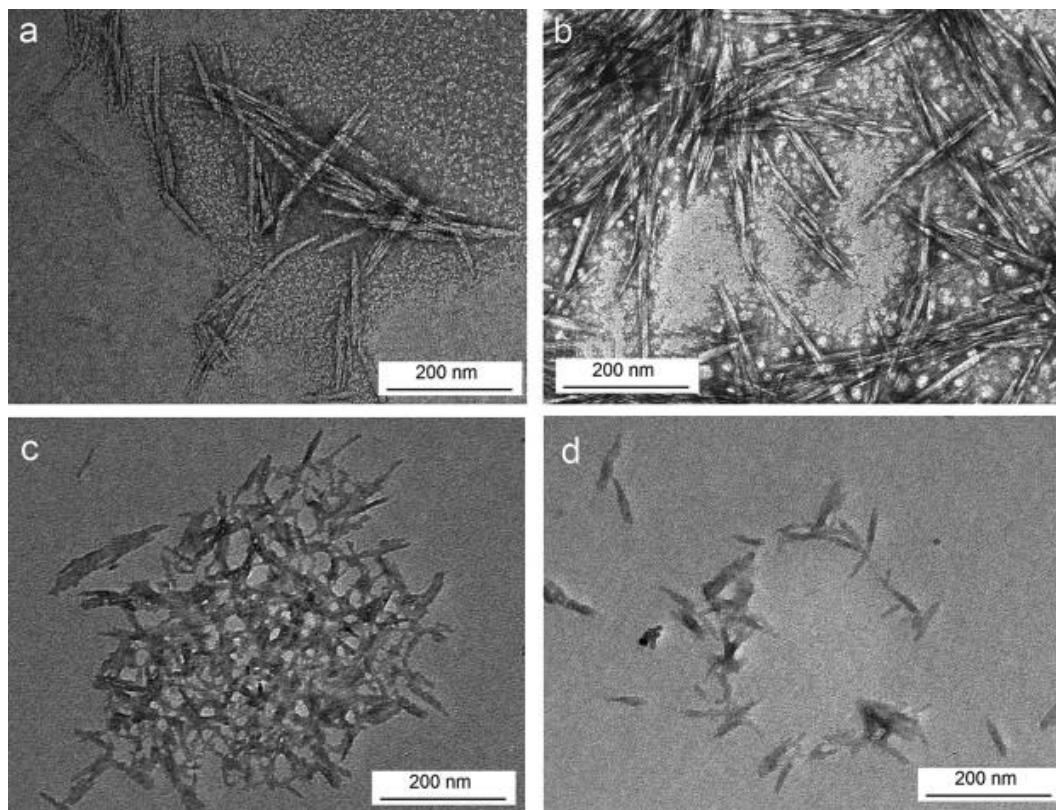
1. supstitucija površinskih hidroksilnih grupa malim molekulima (kao što je prikazano na Slici 2.18 – obeleženo crvenim strelicama) [84,94,97–99];
2. površinska modifikacija polimerima bazirana na strategiji „kalemljenja na“ sa različitim vezivnim agensima (prikazano plavim strelicama, na Slici 2.18) [100,101];
3. površinska modifikacija polimerima bazirana na strategiji „kalemljenja od“ sa radikalnom polimerizacijom otvaranja prstenova (ROP), [102] atomska transfer radikalna polimerizacija (ATRP) [103] i direktna radikalna polimerizacija transferom pojedinačnih elektrona (SET-LP) [104] (prikazano žutim strelicama na Slici 2.18).



Slika 2. 18. Hemijska modifikacija nanoceluloze; ASA – alkenil sukcin anhidrid , PEG – poli(etilen glikol), PEO – poli(etilen oksid), PLA – poli(mlečna kiselina), PAA – poli(akrilna kiselina), PNiPAAm – poli(N-izopropilakrilamid), PDMAEMA – poli(N,N-dimetilaminoetil metakrilat), PCL – poli(ϵ -kapolakton) [90]

Kao jedan od efektivnih načina za smanjenje hidrofilnosti NC i prevenciju formiranja agregata i nedovoljne disperzije u nepolarnim matricama izdvaja se hemijska modifikacija kuplujućim agensima kao što su anhidridi kiselina, polimerni izocijanati, triazini, alkoksi silani, amini i drugi [17,105]. Kargarzadeh i saradnici [17] proučavali su uticaj *N*-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoksisilana (APT) na strukturne i morfološke karakteristike NC, kao i mogućnost primene u kompozitima na bazi NZPE smola. Dokazali su da se hemijskim vezivanjem APT kuplujućeg agensa stepen kristaliničnosti redukuje sa 81,8% kod netretirane NC na 65,4% kod NC tretirane silanom. Smanjen stepen kristaliničnosti u vezi je sa činjenicom da su kristalni delovi NC pogodniji za hemijski tretman čime se zapravo menja struktura i uređenost kristalnih delova celuloze. Sa druge strane, kontrolisanim postupkom modifikacije ne utiče se u velikoj meri na veličinu NC kristala ali se zato postiže homogena

disperzija u NZPE matrici [17]. Na Slici 2.19. prikazani su TEM mikrografi nemođifikovane NC i NC modifikovane APT sinalnom i kompozita na bazi NZPE smole i 6% nanočestica.

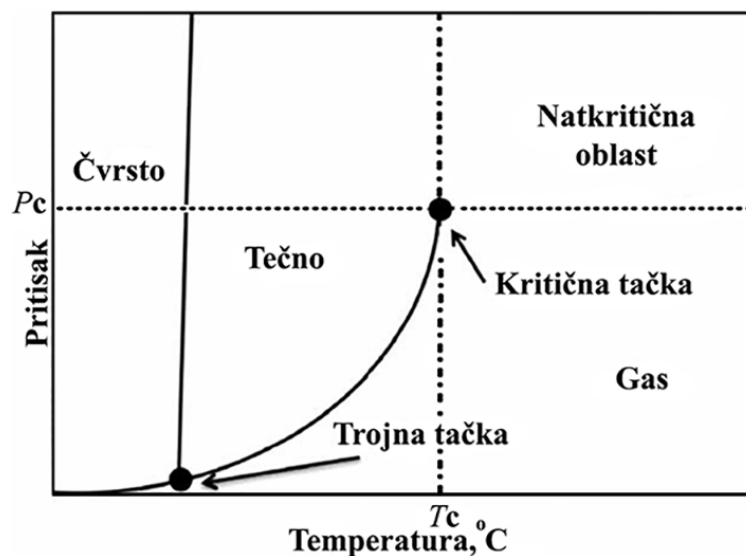


Slika 2. 19. TEM mikrografi a) NC, b) APT tretirane NC, c) 6% NC u NZPE matrici i d) 6% APT tretirane NC u NZPE matrici [17]

Usled smanjenja hidrofilnosti NC, koja se postiže hemijskim tretmanom sa APT kuplujućim agensom, onemogućene su intramolekulske interakcije između površinskih hidroksilnih grupa. Smanjenja hidrofilnost APT tretirane NC za posledicu ima bolju disperziju samostalnih kristala NC (Slika 2.19 d)), a samim tim i veći ojačavajući efekat u NZPE smoli [17]. Takođe, efekat boljeg razdvajanja individualnih NC kristala u disperziji postiže se uvođenjem karboksilne grupe na površinu NC što se objašnjava elektrostatičkim odbijanjem negativno naelektrisanih karboksilnih grupa. Nasuprot APT i karboksi tretiranoj NC, uvođenje alifatskih amida različite dužine alkil lanaca (8, 12 i 16) dolazi do formiranja manjih agregata, ali bez značajnog uticaja na morfologiju individualnih NC kristala [105].

2.2.7 Post-tretman nanoceluloze natkričnim ugljen(IV)-oksidom

Natkrični fluidi (NK) su fluidi koji se nalaze na temperaturi i pritisku iznad kritičnih vrednosti pritiska i temperature za dati fluid (iznad tzv. kritične tačke). U natkričnim uslovima postoji samo jedna tzv. natkritična faza, pri čemu se fluid nalazi u stanju ugušćenog gasa. Iznad kritične tačke, daljim povećanjem temperature, dato jedinjenje se ne može prevesti u gas, niti se daljim povećanjem pritiska prevesti u tečnost. Kao natkritični fluid, najveću primenu nalazi ugljenik(IV)-oksid, a pored njega koriste se i voda, freon, azot, azot(II)-oksid, amonijak, eten, metan, etan, propan, propen, metilamin itd. Natkritični fluidi imaju veliku gustinu, blisku tečnosti, što pozitivno utiče na njihovu moć rastvaranja. Na Slici 2.20 prikazan je fazni dijagram zavisnosti pritiska od temperature za tipični stišljivi fluid.



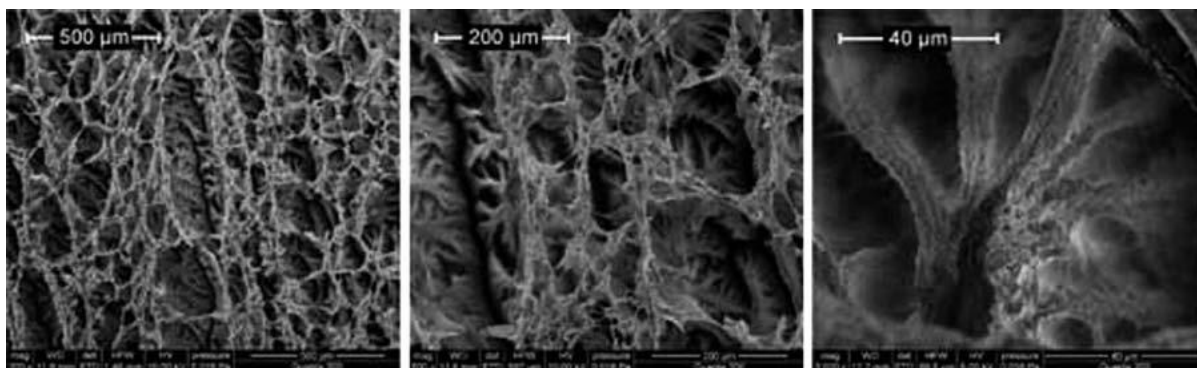
Slika 2. 20. P-T dijagram tipičnog stišljivog fluida (T_c – kritična temperatura, P_c – kritični pritisak) [106]

Ono što NK CO_2 čini pogodnim za primenu za sušenje celuloznih materijala i dobijanje raznih formi aeroglelova i visoko poroznih materijala su niska viskoznost, visoka difuzivnost i odsustvo efekta površinskog napona čime se postižu zadovoljavajući transferi mase i toplote. Difuzivnost u NK CO_2 je višestruko veća u poređenju sa drugim rastvaračima. Primena NK CO_2 doprinosi slabijem intenzitetu molekularnih interakcija rastvarač-rastvarač što za posledicu ima smanjenu viskoznost [106].

Tokom izolovanja i procesuiranja celuloze bitno je da se postupcima rastvaranja i sušenja celuloza ne degradira [107,108]. Dokazano je da ne postoje interakcije između

celuloznih komponenti i NK CO₂ [109]. Primena nanoceluloze u polimernim kompozitima ograničena je njenim načinom procesiranja i čuvanja. Naime, u većini slučajeva NC se procesira i skladišti u vidu vodene suspenzije zbog njene hidrofilnosti i tendencije ka aglomeraciji tokom sušenja. Zato postoji potreba da se razviju takvi procesi sušenja koji će održavati nano dimenzije celuloznih čestica za primenu u materijalima gde je potrebna suva forma NC, a naročito u oblasti termoplastične prerade polimernih kompozita u kojoj zaostala voda remeti proces prerade. Stoga je sušenje suspenzije NC i razumevanje procesa sušenja neophodno za njihovo efikasno korišćenje u polimernim nanokompozitima.

Za sušenje nanoceluloze u literaturi se kao povoljne metode predlažu: sušenje zamrzavanjem, sušenje raspršivanjem, i sušenje primenom natkritičnih fluida [110]. Pored drugih spomenutih metoda sušenja NC, jedino se post tretmanom primenom NK CO₂ zadržavaju nanometarske dimenzije celulozne mreže. Stoga, iako je metoda sušenja primenom NK CO₂ skupa ona je ipak najprikladniji metod sušenja koji omogućava najbolju disperziju u polimerima [111,112]. Sušenje NK CO₂ predstavlja alternativnu metodu za pripremu visoko poroznih čvrstih celuloznih materijala koja doprinosi smanjenoj tendenciji NC nanokristala ka aglomeraciji. Prednosti primene ove tehnike ogledaju se i u smanjenju površinskog napona materijala koji se procesira što za rezultat ima dobijanje materijala velike specifične površine, visokog stepena deaglomerisanja i visoko porozne strukture. Dokazano je da uslovi sušenja, pritisak i gustina NK CO₂, utiču na veličinu mikročestica celuloze [113]. Na Slici 2.21. prikazana je morfoligija bakterijske celuloze sušene primenom NK CO₂.



Slika 2. 21. SEM mikrografi (200, 500 i 3000 uvećanje) bakterijske celuloze sušene NK CO₂ [114]

Optimizacijom uslova izolovanja NC, izborom odgovarajuće metode sušenja i kuplujućih agenasa za funkcionalizaciju daće se doprios proširenju saznanja o međusobnom uticaju i povezanosti strukture funkcionalnih grupa na površini nanočestica, post-tretmana, postupka funkcionalizacije i svojstava koje funkcionalizovane nanočestice imaju, kao i boljem razumevanju interakcija modifikovanih nanočestica sa polimernim lancima čime se postiže bolja kompatibilnost i disperzija nanočestica u polimernoj matrici.

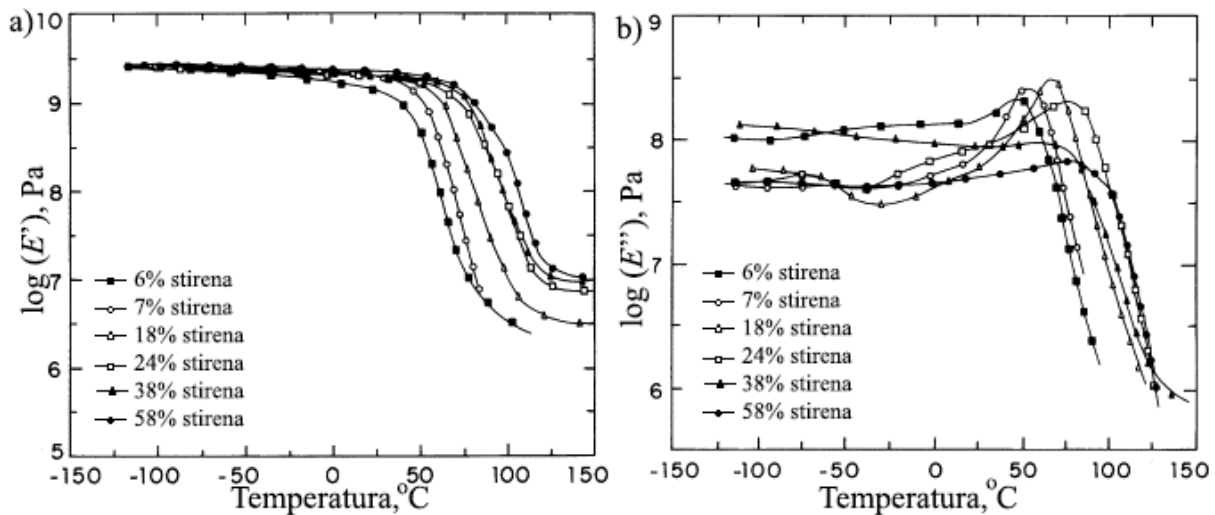
2.3 Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je najčešće korišćena tehnika za proučavanje mehaničkih svojstava i veze između strukture i svojstava u polimernim materijalima [115,116]. Rezultati DMA analize izraženi kao zavisnost modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i njihovog odnosa ($\tan \delta$) od temperature opisuju faznu kompoziciju polimernog sistema, fazne prelaze sa temperaturom na kojoj se odigravaju, kao i procese relaksacije strukture [117]. Modul elastičnosti predstavlja meru krutosti materijala, a modul gubitaka predstavlja meru rasipanja energije. DMA određuje promene u svojstvima uzorka koje nastaju usled promena u pet eksperimentalnih varijabli, a to su: temperatura, vreme, frekvencija, sila i naprezanje. Deformacija može biti primenjena sinusoidalno, u konstantnom, skokovitom ili unapred zadatom režimu. Pomoću DMA analize moguće je razvrstati staklaste, viskoelastične, elastične i tečne polimere. DMA rezultati se prvenstveno koriste za analizu viskoelastičnih svojstava polimera u funkciji vremena, frekvencije, i/ili temperature.

Određivanje dinamičko-mehaničkih svojstava kompozita je od izuzetnog značaja jer se tako može izučavati relaksacija polimera pod različitim uslovima primenjene temperature i napona. U širokom opsegu temperatura primenom DMA analize može se odrediti viskoelastično ponašanje polimernih materijala. Krutost i faktor prigušenja koji su u vezi sa morfologijom kompozita mogu se proučavati primenom DMA analize. Takođe, DMA analiza je pogodan metod za procenu temperature prelaska iz staklastog u gumoliko stanje polimera koja može uticati na zamor i svojstva kompozita.

Sanches i saradnici [118] su proučavali uticaj koncentracije stirena na mešljivost i mehaničke karakteristike NZPE smola. Fazno odvajanje i temperatura ostakljivanja kod umreženih NZPE smola rastu sa porastom koncetracije stirena. Strukturna relaksacija u

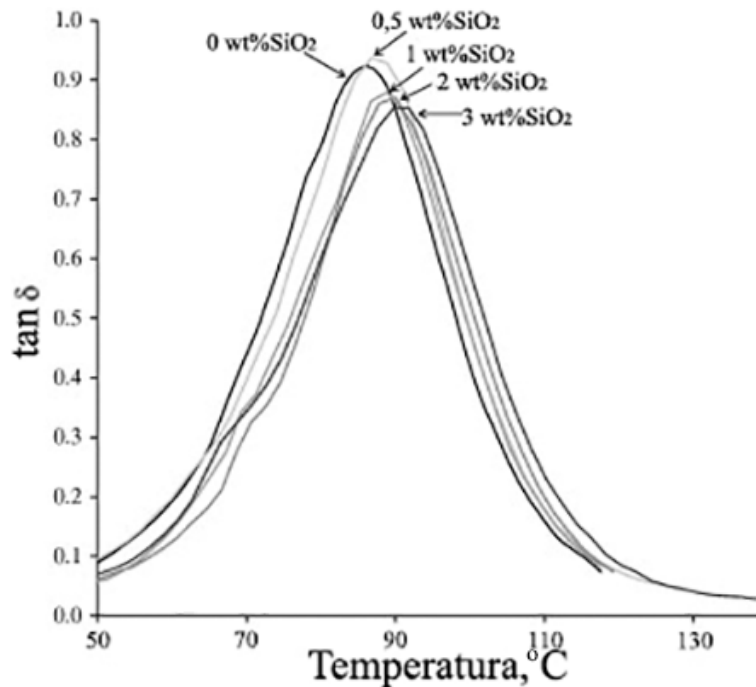
regionu faznog prelaza iz staklastog u gumoliko stanje (α relaksacija) potiče od molekulskih segmenata poliestarkog lanca, dok se za relaksacije koje se javljaju na nižim temperaturama (β relaksacije) smatra da potiču od više lokalizovanih molekulskih pomeranja. Na Slici 2.22. prikazane su krive zavisnosti modula sačuvane i izgubljene enerije od temperature za umrežene NZPE smole sa različitim sadržajem stirena.



Slika 2. 22. Temperaturna zavisnost modula sačuvane i izgubljene enerije od temperature za umrežene NZPE smole sa različitim udelima stirena [118]

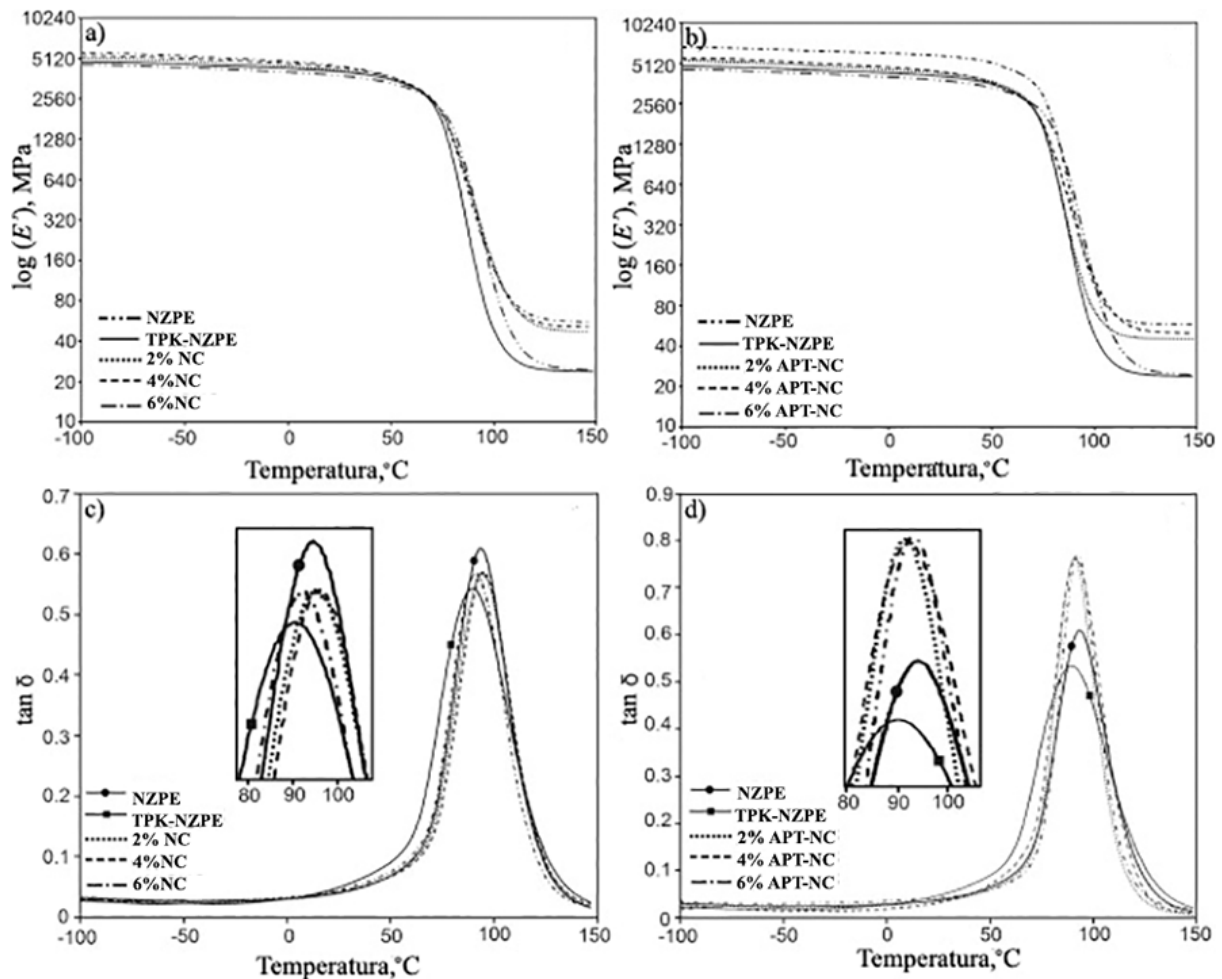
Relaksacija koja se javlja ispod temperature ostakljivanja (β relaksacija) potiče uglavnom od molekulskih pomeranja lokalnih polieterskih jedinica koje su udaljene od molekula poli(stirena). Varijacije oblika i širine pika u oblasti β relaksacije, u zavisnosti od sadržaja kopolimerizujućeg monomera (stirena), mogu se objasniti promenom brojnog udela ovih jedinica. Fazno odvajanje, koje je uslovljeno nemešljivošću NZPE smole i poli(stirena), javlja se kada je sadržaj kopolimerizujućeg monomera veliki.

Morote-Martínez i saradnici [119] ispitivali su uticaj SiO_2 nanočestica na viskoelastična svojstva umreženih nanokompozita na bazi NZPE smole. Na osnovu dijagrama zavisnosti $\tan \delta$ od temperature (Slika 2.23.) zaključili su da dodatak SiO_2 nanočestica povećava temperaturu ostakljivanja NZPE smole usled interakcija nanočestica sa NZPE matricom. Takođe, jasno se uočava da sa porastom udela nanočestica temperatura ostakljivanja (T_g) kompozita raste. Upoređivanjem površine pika $\tan \delta$ zaključuje se da se ona smanjuje sa porastom udela SiO_2 nanočestica [119].



Slika 2. 23. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 0,5%, 1%, 2% i 3% SiO₂ nanočestica [119]

Dokazan je veći uticaj *N*-(β -aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoksi-silana (APT) površinski modifikovane NC u odnosu na netretiranu NC na dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole koja je dodatno modifikovana prirodnim tečnim kaučukom [120]. Nanokompoziti koji sadrže nemodifikovane čestice NC imaju veći modul sačuvane energije u oblasti staklastog i gumolikog stanja i njegova vrednost raste sa porastom udela nanopunila. Približno 25% veća vrednost modula sačuvane energije u oblasti staklastog stanja od umrežene NZPE smole ostvaruje se ugradnjom 6% nemodifikovane NC. Nanokompoziti sa 6% APT modifikovanih nanočestica celuloze imaju $\approx 45\%$ veću vrednost modula sačuvane energije od modula određenog za umreženu NZPE smolu. U oblasti gumolikog stanja ugradnjom 6% nemodifikovanih i APT modifikovanih čestica NC vrednost modula sačuvane energije raste više od dva puta u odnosu na čistu NZPE smolu. Iznad T_g kruta mreža NC, koja postaje jača otparavanjem lako isparljivih komponenti, ograničava kretanje polimernih lanaca matrice. Takođe, NC mreža u NZPE matrici koja se formira vodoničnim vezivanjem NC jedinica objašnjava odlična mehanička svojstva kompozita [120]. Na Slici 2.24. prikazani su rezultati DMA analize nanokompozita na bazi NZPE smole modifikovane tečnim prirodnim kaučukom (TPK-NZPE) i nemodifikovanim i APT modifikovanim nanočestica celuloze.



Slika 2. 24. Dijagrami zavisnosti modula sačuvane energije i $\tan \delta$ od temperature nanokompozita na bazi TPK-NZPE smole i a) i c) nemodifikovane NC i b) i d) APT modifikovane NC [120]

Primena DMA analize na visokoreaktivne polimerne kompozite koji sadrže modifikovane nanonočestice pomaže u razumevanju veze između dispergovanosti nanočestica u polimernoj matrici, površinske strukture i interakcija nanopunilo/matrica sa fizičko-mehaničkim svojstvima kompozita. U kombinaciji sa drugim instrumentalnim metodama za karakterisanje polimernih kompozita rezultati DMA analize daje doprinos u dizajniranju materijala visokih performansi.

2.4 Termička svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

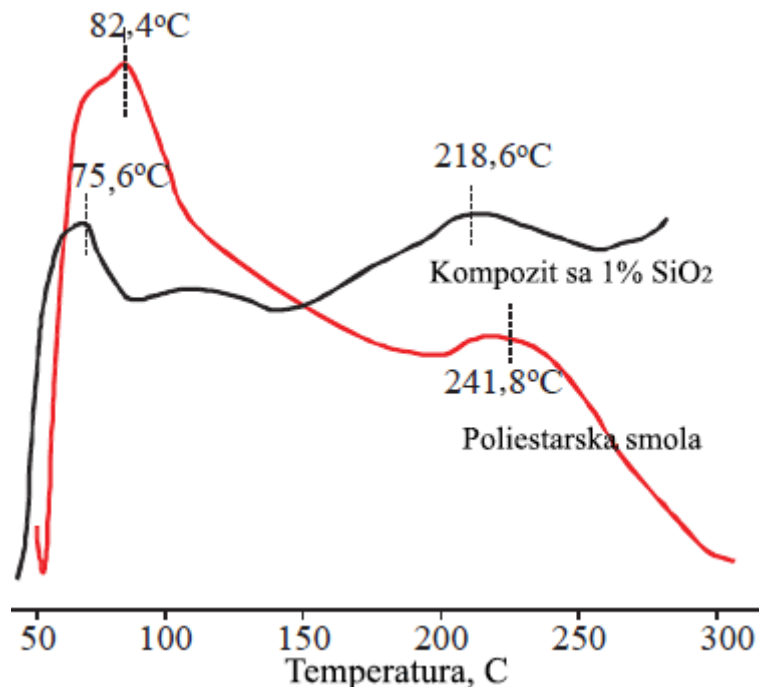
Termička svojstva polimernih kompozita koja se mogu ispitati primenom TGA i DSC analize predstavljaju jedan od najvažnijih faktora za njihovo procesuiranje i primenu [121]. Termičkom analizom određuju se fizičko-hemijske osobine materijala kao funkcija temperature ili vremena, pri čemu se uzorak izlaže određenom temperaturnom režimu. Rezultati termičkih analiza se koriste za ocenu stabilnosti materijala u određenom temperaturnom intervalu, kao i za kvantitativna i kvalitativna određivanja prisutnih faza u složenim sistemima.

TGA analizom prati se promena mase uzorka pri zagrevanju/hlađenju, a koja predstavlja posledicu fizičko-hemijskih promena u uzorku: isparavanja, sublimacije, dehidracije, sagorevanja, reakcije sa gasovima iz atmosfere u kojima se stvaraju neisparljivi produkti i drugo. Rezultati termogravimetrijske analize su: temperatura početka i završetka reakcije i promena mase uzorka.

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija registruje i meri protok toplote pri promeni entalpije u nekom uzorku u zavisnosti od temperature. Kao posledica absorbovanja i odavanja energije na dijagramu se prepoznaju egzotermni odnosno endotermni pikovi (Slika 2.25). Proces koji kao što su kristalizacija, oksidacija kao i neki procesi razlaganja praćeni su egzotermnim efektima, dok se endotermni efekti uočavaju pri faznoj transformaciji, dehidraciji, disocijaciji, redukciji i pojedinim reakcijama razlaganja.

Primenom termičke analize za karakterisanje kompozitnih materijala mogu se dobiti informacije o uticaju punioca na temperaturu topljenja i temperaturu ostakljivanja kompozita. Sudirman i saradnici [121] ispitivali su uticaj netretiranih nanočestica SiO_2 na termička svojstva nanokompozita na bazi NZPE smola. Dokazali su da dodatak 0,5% kristalnih netretiranih nanočestica SiO_2 u amorfnu poliestarsku matricu smanjuje T_g kompozita. Dodatak većih procenata nanočestica SiO_2 (0,5-1,5%) ne utiče u velikoj meri na temperaturu ostakljivanja, $\approx 0,2-2,4\%$, odnosno temperaturu topljenja, $\approx 4,4-10,9\%$. Smanjenje vrednosti T_g prouzrokovano je lakšom relaksacijom molekulskih lanaca polimerne faze. Ova grupa autora je dokazala da dodatak 0,5% kristalnih netretiranih nanočestica SiO_2 uzrokuje povećanje entalpije u odnosu na čistu umreženu smolu. Tokom povećanja temperature, dešavaju se reakcije između faza usled čega se oslobađa veća količina energije. Oslobađanje veće količine energije potvrđuje da se ugradnjom nanočestica SiO_2 formira dobra prožimajuća unakrsna mreža koje je posledica značajnih interakcija između nanočestica SiO_2 i NZPE

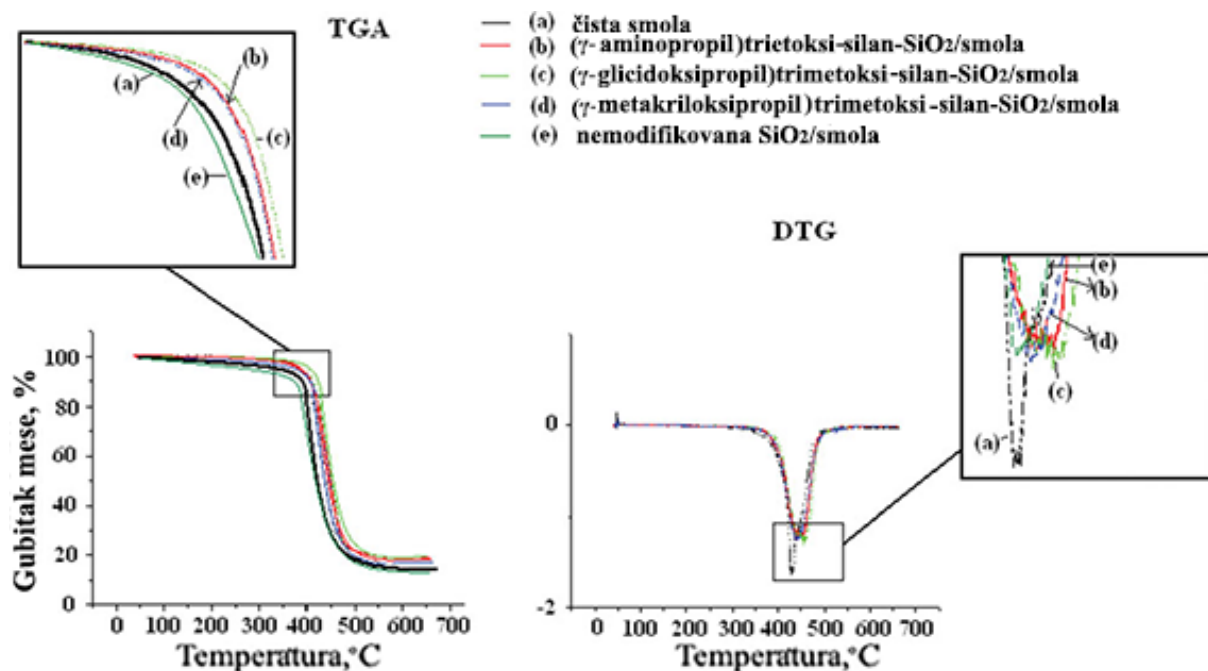
matrice. Slabije interakcije praćene smanjenjem entalpije uočene su kod kompozita sa dodatkom većih procenata (0,5-1,5%) nanočestica SiO_2 . Na osnovu dobijenih rezultata, autori su zaključili da suštinski uticaj na termička svojstva kompozita ojačanih netretiranim nanočesticama SiO_2 zapravo ima njihova distribuciju u polimernom mreži. Na Slici 2.25. prikazan je uticaj netretiranih nanočestica SiO_2 na termička svojstva kompozita na bazi poliestarskih smola.



Slika 2. 25. Uticaj netretiranih nanočestica SiO_2 na termička svojstva kompozita na bazi poliestarskih smola [121]

Takođe, DSC i TGA analize se mogu koristiti za proučavanje i uticaja površinske funkcionalnosti punila na termička svojstva kompozita. Yu i saradnici [122] su proučavali uticaj nanočestica SiO_2 modifikovanih (γ -aminopropil)trietoksi-silanom, (γ -glicidoksiopropil)trimetoksi-silanom i (γ -metakriloksiopropil)trimetoksi-silanom na termička svojstva kompozita na bazi epoksidne smole (bisfenol A diglicidil etar). Na osnovu rezultata TGA i DTG analiza zaključili su da dodatak nemodifikovanih i modifikovanih nanočestica SiO_2 , kao i modifikovanih utiče na termičku stabilnost kompozita na bazi epoksi smole. Ugradnja modifikovanih nanočestica SiO_2 povećava inicijalnu temperaturu dekompozicije, temperaturu na kojoj je evidentiran gubitak mase od 50% i T_g , za razliku od ugradnje nemodifikovanih nanočestica koje izazivaju smanjenje ovih temperatura. Najveći pozitivan

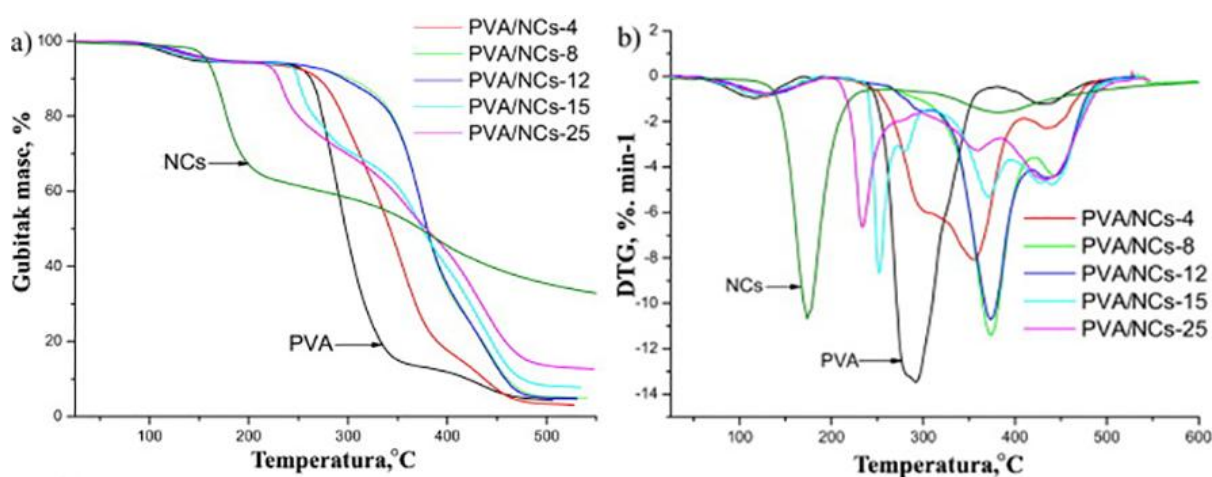
uticaj na termičku stabilnost epoksi kompozita ispoljavaju (γ -glicidoksipropil)trimetoksi-silan modifikovane nanočestice SiO_2 , a najmanji uticaj je utvrđen kod (γ -metakriloksipropil)trimetoksi-silan modifikovanih nanočestica. Ovakav uticaj modifikovanih nanočestica SiO_2 na termička svojstva epoksi kompozita je posledica povećanja gustine umrežavanja sistema nanopunio/epoksi matrica i interakcija između punila i smole. Uvođenjem funkcionalnosti ostvaruju se dva tipa inetrakcija sa polimernom matricom: prvi reakcijom površinskih funkcionalnih grupa sa polimernim lancima tokom umrežavanja pri čemu se formiraju Si-O-C, a drugi reakcijom između Si-O-Si i Si-O-C grupa. Na Slici 2.26 prikazani su TG i DTG termogrami kompozita izrađenih od epoksidne smole na bazi bisfenol A diglicidil etra i modifikovanih nanočestica SiO_2 .



Slika 2. 26. TG i DTG termogrami kompozita izrađenih od epoksidne smole na bazi bisfenol A diglicidil etra i modifikovanih nanočestica SiO_2 [122]

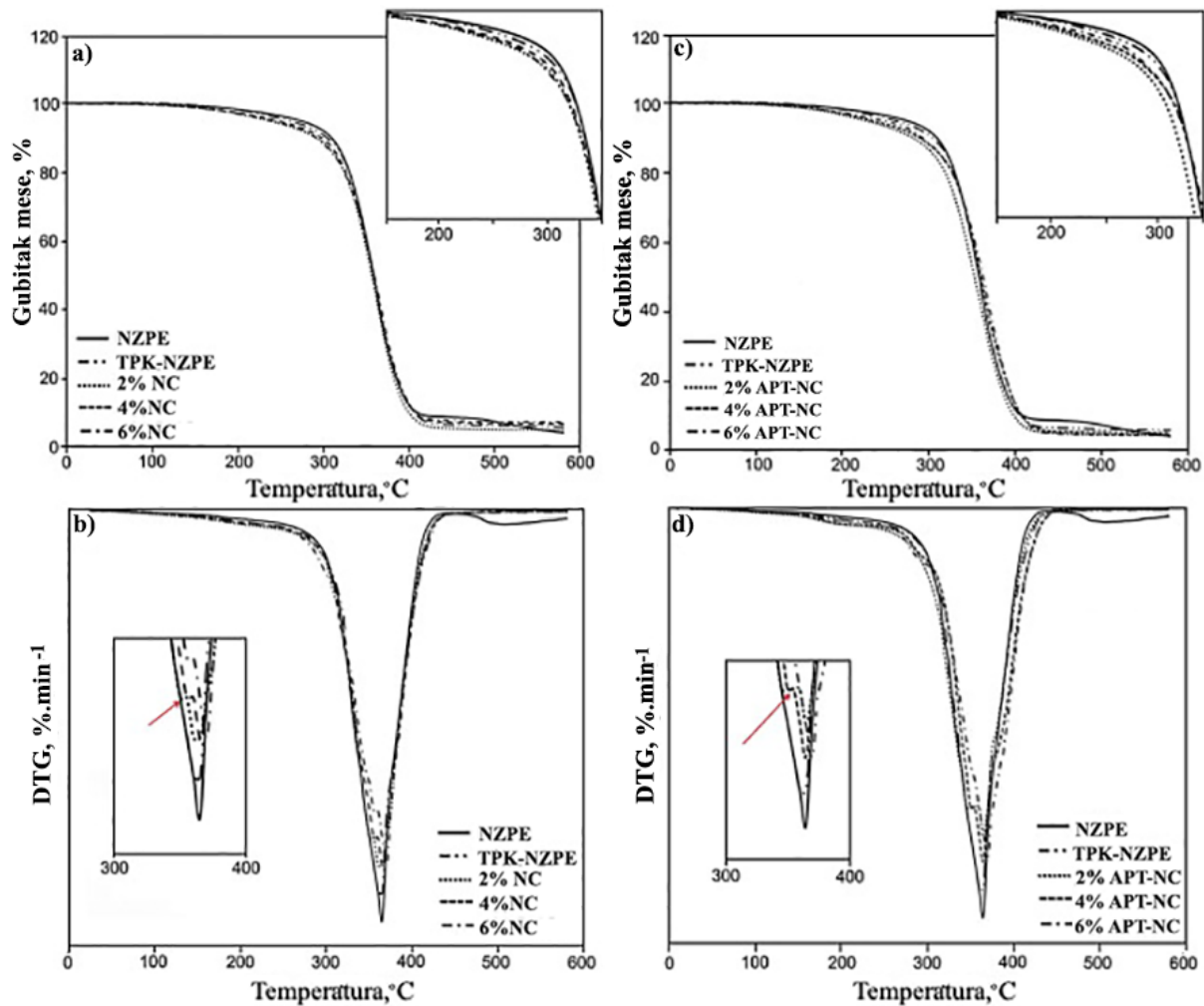
Voronova i saradnici [123] su ispitivali termičku stabilnost nanokompozita na bazi poli(vinil alkohola) (PVA) i netretiranih celuloznih nanokristala koji su kompatibilni sa matricom. Ugradnjom celuloznih nanokristala u PVA matricu termička razgradnja nanokompozita se dešava na višim temperaturama u poređenju sa čistim umreženim PVA. Najveći efekat poboljšanja termičke stabilnosti postiže se ugradnjom 8%–12% netretiranih celuloznih nanokristala. Primenom termogravimetrijske analize spregnute sa masenom spektroskopijom dokazano je da dekompoziciju PVA/NC kompozita prate dva simultana

procesa degradacije PVA matrice i nanoceluloznog punila. Ugradnjom više od 12% NC termostabilnost kompozita opada usled toga što se prvo odigrava degradacija NC pa tek onda PVA matrice. Karakteristične TG i DTG krive PVA/NC kompozita sa ugradnjom 4%–25% prikazane su na Slici 2.27.



Slika 2. 27. TG i DTG krive PVA/NC kompozita [123]

Za razliku od PVA/NC kompozita, kod kojih su komponente međusobno kompatibilne usled prisustva jakih interakcija između površinskih hidroksilnih grupa NC i PVA, površinu NC prilikom sinteze NZPE/NC kompozita je neophodno modifikovati da bi se ostvarilo poboljšanje mehaničkih i termičkih svojstava NZPE smole. Modifikacijom NC silanolnim kuplujućim agensom (APT) i njihovom primenom u kompozitima na bazi NZPE smole koja je dodatno modifikovana tečnim prirodnim kaučukom (TPK-NZPE) dobijaju se kompoziti kod kojih se ostvaruju jake interakcije punilo/matrica koje doprinose termičkoj stabilnosti [120]. Na Slici 2.28. prikazane su TG i DTG krive nanokompozita na bazi NZPE smole sa ojačanjem od nemodifikovane NC i APT modifikovane NC.



Slika 2. 28. TG i DTG krive nanokompozita na bazi TPK-NZPE smole i a) i c) nemodifikovane NC i b) i d) APT modifikovane NC [120]

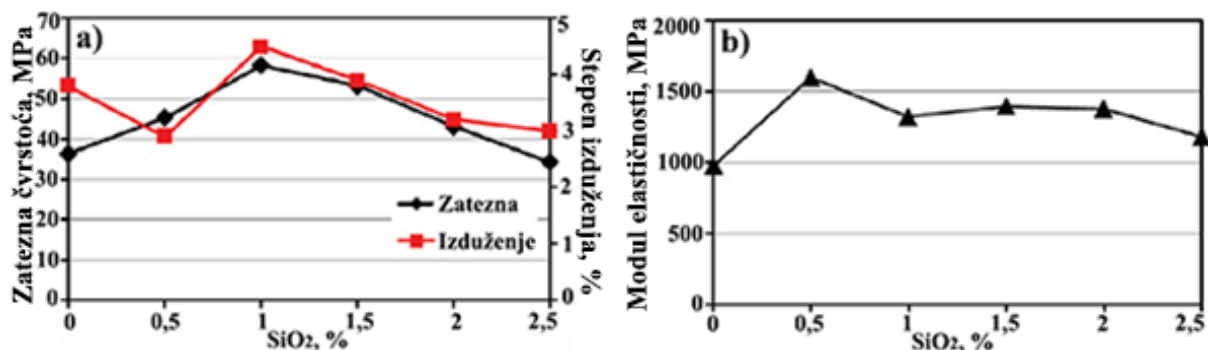
Sa DTG krivih ispitivanih uzoraka kompozita uočavaju se dva pika od kojih jedan potiče od dekompozicije NC (≈ 370 °C) i drugi od dekompozicije NZPE matrice (≈ 380 °C), pri čemu je drugi pik pomeren ka višim temperaturama u odnosu na polimeru matricu. Kod nanokompozita sa ojačanjem od nemodifikovanih nanočestica celuloze temperatura na kojoj se javlja drugi pik je pomeren sa 380 °C na 382 °C, odnosno 385 °C sa ugradnjom 4% i 6% nanočestica. Sličan trend je zabeležen kod nanokompozita na bazi APT modifikovanih nanočestica.

2.5 Zatezna svojstva kompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

Oštećenje u kompozitnim materijalima koje nastaje kao posledica delovanja zateznog opterećenja je predmet brojnih naučnih radova u kojima je razvijen je veliki broj metoda sa ili bez razaranja za utvrđivanje nastanka i razvoja oštećenja u njima [124]. Zatezna svojstva predstavljaju jednu od osnovnih oblasti ispitivanja kompozitnih materijala, pri čemu se utvrđuju modul elastičnosti, zatezna čvrstoća, deformacije i Poasonov koeficijent, koji predstavljaju pokazatelje ponašanja materijala pri zatezanju. Pri ispitivanjima se uglavnom koriste glatke epruvete koje se iz oblikovanih ploča seku reznim alatom ili se dobijaju umrežavanjem polimernih kompozita u kalupima standardnih dimenzija. Tokom ispitivanja kontinualno se registruju veličina opterećenja i odgovarajuće uzdužne i poprečne deformacije. Kao uređaji za ispitivanje se koriste kidalice sa čeljustima, koje se mogu programirati da se eksperimenti izvode pri različitim brzinama (1-500 mm/min) u zavisnosti od vrste i strukture materijala koji se ispituje. Kidalica mora kontinualno da registruje opterećenje epruvete pri zatezanju sve do njenog kidanja. Uređaj mora da poseduje i pogodan instrument za pokazivanje izduženja epruvete u zavisnosti od opterećenja u bilo kom trenutku ispitivanja. Na osnovu dobijenih podataka pre loma epruvete, konstruiše se kriva napon-deformacija (σ - ϵ), a na osnovu pravolinijskog dela krive se dobija uzdužni (longitudinalni) modul elastičnosti, E .

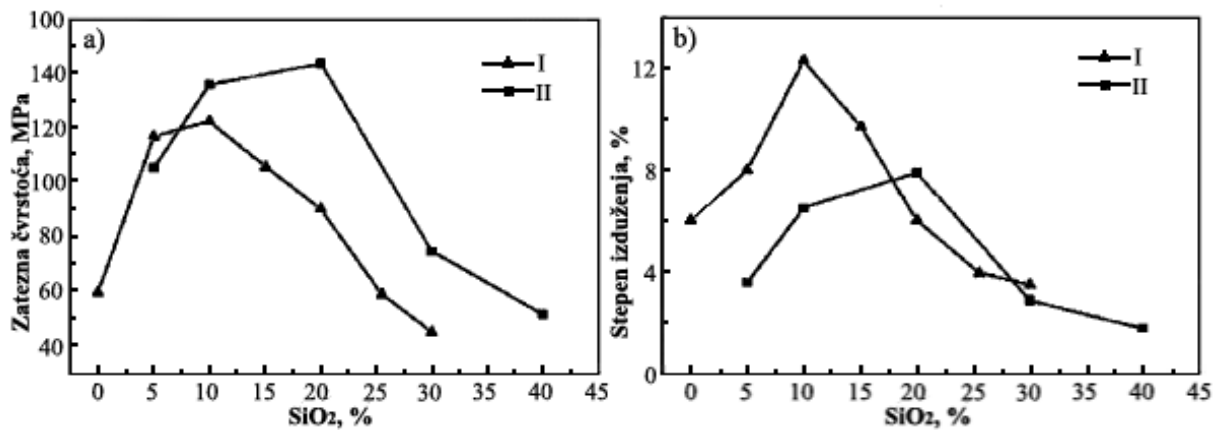
Podaci dobijeni ispitivanjem služe za ispitivanje svojstva materijala i kasnije mogu biti iskorišćeni za analizu krajnjeg proizvoda [125,126]. Ispitivanjem mehaničkih svojstava NZPE smola sintetisanih iz glikolizata PET-a dobijenih katalitičkom depolimerizacijom smešom PG i DEG ustanovljeno je da uslovi depolimerizacije utiču na mehanička svojstva [121]. Veći udeo DEG dovodi do smanjenja modula elastičnosti i napona zatezanja i povećanja vremena geliranja NZPE smole. Upotrebom različite kompozicije glikola za depolimerizaciju PET-a može se uticati na zatezna svojstva materijala i karakteristike želiranja koja određuju mogućnost primene NZPE smola kao matrice u kompozitima visokih performansi. Takođe, upoređivanjem podataka dobijenih ispitivanjem zateznih svojstava umrežene matrice i kompozita može se izvršiti odabir vrste i količine punila, kao i ustanoviti potreba za funkcionalizacijom površine punila. Sudirman i saradnici [121] ispitivali su uticaj udela nemodifikovanih nanočestica SiO₂ na zatezna svojstva kompozita na bazi NZPE smola.

Na Slici 2.29 prikazana je zavisnost zatezne čvrstoće, stepena izduženja i modula elastičnosti od sadržaja nemodifikovanih nanočestica SiO_2 u kompozitu na bazi NZPE smole.



Slika 2.29. Zavisnost a) zatezne čvrstoće i stepena izduženja i b) modula elastičnosti od sadržaja nemodifikovanih nanočestica SiO_2 u kompozitu na bazi NZPE smola [121]

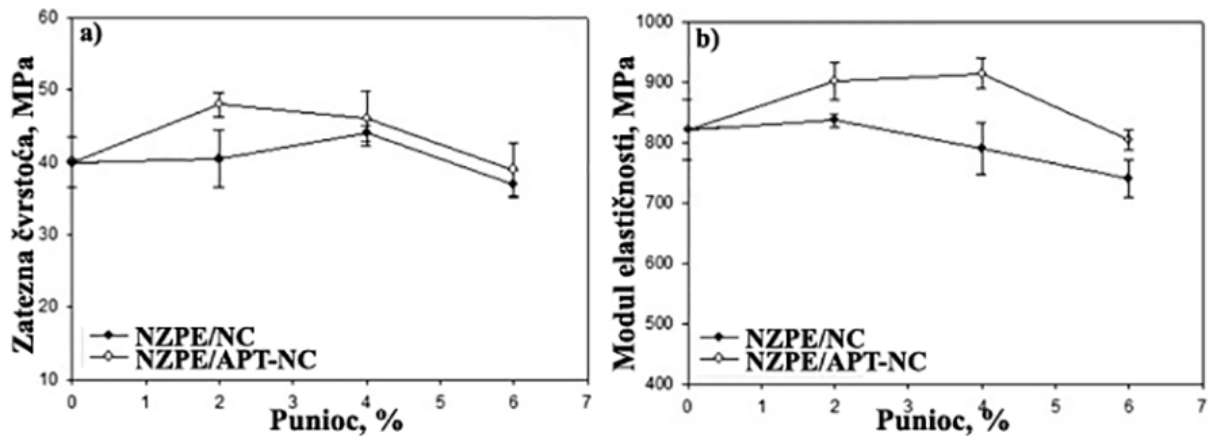
Dodatak SiO_2 u količini od 1% u NZPE matricu izaziva povećanje zatezne čvrstoće i stepena izduženja u odnosu na vrednosti određene za umreženu NZPE smolu od 54 MPa i 2,7% na 64 MPa i 4,2%. Dalje povećanje sadržaja SiO_2 , u opsegu 1% do 2,5%, doprinosi smanjenju vrednosti zatezne čvrstoće i stepena izduženja koje teže vrednostima čiste smole, a dodatak od 2,5% izaziva smanjenje vrednosti zatezne čvrstoće na 42 MPa i stepena izduženja na 2,4%. Pozitivan uticaj na zatezna svojstva koji se postiže dodatkom 1% nanočestica SiO_2 pripisuje se homogenoj disperziji u polimernoj matrici. Veći udeli izazivaju aglomeraciju čestica usled povećane viskoznosti sistema i nedovoljnog mešanja što za posledicu ima nehomogenu distribuciju u NZPE matrici. Sa slike 2.29 b) uočava se da je dobijen nešto drugačiji trend uticaja zavisnosti modula elastičnosti od sadržaja nemodifikovanih čestica SiO_2 u poređenju sa uticajem zavisnosti zatezne čvrstoće od SiO_2 sadržaja. Najveća vrednost modula elastičnosti dobijena je dodatkom 0,5 mas.% punila i daljim povećanjem sadržaja, vrednost modula opada. Za razliku od nemodifikovanih nanočestica, uvođenjem kupljućeg agensa na površinu SiO_2 ostvaruje se bolja kompatibilnost i jače interakcije sa polimernom matricom što za rezultat daje povećanje zatezne čvrstoće i modula elastičnosti, kao i gustine umrežavanja koja uzrokuje pad vrednosti stepena izduženja [121]. Shang i saradnici [127] proučavali su uticaj SiO_2 nanočestica modifikovanih smešom (3-glicidiloksipropil)trimetoksisilana i tetraetiloksi-silana na kompozite na bazi poliimida i uporedili dobijene rezultate sa kompozitima kod kojih su kao punilo korišćene nemodifikovane čestice SiO_2 . Na Slici 2.30 prikazani su uporedni dijagrami zavisnosti zatezne čvrstoće i stepen izduženja od sadržaja SiO_2 nanočestica.



Slika 2. 30. Efekat kupljućeg agensa na a) zateznu čvrstoću i b) stepen izduženja nanokompozita ba bazi poliimida i nemodifikovanih (I) i modifikovanih (II) čestica [127]

Hemijskom modifikacijom SiO₂ nanočestica postiže se bolja kompatibilnost i interakcije sa poli(imidnom) matricom što uslovljava rast zatezne čvrstoće čak i pri velikim udelima punila. Ostvarivanjem interakcija sa matricom postiže se veći stepen umrežavanja tako da je stepen izduženja manji u odnosu na kompozite na bazi nemodifikovanih nanočestica punila.

Do sada su u literaturi u velikoj meri proučavani termoplastični kompozitni sistemi koji sadrže nanocelulozu, dok su kompoziti sa polimernom termoreaktivnom matricom kakve su NZPE smole ređe izučavani [17]. Veliki uticaj na zatezna svojstva, pogotovu na zatezni modul elastičnosti, ispoljavaju čestice NC jer im je aksijalni i transferzalni modul elastičnosti izuzetno veliki [128]. Uporednom analizom netretiranih i APT tretiranih nanočestica na zatezna svojstva kompozita sa NZPE matricom utvrđeno je da se ugradnjom 4% netretirane NC zatezna čvrstoća povećava za 10%, dok se maksimalno povećanje zatezne čvrstoće postiže ugradnjom 2% APT modifikovanih čestica NC (20%) [17]. Na Slici 2.31. prikazani su rezultati određivanja zateznih svojstava nanokompozita na bazi NZPE smole i netretiranih i APT tretiranih čestica NC.



Slika 2. 31. Efekat APT kuplujućeg agensa na a) zateznu čvrstoću i b) modul elastičnosti nanokompozita na bazi NZPE smole i NC [17]

Uvođenjem funkcionalnosti na površinu NC maksimalno poboljšanje zateznih svojstava postiže se pri nižim udelima jer se u ovakvim sistemima ostvaruju intenzivnije interakcije između NC i matrice. Takođe, uvođenjem APT kuplujućeg agensa redukuje se hidrofилnost NC što za posledicu ima slabljenje interakcija između nanočestica uz istovremeno jačanje interakcija između NC i NZPE matrice. Smanjenja hidrofилnost znači manji stepen aglomeracije (manji stepen vodoničnih veza) i bolju disperziju u matrici. Povećanje sadržaja čestica NC (modifikovanih i nemođifikovanih) iznad 2%, odnosno 4%, dovodi do smanjenja zateznih svojstava usled aglomeracije čestica. Aglomerati i praznine oko aglomerisanih čestica NC predstavljaju defekte strukture kompozita i zajedno sa pojavom skupljanja polimera tokom umrežavanja razlog su smanjenja zatezne čvrstoće i modula elastičnosti [17].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

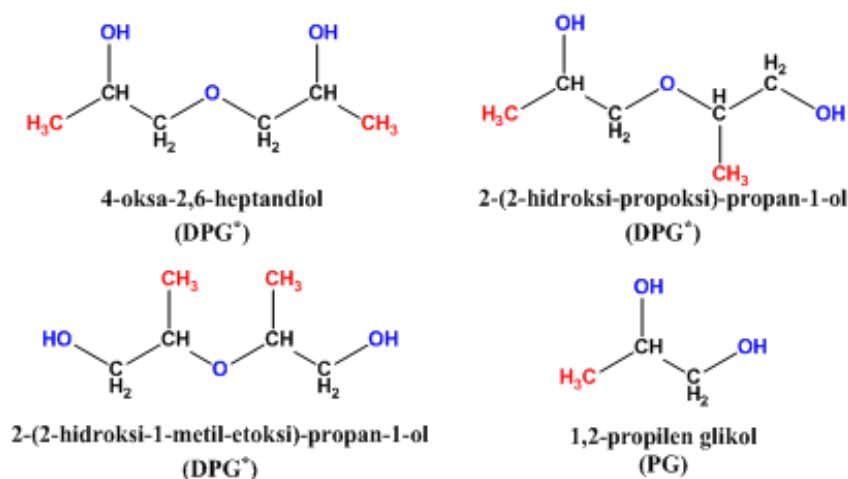
3.1 Korišćene hemikalije

Depolimerizacija PET-a izvršena je glikolima visoke čistoće, DPG i PG, nabavljenim od Fluke. Produkti depolimerizacije su prečišćeni dihlor-metanom (DCM) proizvođača Sigma Aldrich. Depolimerizacija PET-a i polikondenzacija sa anhidridom maleinske kiseline (AMK) katalizovana je tetrabutoksi-titanatom (TBT) proizvođača Fluka. Inhibitor reakcije polimerizacije – hidrohinon (HQ), AMK, rastvarači ksilen, toluen i stiren nabavljeni su od proizvođača Sigma Aldrich i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja. U postupku sinteze DPG i EG estara tereftalne kiseline korišćeni su piridin, tetrahidrofuran i tereftaloil dihlorid proizvođača Sigma Aldrich. Komercijalne silike Aerosil® 200, Aerosil® 812S, Aerosil® R805, Aerosil® R816 i Aerosil® R380 korišćene bez hemijske funkcionalizacije ili sa funkcionalizacijom površine nabavljene su od Evonika. Za hemijsku funkcionalizaciju komercijalnih nanočestica SiO₂ korišćeni su organo-silani: (3-aminopropil)tri-metoksi-silan, 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilat i tris(2-metoksi-etoksi)(vinil)-silan proizvođača Fluka. U postupku izolovanja NC i funkcionalizacije njene površine korišćene su sledeće hemikalije proizvođača Sigma Aldrich: sumporna kiselina (H₂SO₄), etanol, metanol, glacijalna sirćetna kiselina, hlorovodonična kiselina, perhlorna kiselina, etilen diamin, dietil etar, natrijum-sulfat, p-toluenesulfonil hlorid, dicikloheksilkarbodiimid (DCC) i 4-dimetilaminopiridin. Komercijalni ugljen-dioksid (99,99%), azot (99,99%) i helijum (99,99%) nabavljeni su od Messer-Tehnogas (Srbija). Kao katalizatori umrežavanja kompozita korišćeni su redoks sistemi: dibenzoil-peroksid/*N,N*-dimetil anilin (DP/DM) i kobalt-oktoat/metiletilketon-peroksid (Co-oct/MEKP) proizvođača Sigma Aldrich.

3.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

3.2.1 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata)

Za sintezu NZPE smola upotrebljen je otpadni PET dimenzija 0,5×0,5 cm, sakupljen od otpadnih boca, prethodno opran deterdžentom, etanolom i dihlormetanom. Kao diolna komponenta u reakciji katalitičke depolimerizacije (glikolize) PET-a korišćeni su DPG koji predstavlja smešu 4-oksa-2,6-heptandiola, 2-(2-hidroksi-propoksi)-propan-1-ola i 2-(2-hidroksi-1-metil-etoksi)-propan-1-ola i PG. Kao katalizator korišćen je TBT visoke čistoće. Strukturne formule diola prikazane su na Slici 3.1.



Slika 3. 1. Strukturne formule diola upotrebljenih za katalitičku depolimerizaciju PET-a
 (*Komponenta DPG smeše)

a) Katalitička depolimerizacija PET-a u uslovima klasične glikolize

U četvorogrli balon od 500 ml, opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, kondenzatorom, Din-Štarkovim nastavkom i sistemom za uvođenje azota šaržirane su odgovarajuće količine PET-a, dvofunkcionalnog alkohola (glikola) i TBT katalizatora. Reakcija depolimerizacije u uslovima klasične glikolize vođena je 5 sati na 185 – 220 °C bez izdvajanja etilen-glikola (EG).

b) Katalitička depolimerizacija PET-a sa azeotropnim izdvajanjem EG

Glikoliza sa azeotropnim izdvajanjem EG izvedena je na način analogan klasičnoj glikolizi sa razlikom što je u toku glikolize azeotropskom destilacijom pomoću ksilena (smeša o, m i p-ksilena) uklanjan EG oslobođen u reakciji. Reakcija depolimerizacije sa azeotropnim izdvajanjem EG je vođena do prestanka njegovog oslobađanja. Količine reaktanata korišćene za katalitičku depolimerizaciju PET-a u uslovima klasične glikolize i glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG prikazane su u Tabeli 3.1.

Tabela 3. 1. Količine reaktanata korišćene za katalitičku depolimerizaciju PET-a

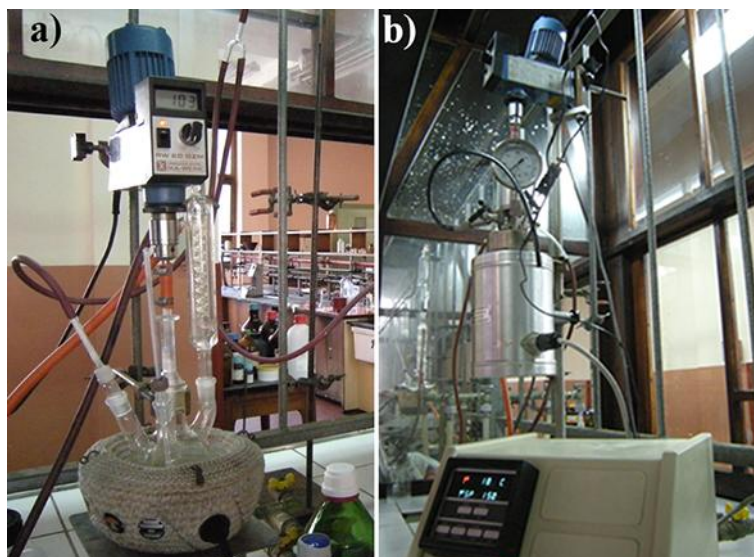
<i>Glikolizat</i>	<i>PET, g</i>	<i>Glikol*, g</i>	<i>Glikol, mol</i>	<i>Molski odnos PET: Glikol**</i>	<i>TBT, %</i>	<i>TBT, ml</i>
PET/DPG	92,0	92,0	0,69	1,0:1,5	0,15	0,28
PET/PG	100,0	59,4	0,78	1,0:1,5	0,50	0,79

*U slučaju katalitičke depolimerizacije PET-a sa DPG ($M=134$ g/mol, $\rho=1,022$ g/cm³) proizvod glikolize je nazvan PET/DPG, dok je sa PG ($M=76,09$ g/mol, $\rho=1,036$ g/cm³) nazvan PET/PG.

** Molski odnos se definiše u odnosu na broj molova glikola i osnovnog motiva PET-a

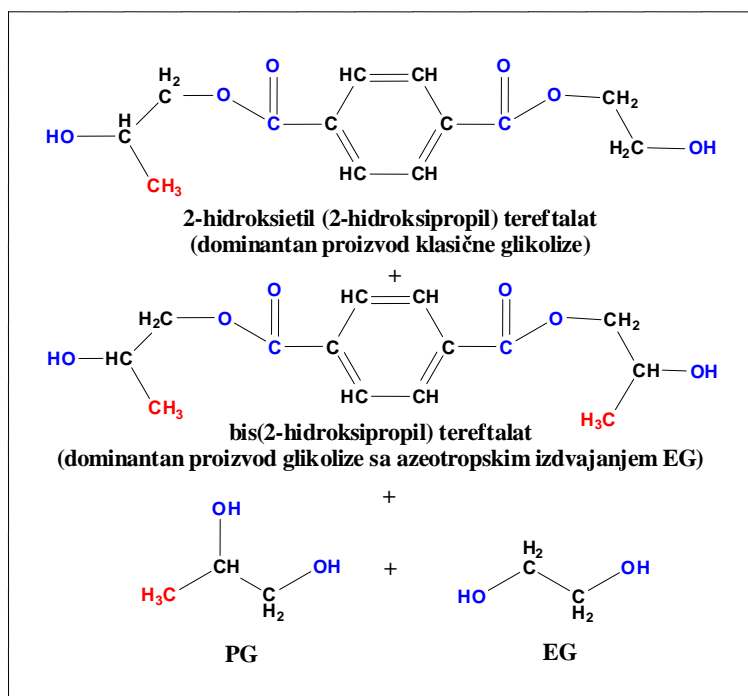
c) Katalitička depolimerizacija PET-a u višku DPG pod povišenim pritiskom

Za katalitičku depolimerizaciju PET-a pod povišenim pritiskom korišćen je čelični reaktor zapremine 500 ml (*Paar High Pressure Reactor; Paar Instrument Company, Moline, IL*) koji ima mogućnost izvođenja reakcija pri atuoenom pritisku od 200 atmosfera i na temperaturama do 270 °C. Reaktor ima mogućnost uvođenja gasovite reakcione smeše ili podešavanja pritiska u reaktoru pomoću komprimovanih gasova na željenu vrednost i mogućnost uzorkovanja reakcione smeše kao i mogućnost mešanja pomoću mehaničke mešalice ili pomoću komprimovanog gasa. Korišćenjem povratne sprege i kontrolora moguće je održavati temperaturu na željenoj vrednosti. Molarni odnos PET-a i glikola iznosio je 1,0:1,5. Kao rastvarač korišćen je ksilen pri masenom odnosu reaktanata 1,0:2,5, a kao katalizator je korišćen TBT (0,50 mas%). Reakcija je vođena na 210 °C u trajanju od 30 minuta, nakon čega je reakcija nastavljena 4h na povišenom pritisku od 2 bara. Izgled laboratorijske aparature korišćene za katalitičku depolimerizaciju PET-a u uslovima klasične glikolize i glikolize pod povišenim pritiskom prikazana je na Slici 3.2.



Slika 3. 2. Laboratorijska aparatura korišćena za katalitičku depolimerizaciju PET-a u uslovima a) klasične glikolize i b) pod povišenim pritiskom

Proizvodi dobijeni postupkom klasične glikolize PET-a i pod povišenim pritiskom su prečišćeni u cilju uklanjanja neproreagovalih rastvarača. Prečišćavanje je izvršeno rastvaranjem glikolizata u DCM-u (1,0/1,0 v/v) i potom ispiranjem dejonizovanom vodom. Nakon toga su proizvodi filtrirani i sušeni pod vakumom (5 mbar) 24 sata na 90 °C. Svi proizvodi glikolize PET-a korišćeni su u daljem postupku sinteze NZPE smola. Pretpostavljene strukture proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a prikazane su na Slici 3.3. Kinetika glikolize, kao i konverzija reaktanata u proizvode u uslovima klasične glikolize sa i bez prisustva katalizatora, kao i u uslovima glikolize sa azeotropskim izdvajanjem EG praćena je primenom gasno hromatografske (GC) analize i tečne hromatografije visokih performansi (HPLC).



Slika 3. 3. Pretpostavljene strukture glavnih proizvoda depolimerizacije PET-a sa PG u uslovima klasične i glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG

3.2.2 Sinteza DPG i EG estara tereftalne kiseline

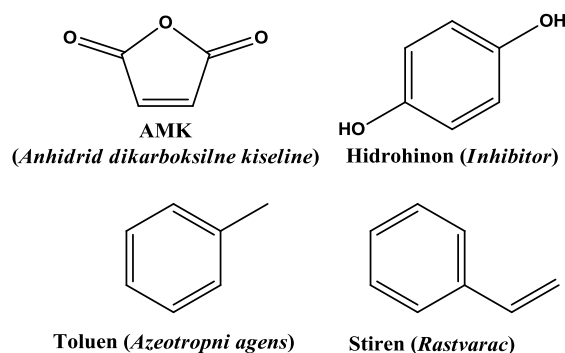
U cilju praćenja kinetike katalitičke depolimerizacije PET-a i njegovog stepena konverzije u oligomerne proizvode sintetisani su estri tereftalne kiseline sa DPG i EG. Postupak sinteze je izveden u troglrom, staklenom balonu od 250 ml, opremljenom termometrom, levkom za ukapavanje, sistemom za hlađenje (ledeno kupatilo) i kalcijum-hloridnom cevčicom radi održanja suve atmosfere. U stakleni balon je dodato 8,0 g (0,06 mol) DPG-a i 1,58 g (0,02 mol) suvog piridina rastvorenog u 50,0 ml tetrahidrofurana (THF). Pomoću levka za ukapavanje dodato je 2,03 g (0,01 mol) tereftaloil dihlorida rastvorenog u 50 ml THF-a u toku jednog sata uz konstantno mešanje na temperaturi održavanoj ispod 5 °C. Reakcija je potom vođena 16 sati na sobnoj temperaturi uz mešanje, nakon čega je smeša zagrejana do 50 °C i održavana na zadatoj temperaturi u naredna 2 sata. Zaostali THF je uklonjen iz smeše primenom vakuum destilacije, a uljasti proizvod (DPG estar tereftalne kiseline) je prečišćen rastvaranjem u 50,0 ml DCM i ispiranjem dejonizovanom vodom (100,0 ml) uz mešanje mehaničkom mešalicom. Donji organski sloj, koji predstavlja rastvor proizvoda u DCM-u, odvojen je od vodenog sloja koji sadrži u vodi rastvorne nečistoće. Postupak ispiranja je ponovljen dva puta. DCM rastvarač je uklonjen iz proizvoda

destilacijom pod atmosferskim pritiskom, dok su zaostali rastvarači uklonjeni vakuum destilacijom. Proizvod, označen kao e-DPG/TK, je predestilisan pod sniženim pritiskom (2 mbar) na temperaturi 230 – 236 °C. Strukturna karakterizacija e-DPG/TK estra tereftalne kiseline izvršena je primenom ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije i elementalne analize.

Na analogan način izvršena je sinteza EG estra tereftalne kiseline (e-EG/TK). Molski odnos EG, piridina i tereftaloid dihlorida iznosio je 0,06:0,02:0,01. e-EG/TK je korišćen za strukturnu analizu proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a u višku PG.

3.2.3 Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridom maleinske kiseline

Sinteza NZPE smola je izvedena reakcijom polikondenzacije u masi između diolne komponente, glikolizata PET-a i AMK. Strukturne formule komponenta korišćenih za sintezu NZPE smola prikazane su na Slici 3.4.



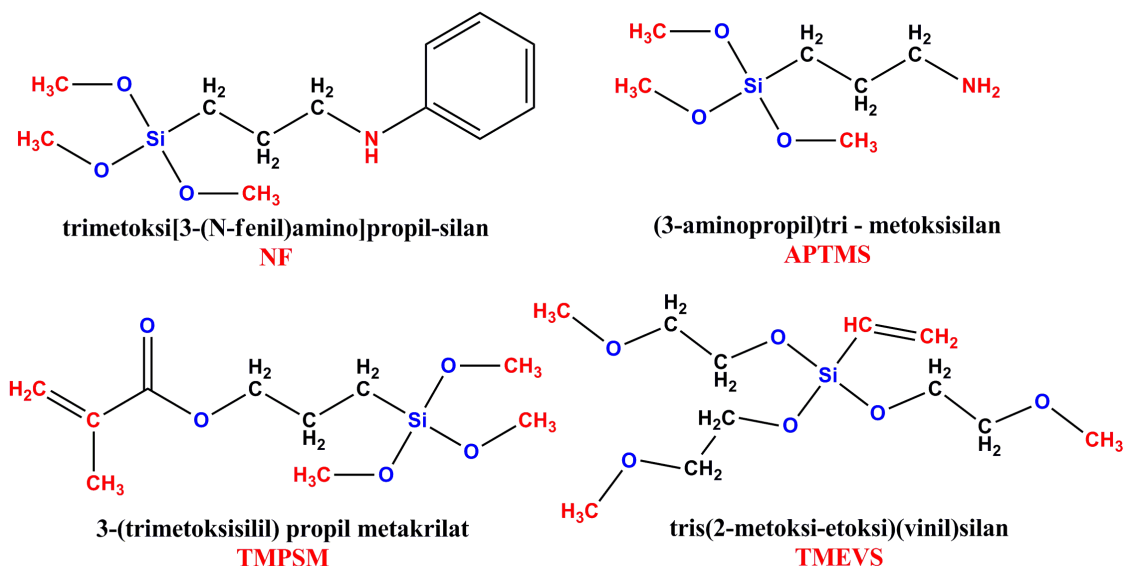
Slika 3. 4. Strukturne formule komponenti korišćenih u sintezi NZPE smola

Sinteza NZPE smola je izvedena u četvorogrlom balonu od 250 ml, opremljenom mehaničkom mešalicom, termometrom, kondenzatorom, Din-Štarkovim nastavkom i sistemom za uvođenje azota radi postizanja inertne atmosfere (Slika 3.2a). Nakon hlađenja reakcione smeše dobijene procesom katalitičke depolimerizacije PET-a (*Metode 3.2.1 a) – c)*) na 90 °C, šaržirana je polovina od ukupne količine HQ rastvorenog u apsolutnom etanolu i AMK. Potrebna količina AMK određena je na osnovu eksperimentalno određene vrednosti hidroksilnog broja (HB). Zatim je u cilju otvaranja prstena AMK temperatura reakcione smeše povećana na 115 °C i održavana konstantnom 1h, nakon čega je temperatura smeše postepeno podizana brzinom grejanja 10 °C/h do 150 °C, kada je smeši dodato 2 mas.%

toluena koji se koristi za azeotropsko uklanjanje vode iz reakcione smeše. Zatim je na isti način nastavljeno sa postepenim povećanjem temperature do 210 °C. Povremeno je reakcionoj smeši dodavan 1 mas.% toluena što pospešuje izdvajanje vode. Nakon jednog časa reakcije vođene na 210 °C određena je vrednost kiselinskog broja (KB). Reakcija je zaustavljena kada je vrednost KB pala ispod 30 mg KOH/g. Temperatura je zatim snižena na 150 °C, smeši je dodata druga polovina HQ-a rastvorenog u etanolu, a snižavanje temperature nastavljeno do 120 °C. Iz reakcione smeše vakuum destilacijom su uklonjene isparljive komponente, zaostala voda i višak glikola, a dobijena poliestarska smola je razblažena sa 40 mas.% stirena u odnosu na ukupnu količinu smeše. NZPE smole dobijene iz glikolizata PET-a sa DPG postupkom klasične glikolize, sa azeotropskim izdvajanjem EG, pod povišenim pritiskom, bez prečišćavanja označene su NZ-DPG1, NZ-DPG2 i NZ-DPG3, dok je NZPE smola bazirana na prečišćenom glikolizatu PET/DPG dobijenom klasičnom glikolizom označena sa NZ-DPG4, a smola dobijena iz DPG estra tereftalne kiseline označena sa NZ-DPG5. Na analogan način označene su i NZPE smole bazirane na PET/PG glikolizatima kao NZ-PG1 i NZ-PG2, za smolu dobijenu klasičnim metodom i sa azeotropskim izdvajanjem EG.

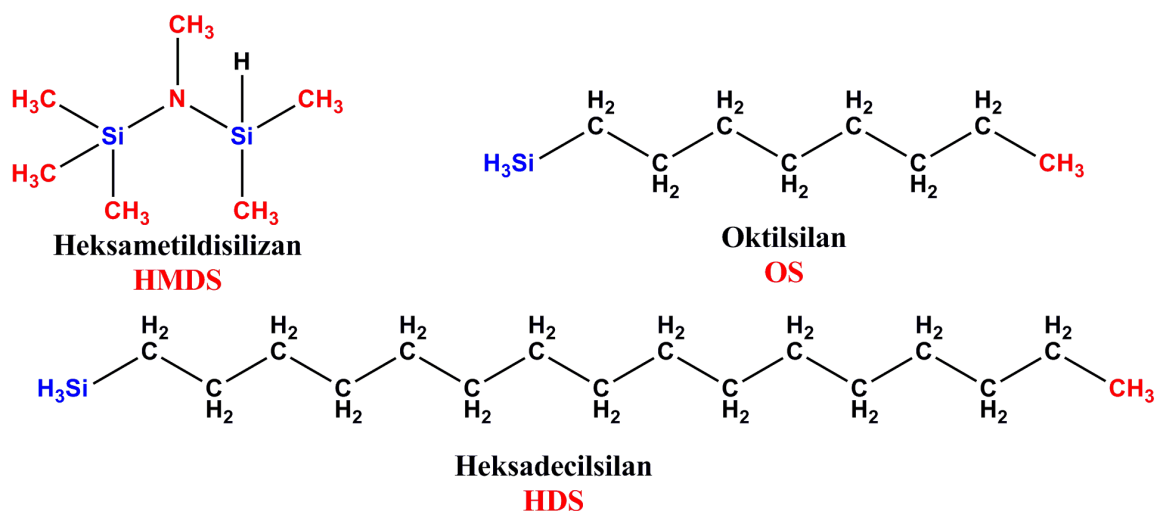
3.3 Hemijska površinska funkcionalizacija nanočestica silicijum-dioksida

U cilju smanjenja površinske energije kao i poboljšanja kompatibilnosti i interakcija između nanočestica SiO₂ i umreženog polimernog lanca NZPE smole izvršena je površinska modifikacija nanosilike Aerosil® 200 i 380 sledećim organo-silanima: tri-metoksi-[3-(*N*-fenil)amino]propil-silan (NF), (3-aminopropil)tri-metoksi-silan (APTMS), 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilat (TMPSM) i tris(2-metoksi-etoksi)(vinil)-silan (TMEVS). Strukture korišćenih organo-silana prikazane su na Slici 3.5. Aerosil® 200 i Aerosil® 380 su hidrofilne komercijalne silike BET specifične površine 200 i 380 m²/g.



Slika 3. 5. Strukturne formule organo-silana korišćene za funkcionalizaciju nanosilike Aerosil® 200 i 380

Korišćene nanočestice SiO_2 modifikovane heksametilidisilazanom (HMDS), oktilsilanom (OS) i heksadecil-silanom (HDS), čije su strukturne formule prikazane na Slici 3.6, su komercijalne silike bazirane na Aerosil® 200, sa komercijalnim oznakama Aerosil® 812S (BET specifična površina $220 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$), Aerosil® R805 (BET specifična površina $150 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$) i Aerosil® R816 (BET specifična površina $190 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$).



Slika 3. 6. Strukturne formule organo silana vezanih za površinu komercijalne nanosilike Aerosil® 812S, 805 i 816

Uvođenje različitih funkcionalnih grupa na površinu nanočestica SiO₂ omogućilo je praćenje uticaja fenilnog jezgra, dužine i broja bočnih ugljovodoničnih lanaca, kao i prisustva vinil i metakriloil grupa na fizičko-mehanička svojstva nanokompozitnih materijala sintetisanih na bazi SiO₂ nanočestica.

3.3.1 Sinteza metil estara masnih kiselina izolovanih iz lanenog ulja (biodizel – BD)

U četvorogrli balon od 2 l, opremljen povratnim kondenzatorom, mehaničkom mešalicom, termometrom i levkom za ukapavanje, šaržirano je 929 g (3,3 mol, 1 l) lanenog ulja (LU) rastvorenog u 850 ml metanola. U pripremljen metanolni rastvor LU kontrolisano je ukapavan metanolni rastvor kalijum-hidroksida (KOH – 0,12 mol KOH rastvoreno u 102 ml metanola) uz održavanje temperature ispod 10 °C. Zatim je smeša zagrevana na 58 – 62 °C. Ova temperatura je održavana konstantnom 3 sata, nakon čega je smeša ohlađena. Dobijeni proizvod oblika paste je rastvoren u potrebnoj količini dejonizovane vode i proceden uz dodatak aktivnog uglja. Nakon sušenja natrijum-sulfatom, dobijeni proizvod metil estar masnih kiselina LU (biodizel) je predestilisan vakuum destilacijom. Dobijena smeša biodizela imala je sledeće karakteristike: KB – 5 mgKOH/g; jodni broj (JB) – 152; estarski sadržaj – 97,0%.

3.3.2 Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R200

U trogrli balon od 250 ml, opremljen termometrom, kalcijum-hloridnom cevčicom i sistemom za uvođenje azota, šaržirano je 1,00 g SiO₂ (Aerosil® R200) i 120 ml predestilisanog toluena. Nakon dispergovanja nanočestica SiO₂ u toluenu, u balon je dodato 3,97 ml tri-metoksi-[3-(*N*-fenil)amino]propil-silana. Reakcija je izvedena u inertnoj atmosferi azota na sobnoj temperaturi 48 sati, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici, nakon čega je reakciona smeša zagrejana na 60 °C i na zadatoj temperaturi mešana naredna 2 sata. Proizvod je izdvojen iz reakcione smeše filtriranjem pod sniženim pritiskom, a zatim je ispran 2 puta u 30 ml toluena. Dobijeni proizvod je zatim redispergovan u toluenu u toku 30 min pomoću ultrazvučnog kupatila marke *Bandelin electronic (Berlin, Nemačka, snage 120 W, frekvencije 35 kHz)*, a potom filtriran pod sniženim pritiskom. Dobijene modifikovane čestice SiO₂ su sušene 2 sata na 50 °C i označene su SiO₂R200NF.

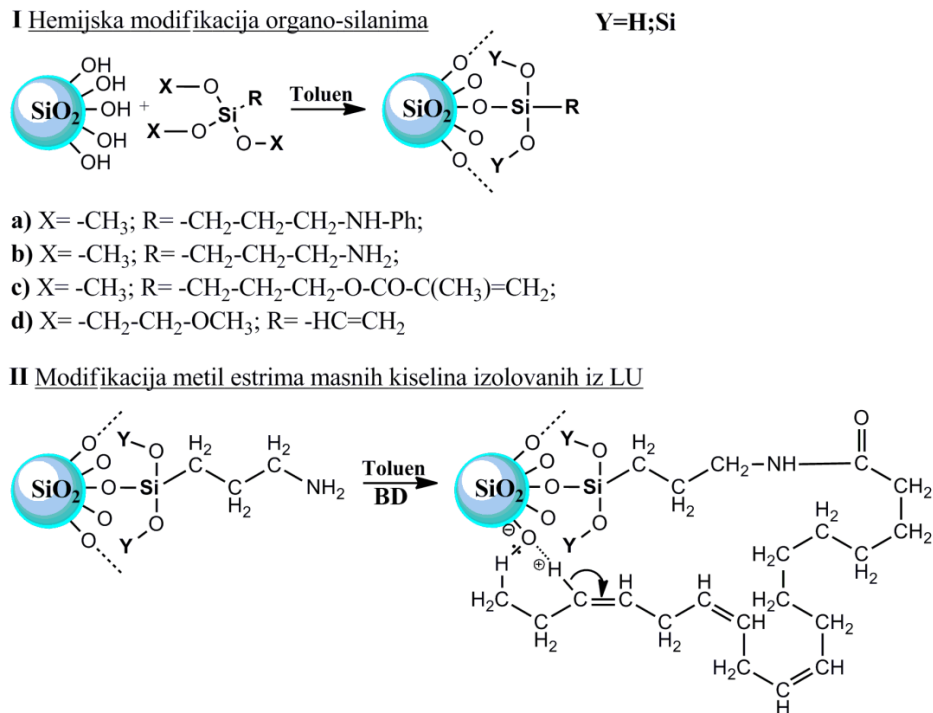
3.3.3 Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R380

Analogno proceduri površinske funkcionalizacije nanočestica Aerosil® R200 tri-metoksi-[3-(*N*-fenil)amino]propil-silana, izvršena je modifikacija nanočestica Aerosil® R380. Za jednostepenu funkcionalizaciju Aerosil® R380 korišćeni su sledeći silani: 3-(trimetoksisilil)propil-metakrilat (TMPSM) i tris(2-metoksi-etoksi)(vinil)-silan (TMEVS). U trogri balon od 250 ml, opremljen termometrom, kalcijum-hloridnom cevčicom i sistemom za uvođenje azota, šaržirano je 1,00 g nanočestica Aerosil® R380 i 120 ml predestilisanog toluena. Nakon rastvaranja nanočestica SiO₂ u toluenu, odmereno je 3,97 ml odgovarajućeg organo-silana. U slučaju modifikacije Aerosil® R380 sa TMPSM proizvod je označen SiO₂R380M, a u slučaju modifikacije Aerosil® R380 sa TMEVS proizvod je označen SiO₂R380V. Postupak izdvajanja, ispiranja i sušenja proizvoda analogni su proceduri površinske funkcionalizacije nanočestica Aerosil® R200.

3.3.4 Dvostepena površinska funkcionalizacija nanočestica Aerosil® R380

U prvom koraku za površinu nanočestica Aerosil® R380 hemijski se vezuje (3-aminopropil)tri-metoksi-silan za čiju se strukturu u drugom koraku funkcionalizacije vezuju metil estri masnih kiselina izolovanih iz LU (BD - *Metod 3.3.1* datog poglavlja). Uvođenjem BD na površinu nanočestica SiO₂ uvode se nezasićene veze koje mogu učestvovati u umrežavanju prilikom proizvodnje nanokompozitnih materijala. Vezivanje organo-silana je izvedeno prema ranije opisanoj proceduri (*Metod 3.3.3* datog poglavlja), bez izmena u količinama reaktanata. Dobijeni proizvod je nakon modifikacije APTMS-om, dalje funkcionalizovan BD tako što je prvo dispergovan u 50 ml THF-a, a potom je disperzija prebačena u trogri balon od 250 ml, opremljen termometrom, kalcijum-hloridnom cevčicom i sistemom za uvođenje azota. Disperziji je dodato 1,56 g BD. Reakcija je izvedena u inertnoj atmosferi azota na sobnoj temperaturi 12 sati, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici, nakon čega je reakciona smeša zagrejana na 60 °C i na zadatoj temperaturi mešana naredna 2 sata. Proizvod, označen SiO₂R380BD, je izdvojen iz reakcione smeše filtriranjem pod sniženim pritiskom. Proces ispiranja je ponovljen 2 puta smenjivanjem ciklusa dispergovanja proizvoda u THF-u u ultrazvučnom kupatilu i filtriranjem pod sniženim pritiskom. Dobijene modifikovane čestice SiO₂ su sušene 2 sata na 50 °C. Na Slici 3.7 dat je šematski prikaz

jednostepene modifikacije nanočestica SiO_2 organo-silanima i dvostepene modifikacije BD preko amino grupe prisutne na površini.



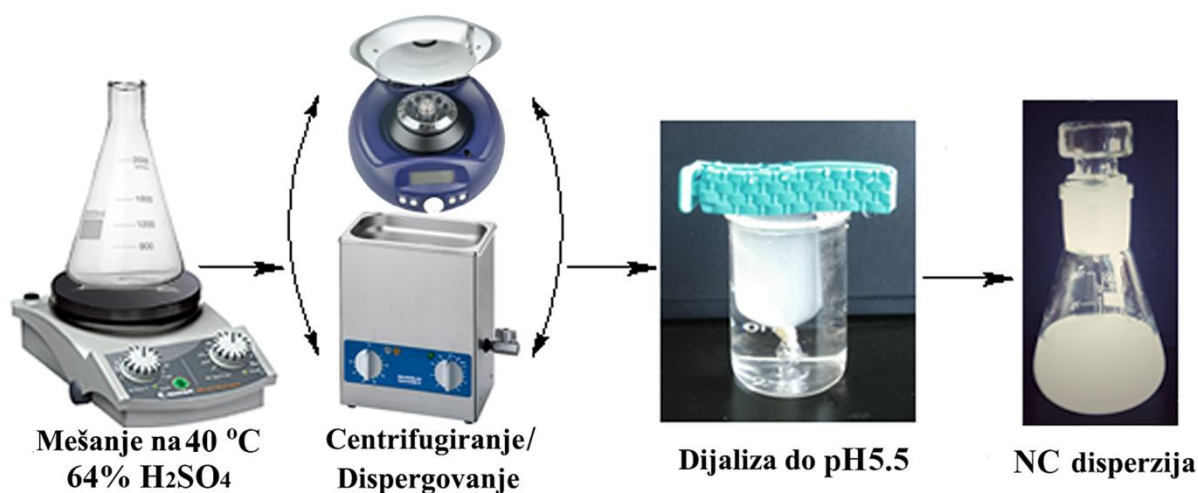
Slika 3. 7. Šematski prikaz jednostepene hemijske funkcionalizacije nanočestica SiO_2 organo-silanima i dvostepene funkcionalizacije nanočestica SiO_2 biodizelom

3.4 Hemijska površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze

3.4.1 Izolovanje nanočestica celuloze

Nanočestice celuloze dobijene su iz pamuka kiselim hidrolizom u prisustvu sumporne kiseline (H_2SO_4). U erlenmajer zapremine 500 ml, odmereno je 20,0 g pamuka i 200 ml rastvora H_2SO_4 različitih koncentracija uz mešanje na magnetnoj mešalici. Temperatura reakcione smeše održavana je na 40 °C. Hidroliza pamuka prekinuta je dodatkom dejonizovane vode, nakon čega je disperzija NC odvojena od kiselog rastvora centrifugiranjem (broj obrtaja centrifuge iznosio je 6000 o/min) tokom 15 minuta. Dobijene nanočestice celuloze (NC) ispirane su dejonizovanom vodom ponavljanjem ciklusa dispergovanja i centrifugiranja do dostizanja pH 4, nakon čega je izvršena dijaliza vodene

disperzije u celuloznom crevu za dijalizu (*Dialysis tubin cellulose membrane – Sigma Aldrich*). Šematski prikaz izolovanja NC prikazan je na Slici 3.8.



Slika 3. 8. Šematski prikaz izolovanja NC

Prinos NC, ostvaren hidrolizom 64,0% rastvorom H₂SO₄ kiseline, na 40 °C u trajanju od 20 minuta iznosi 32% i određen je prema jednačini 3.1:

$$\text{Prinos}(\%) = \frac{(m_1 - m_2) \times V_1}{m_3 \times V_2} \times 100 \quad (3.1)$$

gde m_1 predstavlja zbir mase NC nakon vakuum sušenja i mase vegeglasa u kome je NC sušena (g); m_2 predstavlja masu vegeglasa (g); m_3 predstavlja masu pamuka korišćenog za izolovanje NC (g); V_1 predstavlja zapreminu NC suspenzije nakon dijalize (ml); V_2 predstavlja zapreminu NC nakon vakuum sušenja (ml). NC je vakuum sušena na 50 °C do konstantne mase.

3.4.2 Izolovanje masnih kiselina iz lanenog, suncokretovog i sojinog ulja

U četvorogrli balon od 2 l, opremljen povratnim hladnjakom, mehaničkom mešalicom, termometrom, levkom za ukapavanje i sistemom za uvođenje azota, odmereno je 233 g LU (0,26 mol, 250 ml) rastvorenog u 700 ml 96,0% etanola. U pripremljen rastvor je kontrolisano ukapavan etanolni rastvor 30,0% KOH (0,91 mol). Molski odnos KOH/LU iznosio je 3,5:1,0. Tokom ukapavanja etanolnog rastvora KOH i 1 sat nakon završenog dodavanja, temperatura reakcione smeše je održavana na ≈ 10 °C. Zatim je smeša zagrejana

na 50 °C, a dostignuta temperatura održavana konstantnom naredna 2 sata. Nakon toga su dve trećine rastvarača uklonjeno iz smeše destilacijom na atmosferskom pritisku. Dobijeni pastozni proizvod je rastvoren u destilovanoj vodi i proceden uz dodatak aktivnog uglja, a zatim dodavanjem koncentrovane hlorovodonične kiseline pH podešen na 3. Izdvojeni gornji sloj masnih kiselina LU je ekstrahovan etrom. Dobijeni etarski rastvor je sušen anhidrovanim natrijum-sulfatom, a potom su izolovane masne kiseline sušene pod vakumom (40 °C/0,5 mbar). Dobijena smeša nezasićenih masnih kiselina LU označena je sa MKLU. Na analogan način, u istom molskom odnosu, izolovane su masne kiseline suncokretovog ulja (SU) i sojinog ulja (SOJA) koje su označene MKSU i MKSO.

3.4.3 Sinteza metil estara masnih kiselina izolovanih iz lanenog, suncokretovog i sojinog ulja

Metil estri masnih kiselina (MEMK) izolovanih iz LU, SU i SOJA ulja sintetisani su analogno proceduri 3.3.1 korišćenjem istog molskog odnosa reaktanata i upotrebljavani su u postupcima hidrofobizacije i funkcionalizacije NC. Metil estri masnih kiselina iz lanenog ulja označeni su MELU, iz suncokretovog MESU dok su iz sojinog označeni sa MESO. Svojstva masnih kiselina i metil estara masnih kiselina iz lanenog, suncokretovog i sojinog ulja prikazane su u Tabeli 3.2.

Tabela 3. 2. Vrednosti kiselinskog i jednog broja i estarskog sadržaja MK i MEMK iz LU, SU i SOJA ulja

<i>Uzorak</i>	<i>KB, mg KOH/g</i>	<i>JB</i>	<i>Estarski sadržaj, %</i>	<i>Boja</i>
MKLU	200	152	-	Svetlo žuta
MKSU	189	147	-	Tamno žuta do narandžasta
MESU	4	144	94	Svetlo žuta
MESO	7	131	96	Tamno žuta do narandžasta
MELU	5	152	97	Svetlo žuta

3.4.4 Jednostepena površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze

Jednostepena površinska funkcionalizacija NC dobijenih kiselom hidrolizom iz pamuka izvršena je esterifikacijom sa čistom oleinskom kiselinom (OK) i masnim kiselinama izolovanim iz LU i SU. U cilju izmene rastvarača za površinsku funkcionalizaciju vodena disperzija NC (2,0 g osušenih NC čestica) je isprana u dva koraka, prvo metanolom, a potom suvim piridinom ponavljanjem tri ciklusa centrifugiranja/dispergovanja. Nakon zamene rastvarača, disperzija NC u piridinu je prenetu u trogri balon od 250 ml opremljenom sistemom za uvođenje azota. Potom je dodato 100,0 ml suvog piridina, 3,5 g *p*-toluensulfonil hlorida i 5,0 ml OK ili masnih kiselina izolovanih iz odgovarajućeg ulja. Reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici uz održavanje konstantne temperature na 50 °C tokom 2 h. Reakcija je završena dodatkom 100,0 ml apsolutnog etanola. NC modifikovane OK označene su NC-OK, dok su NC modifikovane MKLU i MKSU označene sa NC-MKLU i NC-MKSU.

Stepen vezivanja (SV) masnih kiselina izračunat u odnosu na anhidrovanu glukozidnu jedinicu (AGJ) NC određen je prema jednačini 3.2:

$$SV = \frac{PRINOS \times MW_{AGJ}}{100 \times (MW_{KIS} - MW_{OH})} \quad (3.2)$$

gde PRINOS (%) predstavlja procentualno povećanje mase NC nakon funkcionalizacije masnim kiselinama i određuje se prema jednačini 3.3:

$$PRINOS = \left[100 \times \frac{m_3}{(m_1 - m_2)} \right] - 100 \quad (3.3)$$

gde m_1 i m_3 predstavljaju mase (g) NC pre i posle esterifikacije OK i MK, m_2 predstavlja gubitak mase NC nakon reakcije sa piridinom; MW_{AGJ} predstavlja molarnu masu AGJ celuloze (162 g/mol); MW_{KIS} predstavlja srednju molarnu masu MK izolovanih iz LU i SU ($MW_{OK}=282,74$ g/mol; $MW_{LU}=278,86$ g/mol; $MW_{SU}=280,09$ g/mol); MW_{OH} , molarna masa hidroksilne grupe (17 g/mol). Vrednosti SV (Tabela 3.3) zavise od tipa ulja korišćenog za izolovanje MK.

Tabela 3. 3. Stepen vezivanja masnih kiselina za površinu NC

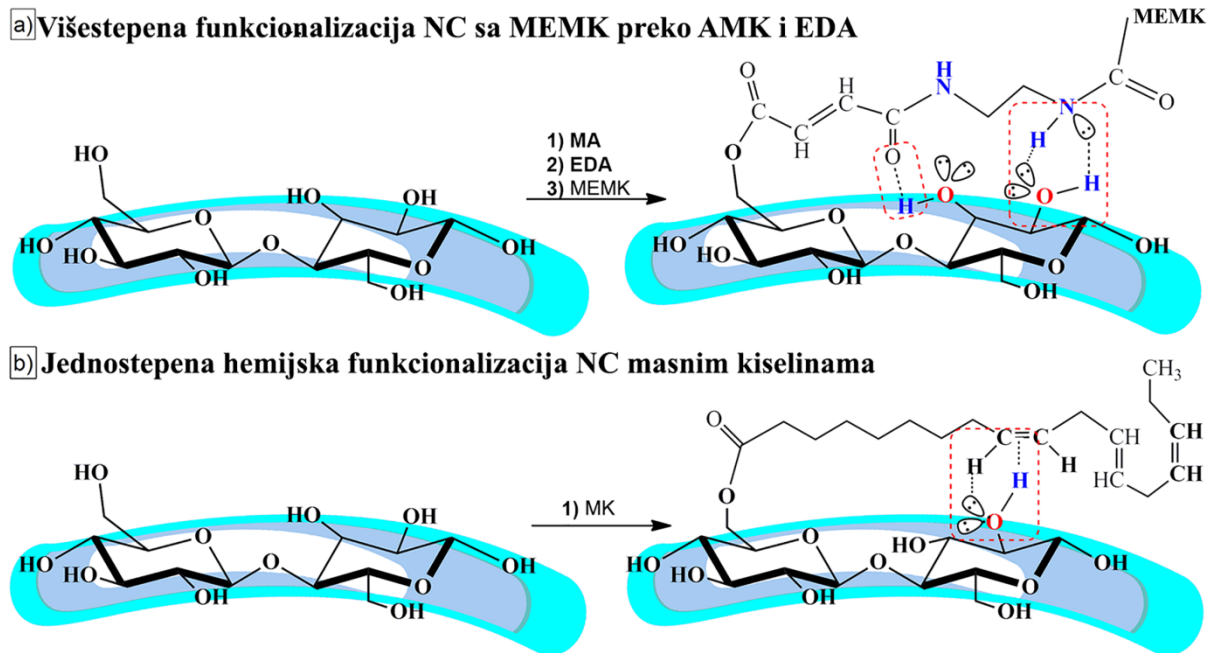
Uzorak	SV
NC-OK	1,34
NC-MKLU	1,35
NC- MKLSU	1,36

3.4.5 Višestepena površinska funkcionalizacija nanočestica celuloze

Višestepena površinska modifikacija NC izvršena je primenom MEMK (*procedura 3.4.3*) izolovanih iz LU, SU i SOJA ulja preko linkera, AMK i etilendiamina. U cilju zamene rastvarača pogodnog za funkcionalizaciju, dobijena vodena disperzija NC je isprana glacijalnom sirćetnom kiselinom (GSK). 2,0 g NC isprane GSK odmereno je u erlenmajer od 250 ml. Potom je dodato 20,0 ml GSK i 25,0 ml toluena i reakciona smeša je homogenizovana u ultrazvučnom kupatilu 10 minuta. Homogenoj smeši dodato je 0,1 ml 60% perhlorne kiseline i 0,5 g AMK i nastavljeno je sa ultrazvučnim tretmanom narednih sat vremena. Po završetku esterifikacije, NC modifikovane AMK (NC-AMK) su izdvojene iz reakcione smeše centrifugiranjem i potom isprane toluenom. U narednom koraku NC-AMK je modifikovana etilendiaminom (EDA). Postupak modifikacije izvršen je u troglrom balonu od 250 ml, opremljenom povratnim hladnjakom, termometrom, levkom za ukapavanje i sistemom za uvođenje azota. Proizvodu dobijenom u prvom koraku, NC-AMK, dodato je 5,74 g *N,N*-dicikloheksilkarbodiimida (DCC) i 0,73 g 4-(dimetilamino)piridina. Preko levka za ukapavanje disperziji je kontrolisano dodato 1,2 g EDA rastvorenog u 10 ml DCM. Reakcija je vođena 12 sati na sobnoj temperaturi pod atmosferom azota. Dobijeni proizvod (NC-AMK-EDA) prečišćen je ispiranjem u DCM. Postupak je ponovljen tri puta radi potpunog uklanjanja neproreagovalih reaktanata.

U trećem koraku, NC-AMK-EDA je modifikovana sa MEMK izolovanih iz LU, SU i SOJA ulja prateći sledeću proceduru: u trogri balon od 250 ml, opremljen povratnim hladnjakom, termometrom, levkom za ukapavanje i sistemom za uvođenje azota proizvod dobijen u drugom koraku je dodat i dispergovan u 50,0 ml toluena na ultrazvučnom kupatilu, nakon čega je kontrolisano ukapano 5,0 g MEMK rastvorenih u THF. Reakciona smeša je zagrejana na 50 °C i mešana na magnetnoj mešalici 2 h, nakon čega je reakcija prekinuta, a proizvod prečišćen ispiranjem u apsolutnom etanolu ponavljanjem ciklusa centrifugiranje/dispergovanje. Na Slici 3.9 prikazan je postupak jednostepene i višestepene funkcionalizacije NC. NC modifikovane MELU označene su NC-MELU, NC modifikovane

MESU označene sa NC-MESU, dok su NC NC modifikovane MESO označene sa NC-MESO.

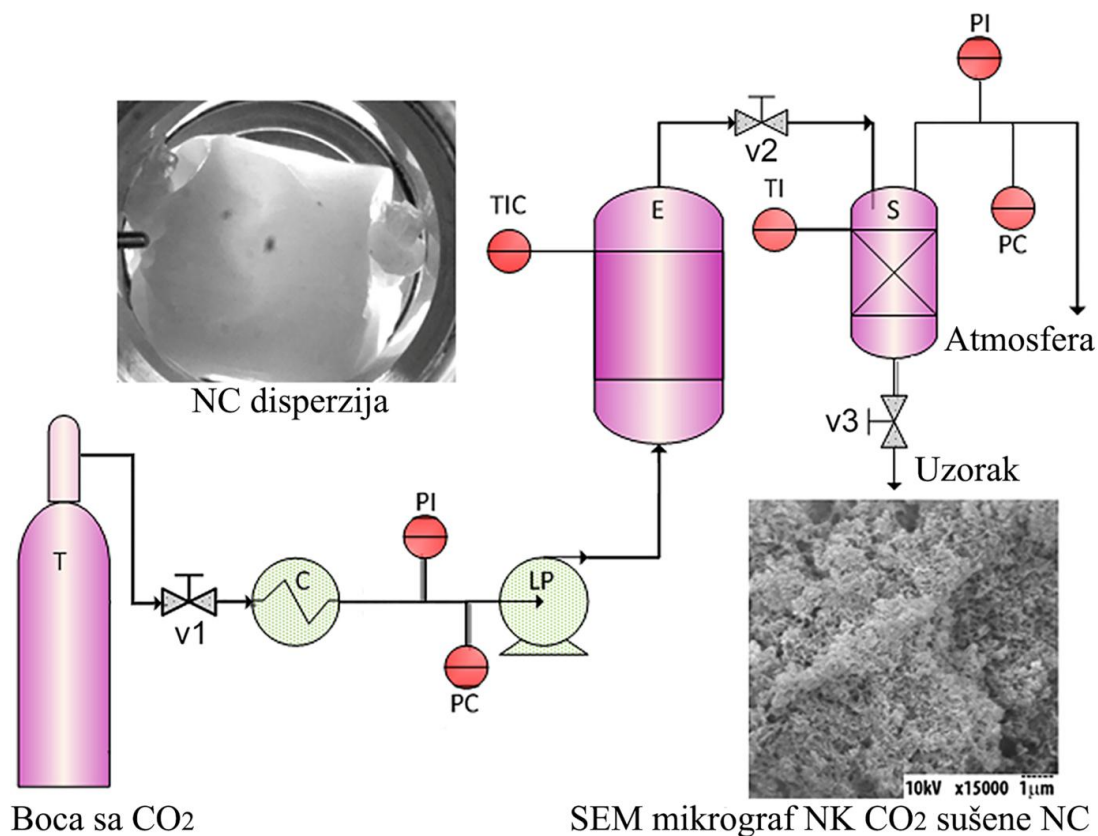


Slika 3. 9. Šematski prikaz a) jednostepene hemijske funkcionalizacije NC masnim kiselinama i b) višestepene funkcionalizacije NC sa MEMK preko AMK i EDA

3.4.6 Post tretman nanočestica celuloze sušenjem natkritičnim CO₂

Jedan od najvećih izazova prilikom izolovanja i funkcionalizacije NC predstavlja sprečavanje aglomeracije prilikom sušenja čestica uz istovremeno očuvanje termičke stabilnosti. Tokom sušenja na povišenim temperaturama pod atmosferskim pritiskom dolazi do aglomerisanja čestica NC. U cilju postizanja dimenzione stabilnosti primenjen je metod sušenja natkritičnim ugljen(IV)-oksidom (NK CO₂). Za post tretman NC natkritičnim NK CO₂ korišćeno je laboratorijsko postrojenje (*Autoclave Engineers SCE Screening System*). Uprošćena šema ovog postrojenja prikazana je na Slici 3.10. Ovaj sistem predviđen je za laboratorijska ispitivanja sa šaržama čestica NC, uz CO₂ kao natkritičnog medijuma i najveći dozvoljeni radni pritisak od 41,3 MPa na 238 °C. Tečni CO₂ se doprema iz boce sa sifonom, a između izlaza iz boce i pumpe visokog pritiska se hladi u kriostatu, kako bi se sprečilo njegovo isparavanje. Pumpom za tečnosti visokog pritiska (*Milton Roy, Francuska*) ostvaruje se maksimalni izlazni pritisak od 42 MPa pri protoku od 0,55 l/h. Glava pumpe se dodatno

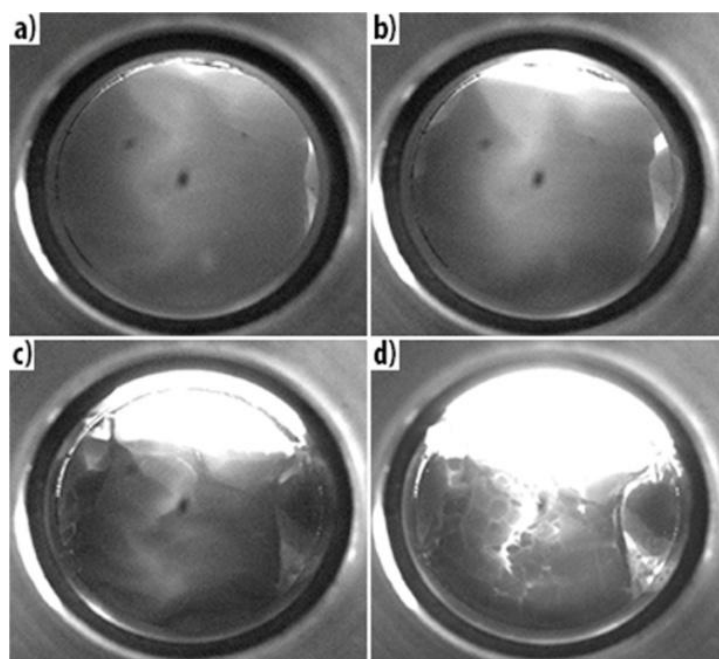
hladi, radi obezbeđenja ravnomernog rada i konstantnog protoka tečne faze. Dva povratna regulatora pritiska (PI) se koriste u cilju regulacije pritiska u ekstraktoru i separatoru. Radna zapremina ekstraktora iznosi 150 cm^3 . Ekstraktor je izrađen od nerđajućeg čelika 316SS i opremljen je sa dva grejača radi održavanja neophodne temperature. NK CO_2 napušta ekstraktor i ulazi u separator, gde se promenom pritiska vrši odvajanje rastvarača od rastvorka. Zapremina separatora iznosi 500 cm^3 . Za indikaciju protoka CO_2 kroz sistem predviđen je merač protoka. Protok se može podešavati igličastim ventilom. CO_2 koji napušta separator, nakon prolaska kroz merač protoka, odlazi u atmosferu.



Slika 3. 10. Laboratorijsko postrojenje za NK CO_2 post tretman – T: boca sa tečnim CO_2 ; C: kriostat; LP: pumpa visokog pritiska; E: ekstraktor; S: separator

Uzorci disperzije NC u apsolutnom etanolu (40,0 mas.% NC) od po 10,0 ml šaržirani su u ekstraktor i izloženi delovanju NK CO_2 na pritisku od 20 MPa i temperaturi $40 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od jednog sata (bez proticanja NK CO_2) u cilju zasićenja NK CO_2 apsolutnim etanolom. Nakon stacionarnog režima delovanja NK CO_2 , pristupljeno je dinamičkom režimu uz održavanje pritiska i temperature u trajanju od dva sata. Protok isticanja NK CO_2 iznosio je 425 g/h. Na kraju post tretmana NK CO_2 izvršena je dekompresija uzoraka režimom

smanjenja pritiska od 10 MPa/min. Na Slici 3.11 prikazan je uticaj NK CO₂ na izgled uzoraka tokom post tretmana.



Slika 3. 11. Uticaj NKCO₂ na izgled uzoraka tokom post tretmana na 20 MPa i 40 °C; a) na početku procesa, b) posle stacionarne faze, c) nakon 1 h, i d) nakon 2 h dinamičke faze

Tretmanom sa NK CO₂ dobijaju se nanočestice celuloze homogene structure. U Tabeli 3.4. prikazane su vrednosti kiselinskog i jednog broja nemodifikovane i modifikovane NC.

Tabela 3. 4. Vrednosti kiselinskog i jednog broja nemodifikovane i modifikovane NC

<i>Uzorak</i>	<i>KB, mg KOH/g</i>	<i>JB</i>	<i>Boja</i>
NC	28,0	<3	Bela
NC NK CO ₂	15,0	<3	Bela
<i>MK modifikovane čestice NC</i>			
	<i>KB, mg KOH/g</i>	<i>JB</i>	<i>Boja</i>
NC-OK	18,0	26,2	Bela
NC-MKLU	15,0	29,7	Bela
NC-MKSU	14,0	27,8	Bela
<i>MEMK modifikovane čestice NC</i>			
	<i>KB, mg KOH/g</i>	<i>JB</i>	<i>Boja</i>
NC-MELU	<3	24,3	Svetlo žuta
NC-MESU	<3	20,1	Svetlo žuta
NC-MESO	<3	21,4	Svetlo žuta

U cilju sprečavanja tendencije NC ka aglomeraciji, kao i postizanja bolje kompatibilnosti i disperzibilnosti sa polimernom matricom izvršena je MK i MEMK modifikacija. Višestepenom modifikacijom NC (KB=28 mg KOH g⁻¹) sa AMK, uvodi se ~1,50 mmol g⁻¹ karboksilne grupe (KB=150 mg KOH g⁻¹) koje potom reaguju sa EDA čime se uvodi 0,92 mmol g⁻¹ terminalnih amino grupa (~61% konverzija) u međuproizvodu NC-AMK-EDA. Vezivanjem MEMK uvodimo vinilne reaktivne grupe na površinu NC.

3.5 Priprema nanokompozitnih materijala

Polimernu matricu kod svih ispitivanih uzoraka kompozita činile su sintetisane NZPE smole na bazi glikolizata DPG i PG dobijenih postupcima klasične glikolize i glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG. Kao punilo korišćeni su komercijalne organski modifikovane nanočestice SiO₂ i NC. Odmerena količina punioca dispergovana je u odgovarajućoj količini stirena i potom je dodata odmerenoj količini NZPE smole. Dispergovanje punila u NZPE smolu izvedeno je kombinacijom ultrazvučnog tretmana i mešanja na magnetnoj mešalici u trajanju od 10 min. Nakon homogenizacije nanopunila, smeši je dodat aktivator i inicijator umrežavanja. Ispitivana su dva sistema za umrežavanje: sistem inicijator dibenzoil peroksid (DBP – 1,0 mas.%), aktivator *N,N*-dimetil anilin (DM – 0,5 mas.%) i sistem inicijator metil-etil-keton-peroksid (MEKP - 1,0 mas.%), aktivator kobalt-oktoat (Co-oct - 0,5 mas.%). Modifikovane nanočestice dodate su u procentima: 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 i 2,0%. Dobijena disperzija je nakon dodavanja inicijatora izlivena u kalupe standardnih dimenzija. Umrežavanje nanokompozita na bazi NZ-DPG1 i NZ-DPG2, NZ-PG1 i NZ-PG2 sa ojačanjem od modifikovanih nanočestica SiO₂ je izvedeno dva sata na sobnoj temperaturi. Nanokompoziti na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 sa ojačanjem od modifikovanih nanočestica celuloze su nakon umrežavanja na sobnoj temperaturi dogrevani 6h na 80 °C. Nakon umrežavanja dobijene su epruvete nanokompozita kojima su ispitana dinamičko-mehanička, termička i zatezna svojstva. Odmerene količine NZPE smola, aktivatora, inicijatora i modifikovanih nanočestica prikazane su u Tabeli 3.4.

Tabela 3. 5. Mase komponenata korišćene za dobijanje nanokompozitnih materijala

Uzorak	Smola, g	Stiren, ml	DPB, μ l	DM, μ l	Procenat SiO ₂				
					a)	b)	c)	d)	e)
					0,1%	0,25%	0,5%	1,0%	2,0%
					g	g	g	g	g
NZ-DPG1/R812S	2,67	0,37	4,5	78,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-DPG2/R812S	2,67	0,37	4,5	78,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-DPG5/R812S	2,67	0,37	4,5	78,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
Uzorak	Smola, g	Stiren, ml	Co- oct, μ l	MEKP, μ l	Procenat SiO ₂				
					a)	b)	c)	d)	e)
					0,1%	0,25%	0,5%	1,0%	2,0%
					g	g	g	g	g
NZ-DPG1/R812S'	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-DPG1/R200NF'	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-DPG1/R805'	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-DPG1/R816'	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG1/R380M	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG1/R380V	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG1/R380BD	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG2/R380M	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG2/R380V	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
NZ-PG2/R380BD	2,67	0,37	6,0	75,0	0,003	0,0075	0,015	0,03	0,06
Uzorak	Smola, g	Stiren, ml	Co- oct, μ l	MEKP, μ l	Procenat NC				
					a)	b)	c)		
					0,5%	1,0%	2,0%		
					g	g	g		
NZ-PG2/NC-OK	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,06		
NZ-PG2/NC- MKLU	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,06		
NZ-PG2/NC- MKSU	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,06		
NZ-PG2/NC- MELU	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,03		
NZ-PG2/NC- MESU	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,06		
NZ-PG2/NC- MESO	2,67	0,37	6,0	75,0	0,015	0,03	0,06		

3.6 Metode karakterizacije nanočestica, polimerne matrice i nanokompozita

3.6.1 Analitičke metode za određivanje vrednosti hidroksilnog, kiselinskog i jodnog broja, srednje brojne vrednosti molarne mase, viskoznosti i vremena geliranja

Vrednost hidroksilnog broja (HB) određena je prema standardnoj metodi ISO4326:1992 korišćenjem smeše anhidrid sirćetne kiseline/piridin kao reagensa za acetilovanje. HB predstavlja masu KOH izraženu u miligramima (mg) koja je potrebna za neutralizaciju sirćetne kiseline utrošene za acetilovanje hidroksilnih grupa u jednom gramu uzorka. Princip metode se sastoji u esterifikaciji hidroksilnih (OH) grupa sirćetnom kiselinom u rastvoru piridina (reagens za acetilovanje). Višak anhidrida sirćetne kiseline hidrolizuje nakon dodatka vode. Kisele grupe se neutrališu rastvorom natrijum hidroksida (NaOH) uz fenolftalein kao indikator. Aparatura za određivanje HB, kao i korišćeni reagensi moraju biti apsolutno suvi. Reagens za acetilovanje se priprema pažljivim mešanjem anhidrida sirćetne kiseline i piridina (1/10 v/v), vodeći računa da ne dođe do pregrevanja i pripremljen rastvor se čuva u tamnoj boci sa brušenim zapašaćem. Potrebna masa ispitivanog uzorka određuje se na osnovu teorijski izračunate vrednosti HB, a prema jednačini (3.4):

$$m_0 = \frac{561 \times 0,98}{HB_{teor}} \quad (3.4)$$

gde je m_0 – masa uzorka za ispitivanje, u gramima; $(561 \times 0,98)$ – konstanta propisana metodom; HB_{teor} – teorijska vrednost HB proračunata na osnovu predpostavljene strukture.

Na osnovu proračunate mase (*jednačina 3.4*) u suv i prethodno tariran erlenmajer od 250,0 ml odmeri se uzorak sa tačnošću $\pm 0,001$ g. Zatim se u erlenmajer odpipetira 15,0 ml reagensa za acetilovanje. Spoj kondenzatora se ovlaži piridinom i potom spoji sa erlenmajerom. Suva atmosfera u reakcionom sistemu je održavana pomoću kalcijum-hloridne cevčice postavljene na vrhu kondenzatora. Sadržaj se greje tokom 2 sata na temperaturi 98 ± 2 °C, uz konstantno mešanje. Nakon grejanja, sadržaj se ohladi ispod 30°C i preko cevi kondenzatora doda 100 ml vode. Zatim se kondenzator ukloni i spoj boce ispere vodom. Titracija se vrši standardnim volumetrijskim rastvorom natrijum-hidroksid (NaOH) koncentracije $0,5 \text{ mol/dm}^3$ uz dodatak rastvora fenolftaleina u piridinu kao indikatora dok rastvor ne zadrži blede-ružičastu najmanje 15 sekundi.

HB se izračunava na osnovu razlike u zapremini rastvora NaOH upotrebljenog za titraciju referentne probe (bez uzorka) i zapremine rastvora NaOH upotrebljenog za titraciju ispitivanog uzorka prema jednačini (3.5).

$$HB = \frac{56,1 \times c \times (V_0 - V)}{m_0} \quad (3.5)$$

V_0 – zapremina standardnog volumetrijskog rastvora NaOH utrošenog za titraciju slepe probe, u mililitrima; V – zapremina standardnog volumetrijskog rastvora NaOH utrošenog za titraciju uzorka za ispitivanje, u mililitrima; c – koncentracija standardnog volumetrijskog rastvora NaOH; m_0 – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Vrednost kiselinskog broja (KB) određena je prema standardnoj metodi ASTM D3644. KB predstavlja masu KOH izraženu u mg koja je potrebna za neutralizaciju slobodnih kiselinskih grupa u jednom gramu uzorka. Prema primenjenoj metodi, odmerena masa uzorka se rastvori u 50,0 ml smeše izopropanol/toluen (50,0/50,0 v/v) i doda etanolni rastvor fenolftaleina, koncentracije 10 g/dm³. Nakon potpunog rastvaranja uzorak se titriše rastvorom KOH molske koncentracije 0,5 mol/dm³ do promene boje u svetloružičasto. Kiselinski broj se određuje prema jednačini 3.6:

$$KB = \frac{56,1 \times c \times V}{m_0} \quad (3.6)$$

gde je: V – zapremina standardnog rastvora KOH ($c=0,5$ mol/dm³) utrošenog za titraciju izražena u mililitrima; c – molarna koncentracija standardnog rastvora KOH, m_0 – odmerena masa uzorka izražena u gramima.

Srednja brojna vrednost molarne mase (M_n) određena je prema prikazanoj jednačini (3.7):

$$M_n = \frac{2 \cdot 56100}{KB + HB} \quad (3.7)$$

Vrednost jodnog broja (JB) određena je prema standardnoj metodi po Vajsu. Jodni broj predstavlja masu joda ili nekog drugog halogenog elementa, ali preračunato na jod, koja vezuje 100,0 g ispitivanog uzorka. Za određivanje JB korišćeni su sledeći reagensi: ugljen-

tetrahlorid (CCl_4), 10,0 % rastvor kalijum-jodida (KJ), 1,0 % rastvor skroba, 0,1 M standardni rastvor natrijum-tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) i Vijsov rastvor (jod-monohlorid).

U suv i prethodno tariran erlenmajer od 500,0 ml sa staklenim zapušačem odmeri se uzorak sa tačnošću $\pm 0,001$ g. Zatim se uzorak rastvari 10,0 ml CCl_4 . Rastvorenom uzorku se doda 20,0 ml Vijsovog rastvora i nakon homogenizacije smeša ostavi na mračnom mestu da stoji 30 minuta na sobnoj temperaturi. Potom se dodaje 15,0 ml 10,0 % rastvora KJ i 100,0 ml dejonizovane vode i titriše 0,1 M rastvorom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Pri kraju titracije se doda rastvor skroba. Na analogan način se ispita slepa proba sa istim količinama reagensa bez dodatka uzorka. Izračunavanje JB po Vajsu se vrši na osnovu jednačine 3.8:

$$JB = \frac{0.01269(V_0 - V)}{m} \times 100 \quad (3.8)$$

gde je: V_0 – zapremina standardnog volumetrijskog rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju slepe probe, u mililitrima; V – zapremina standardnog volumetrijskog rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utrošenog za titraciju uzorka za ispitivanje, u mililitrima; m – masa uzorka za ispitivanje, u gramima.

Viskoznost NZPE smola, koje predstavljaju 60,0% rastvor u stirenu određena je na 25 °C korišćenjem Fordove čaše (ASTM D1200). Vreme geliranja uzoraka određeno je na osnovu egzoterme umrežavanja prema standardnoj metodi ASTM D 2471-99.

3.6.2 Elementalna analiza

Elementalna analiza je urađena pomoću *VARIO EL III* elementalnog analizatora.

3.6.3 Gasna hromatografija (GC)

Varian 3400 gasni hromatograf sa DB5 kolonom i detektorom jonizujućeg zračenja upotrebljen je za analizu EG/DPG mešavine tokom praćenja kinetike katalitičke depolimerizacije PET-a.

3.6.4 Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC)

Kinetika katalitička depolimerizacije PET-a, kao i konverzija reaktanata u proizvode praćena je ptimenom tečne hromatografije pod visokim pritiskom na *Spectra System P4000* i *UV1000* hromatografu sa *Zorbax SB-C8* kolonom i *Dionex advanced computer interface*-om. Kao mobilna faza korišćena smeša acetonitril/metanol (60/40).

3.6.5 Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR)

^1H i ^{13}C NMR snimljeni su u deuterisanom hloroformu (CDCl_3) na *Varian-Gemini 2000* spektrometru. ^1H NMR spektri snimljeni su na 200 MHz, dok su ^{13}C NMR spektri snimljeni na 50 MHz.

3.6.6 FTIR spektroskopija

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) nanočestica SiO_2 i celuloze, kao i polimernih nanokompozita snimani su u transmisionom modu, između 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću *FTIR BOMEM* spektrometra (*Broun & Hartmann*). Postupak pripreme uzoraka sastojao se u potpunom usitnjavanju i homogenizaciji uzorka sa kalijum–bromidom (KBr) (1–2 mas.% uzorka u odnosu na KBr). KBr pločice sa umešanim uzorkom su pripremljene na laboratorijskoj hidrauličnoj presi.

3.6.7 Raman analiza

Ramanovo rasejanje je detektovano spektrometrom *Jobin-Yvon (Kyoto, Japan) U1000* u beksketering geometriji. Raman spektri nemodifikovanih i modifikovanih čestica NC, kao i nanokompozita su dobijeni pomoću argon (Ar) jonskog lasera na sobnoj temperaturi, na talasnoj dužini od 633 nm i sa snagom 50 mW. Laserski zrak je fokusiran na 5 μm veličinu tačke. Spektri su snimljeni u intervalu 200–3000 cm^{-1} .

3.6.8 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološke karakteristike nanopunila su ispitane pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Mikrografi uzoraka dobijene su na skenirajućem elektronskom

mikroskopu *SEM JEOL JSM 6610LV* sa uređajem za energetska disperzivnu spektroskopiju X-zračenja (*EDS, model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCA Energy 350 Microanalysis*).

3.6.9 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Nanokompozitni materijali su snimljeni konvencionalnim transmisionim elektronskim mikroskopom (*CTEM*), *AEM JEOL 200CX* na 200 kV.

3.6.10 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost modifikovanih i nemodifikovanih čestica nanopunila kao i polimernih nanokompozita ispitivana je na uređaju *Seteram Setsys Evolution-1750 instrument*. Nekoliko miligrama uzorka je zagrevano do 600 °C sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min u inertnoj atmosferi azota (protoka 25 cm³/min). Eksperiment je izvršen u struji azota sa brzinom protoka 100 cm³/min.

3.6.11 Termogravimetrijska analiza kuplovana sa masenom spektrometrijom (TG-MS analiza)

Termogravimetrijska analiza kuplovana sa masenom spektrometrijom (TG-MS) korišćena je za analizu gasova oslobođenih tokom temperaturno programiranog grejanja uzoraka NC na instrumentu *TG/DSC III* proizvođača *Setaram*, koji sadrži kvarcni mikroreaktor koji se zagreva u vertikalnoj peći. Kapilarni kuplovani maseni spektrometar (*MS, Thermostar* proizvođača *Pfeifer*) je korišćen za detekciju gasovitih proizvoda temperaturne defragmentacije. Približno 2 mg svakog ispitivanog uzorka je zagrevano od 25 do 800 °C brzinom zagrevanja 5 °C/min. Eksperimenti su izvođeni u atmosferi heliuma (protok 30 cm³/min). MS je programiran da detektuje specifične m/z vrednosti tokom temperaturno programiranog grejanja.

3.6.12 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Temperature staklastog prelaza (T_g) umreženih NZPE smola kao i nanokompozita baziranih na njima i nanočesticama SiO₂ i NC su određene diferencijalnom skenirajućom

kalorimetrijom (DSC) na instrumentu *SHIMADZU DSC-50 analyzer*. Eksperimenti su izvedeni u atmosferi vazduha u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 180 °C i protoku 10 °C/min. Svi uzorci su najpre zagrejani do 180 °C i ohlađeni do sobne temperature da bi se poništila prethodna termalna istorija. Snimljene su DSC krive drugog ciklusa zagrevanja i sa njih očitane temperature staklastog prelaza.

3.6.13 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Mehaničke karakteristike i temperatura staklastog prelaza (T_g) nanokompozita na bazi NZPE smola određene su primenom dinamičko-mehaničke analize (DMA) na *Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments)*. DMA analiza je izvođena pravoglim uvojnim modom (dimenzije uzpraka: 6/1/0,2) od 25 do 120 °C sa fiksnom amplitudom od 0,1% i frekvencijom 1 Hz. Dobijeni rezultati grafički su prikazani kao zavisnost modula sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije i tangens gubitka, $\tan\delta$ (G''/G'), od temperature. Vrednosti gustine umrežavanja (ν) određene su prema jednačini 3.9:

$$\nu = \frac{G'_{GS}}{RT} \quad (3.9)$$

G'_{GS} je modul sačuvane energije u oblasti gumolikog stanja, R je univerzalna gasna konstanta, T je $T_g + 30$ °C.

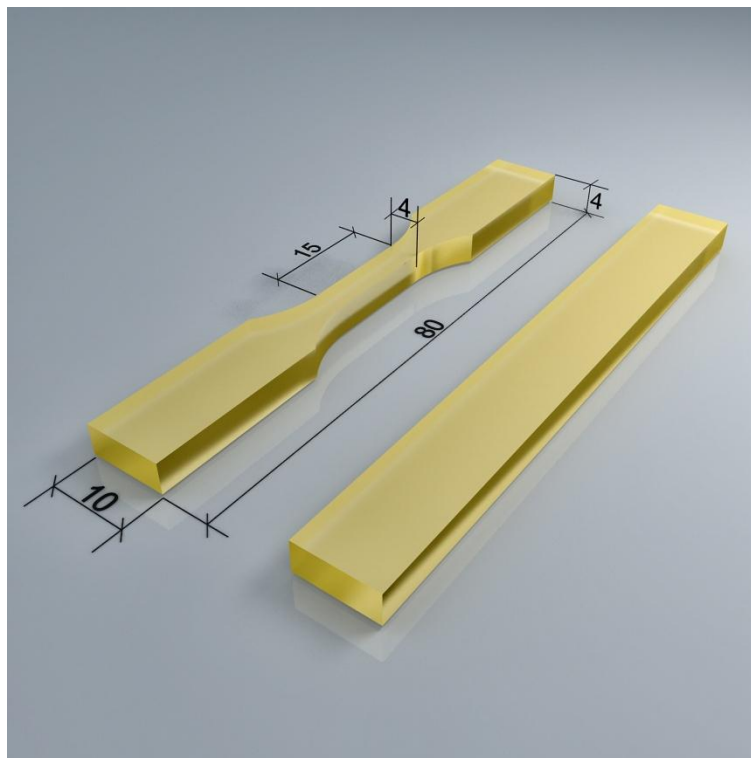
3.6.14 Određivanje teksturalnih karakteristika

Teksturalne karakteristike nanočestica celuloze određivane su primenom BET (Brunauer-Emmett-Teller), BJH (Barrett-Joyner-Halenda) i Gurvich metoda na *ASAP 2020, Micromeritics-USA* instrumentu.

3.6.15 Metode za određivanje zatezne čvrstoće

Određivanje čvrstoće na istezanje prilikom aksijalnog (statičkog) istezanja uzoraka standardnih dimenzija urađeno je prema metodi ASTM D882 na kidalici *AG-X plus Universal testing machine, Shimadzu*. Svi tesovi izvedeni su na 25 °C brzinom istezanja 0,5

mm/min. Na Slici 3.12 prikazane su epruvete uzoraka standardnih dimenzija koje su korišćene za određivanje zatezne čvrstoće i dinamičko-mehaničkih karakteristika.



Slika 3. 12. Standardne epruvete za ispitivanje zateznih i dinamičko-mehaničkih svojstava

4.0 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Karakterizacija proizvoda katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata)

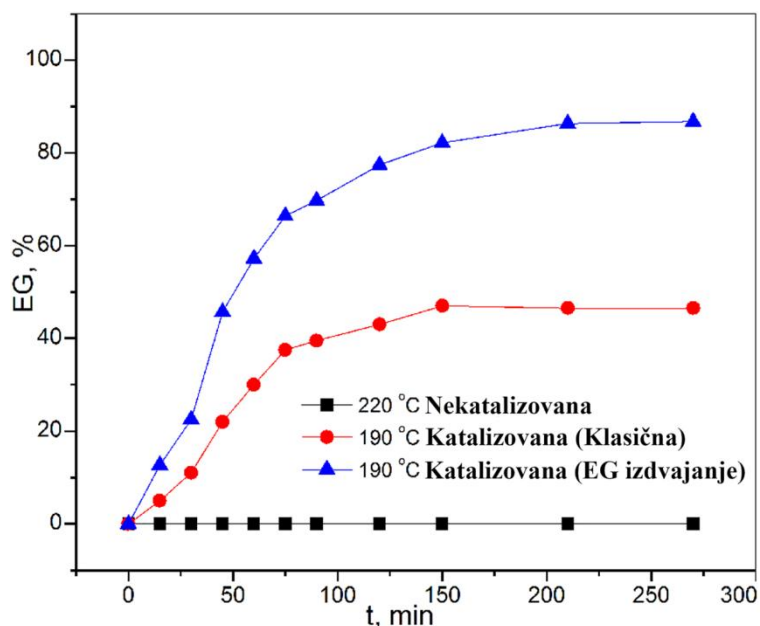
4.1.1 Kinetika katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata)

Postupkom katalitičke depolimerizacije PET-a u višku glikola: EG, dietilen-glikola (DEG), PG, poli(etilen-glikola), 1,6-heksandiola, 1,4-butandiola i drugih, mogu se dobiti različiti oligoestri (proizvodi glikolize) [129]. Güclü i saradnici [130] su proučavali glikolizu otpadnog PET-a sa EG i PG pri molskom odnosu PET/glikol od 1,0:0,5 do 1,0:3,0 u ksilenu kao rastvaraču. Ustanovili su da se glikoliza PET-a odigrava kao višefazni proces u kome se iz disperzije PET/glikol formiraju oligomeri transesterifikacijom u ksilenu na 220 °C. U okviru predstavljene doktorske disertacije izvršena je katalitička depolimerizacija PET-a u višku DPG i PG, u prisustvu TBT katalizatora. Transesterifikacija se odvija fragmentacijom polimernih lanaca PET-a, a potom dolazi do formiranja proizvoda koji sadrže terminalne hidroksilne grupe. Optimalni uslovi katalizovane glikolize otpadnog amornog PET-a definisani su od strane autora Zahedi i saradnika korišćenjem metodologije odgovora površine. Autori su ispitivali uticaj trajanja glikolize, molskog odnosa PET-a i EG i količine katalizatora cink-acetata dihidrata [46,47]. U Tabeli 4.1 prikazane su vrednosti KB i HB, kao i rezultati elementalne analize dobijenih proizvoda glikolize.

Tabela 4. 1. Vrednosti HB i KB i rezultati elementalne analize glikolizata i DPG estra tereftalne kiseline

Glikolizat PET-a	HB _{teor.} mgKOH/g	HB _{eks.} mgKOH/g	KB _{eks.} mgKOH/g	Elementalna analiza			
				%C	%H	%O	
PET/DPG (Metod 3.2.1 a))	418	412	5	Eks.	57,66	7,95	34,39
				Teor.	57,38	7,88	34,74
PET/DPG (Metod 3.2.1 b))	282	274	4	Eks.	61,23	7,65	31,12
				Teor.	50,29	7,59	32,12
PET/DPG (Metod 3.2.1 c))	418	408	6	Eks.	57,48	7,98	34,54
				Teor.	57,38	7,88	34,74
PET/DPG (prečišćen)	282	270	3	Eks.	61,34	7,72	30,94
				Teor.	60,29	7,59	32,12
e-DPG/TK	418	414	3	Eks.	61,34	7,72	30,94
				Teor.	61,29	7,66	31,05
PET/PG (Metod 3.2.1 a))	418	302	5	Eks.	57,85	6,16	35,98
				Teor.	58,20	6,01	35,78
PET/PG (Metod 3.2.1 b))	397	274	4	Eks.	59,04	6,70	34,26
				Teor.	59,57	6,43	34,00

Na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti HB, koje su upoređene sa teorijski proračunatim vrednostima može se zaključiti da proizvod katalitičke depolimerizacije PET-a sa DPG-om predstavlja smešu DPG estara tereftalne kiseline. U smeši su zastupljeni *bis*[1-(2-hidroksi-propoksi)propan-2-il)]tereftalat koji predstavlja proizvod depolimerizacije sa 4-oksa-2,6-heptandiolom i *bis*[2-(1-hidroksiopropan-2-iloksi)propil] tereftalat koji predstavlja proizvod depolimerizacije sa 2-(2-hidroksi-propoksi)-propan-1-olom, kao i drugi proizvodi koji nastaju reakcijom sa drugim izomerima u malom procentu. Izdvajanje EG u slučaju sinteze glikolizata PET/DPG metodom (*Metod 3.2.1 b*) praćeno je primenom GC analize. Zavisnost količine izdvojenog EG, izražene u procentima, od vremena trajanja katalitičke depolimerizacije u slučaju klasične metode i sa azeotropnim izdvajanjem EG, kao i u slučaju nekatalizovane depolimerizacije prikazana je na Slici 4.1.



Slika 4. 1. Količina izdvojenog EG tokom katalitičke depolimerizacije PET-a

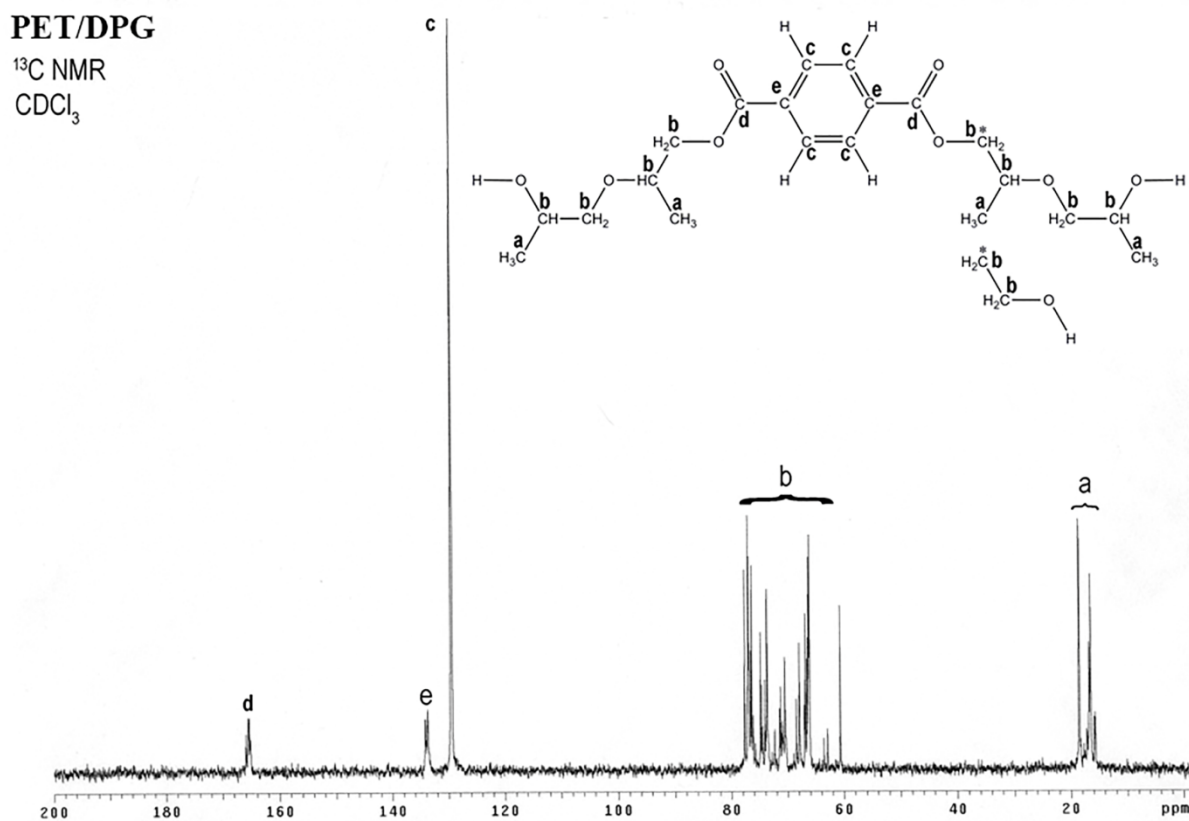
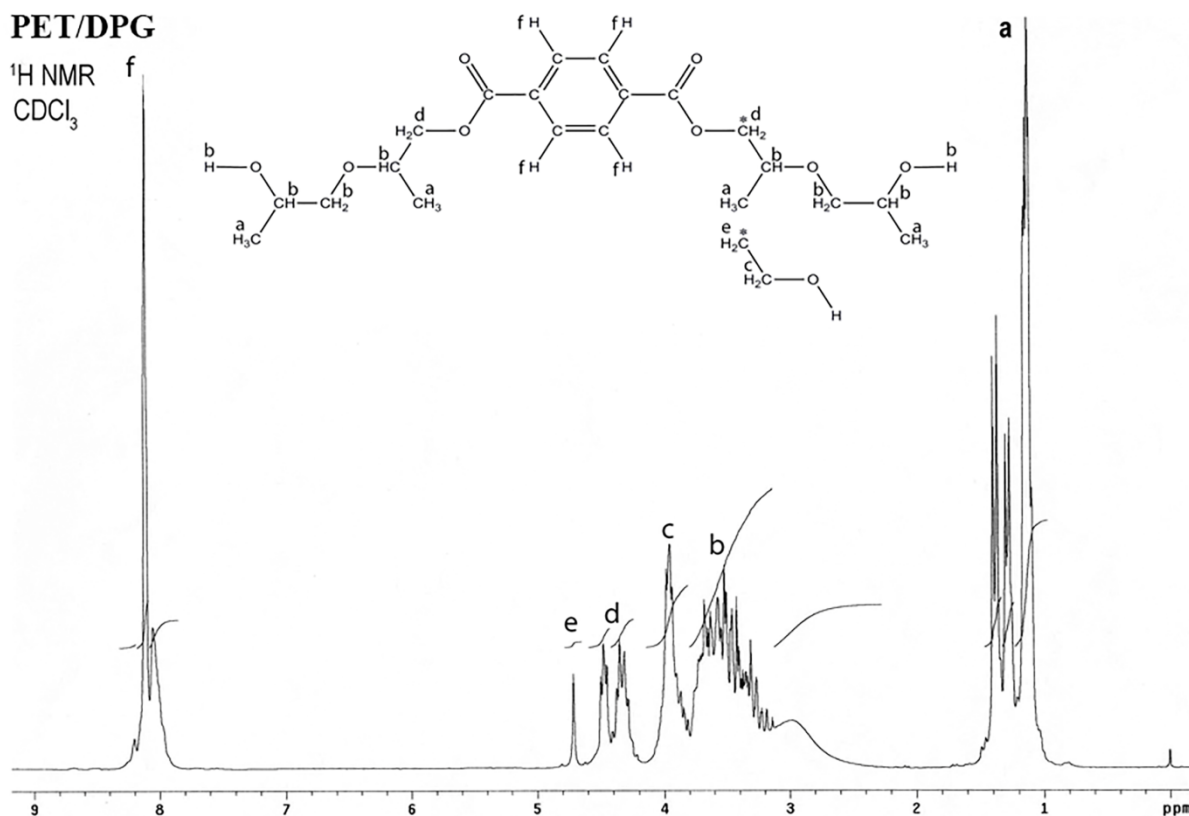
U slučaju katalizovane glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG na 190 °C primetno je naglo izdvajanje EG u prvih 75 minuta od dodatka azeotropnog agensa, nakon čega se brzina izdvajanja smanjuje. Maksimalna količina izdvojenog EG dostiže se nakon 250 minuta i iznosi 82,0 %. Nasuprot katalizovanoj glikolizi sa izdvajanjem EG, primenom klasične metode ostvaruje se manja konverzija. Intenzivno izdvajanje EG tokom klasične glikolize uočava se do 150 minuta nakon čega izdvajanje izostaje. Na kraju glikolize izdvojeno je 41,0 % EG. Evidentno je da je veći broj oligomernih proizvoda u odnosu na monomerne nastao primenom klasične glikolize. U odsustvu katalizatora ne dolazi do

depolimerizacije PET-a na višim temperaturama (220 °C), što je potvrđeno izostankom izdvajanja EG. Pardal i saradnici [131] su proučavali nekatalizovanu reakciju glikolize u višku DPG, EG i DEG. Poređenjem efekata solvatacije ispitivanih glikola objasnili su da u slučaju nekatalizovane glikolize DPG ima najmanju hemijsku reaktivnost uprkos dobrom rastvaranju poliestra u njemu. Razlog niske hemijske reaktivnosti DPG ogleda se u sternim smetnjama izazvanim prisustvom metil grupa koje utiču na manju stabilnost aktiviranog kompleksa tj. veću vrednost E_a . Sa druge strane, metil grupe stereo smetnjama smanjuju nukleofilnost hidroksilne grupe, koja predstavlja reaktivni centar, čime usporavaju reakciju glikolize.

Poređenjem rezultata elementalne analize i vrednosti KB glikolizata PET/PG uočava se veći sadržaj kiseonika i veća vrednost KB (Tabela 4.1.) u slučaju glikolizata dobijenog *Metodom 3.2.1 a)* što ukazuje da je proizvod glikolize smeša slobodnih glikola i estara tereftalne kiseline: *bis(2-hidroksilpropil)tereftalata* i *(2-hidroksietil)(2-hidroksipropil)tereftalata* (glavni proizvod $\approx 55\text{--}60\%$). U slučaju sinteze PET/PG metodom koja uključuje azeotropsko izdvajanje EG (*Metod 3.2.1 b)*) proizvod glikolize se sastoji iz većeg udela *bis(2-hidroksilpropil)tereftalata* i manjeg udela ($>5\%$) *(2-hidroksietil)(2-hidroksipropil)tereftalata*. Ovi rezultati su potvrđeni primenom HPLC analize proizvoda glikolize. Karakterisanje proizvoda glikolize je ključno za razumevanje i objašnjavanje veze između strukture i reaktivnosti sintetisanih NZPE smola i kompozitnih materijala.

4.1.2 NMR i FTIR strukturna analiza proizvoda katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata)

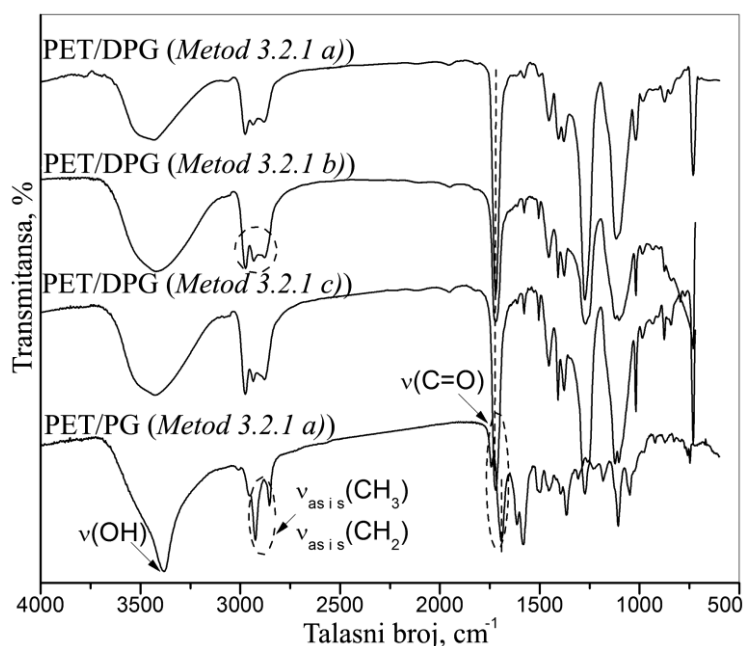
NMR analiza glikolizata dobijenih katalitičkom depolimerizacijom PET-a u višku DPG potvrdila je prisustvo svih mogućih struktura u smeši proizvoda. Rezultati ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize glikolizata PET/DPG (*Metod 3.2.1 a)*) sa jasno označenim pikovima prikazani su na Slici 4.2.



Slika 4. 2. ¹H i ¹³C NMR spektri glikolizata PET/DPG dobijenog u uslovima klasične glikolize

Položaj odgovarajućih pikova u ^1H i ^{13}C NMR spektrima PET/DPG glikolizata (Metod 3.2.1 a): ^1H NMR (CDCl_3): 1,02–1,45 (*m*, 12H, $4\times\text{CH}_3$), 3,17–3,88 (*m*, 10H, $4\times\text{CH}_2$ i $2\times\text{CH}$), 4,10–4,48 (*m*, 4H, $2\times\text{COOCH}_2$), 8,08 (*s*, 4H, H_{Ar}); ^{13}C NMR (CDCl_3): 16,2 i 19,6 ($4\times\text{CH}_3$), 66,2–78,4 ($4\times\text{CH}_2$ i $4\times\text{CH}$), 129,6 ($4\times\text{C}_{\text{Ar}}$), 133,8 ($2\times\text{Ar}(\underline{\text{C}})\text{-COO}$), 164,9 ($2\times\text{COO}$). Rezultati ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize DPG estra tereftalne kiseline pokazali su karakteristične pikove: ^1H NMR (CDCl_3): 1,10–1,40 (*m*, 12H, $4\times\text{CH}_3$), 3,21–3,88 (*m*, 10H, $4\times\text{CH}_2$ i $2\times\text{CH}$), 4,12–4,46 (*m*, 4H, $2\times\text{COOCH}_2$), 8,09 (*s*, 4H, H_{Ar}); ^{13}C NMR (CDCl_3): 16,4 i 19,6 ($4\times\text{CH}_3$), 66,6–77,8 ($4\times\text{CH}_2$ i $4\times\text{CH}$), 129,8 ($4\times\text{C}_{\text{Ar}}$), 133,8 ($2\times\text{Ar}(\underline{\text{C}})\text{-COO}$), 164,7 ($2\times\text{COO}$). Usled velike sličnosti ^1H i ^{13}C NMR spektara glikolizata PET/DPG dobijenih sa azeotropnim izdvajanjem EG i pod povišenim pritiskom, njihovi spektri nisu prikazani.

Informacije o hemijskim vezama i molekularnoj strukturi materijala, kao i praćenje promena vibracionih energetske nivoa može se izvršiti primenom FTIR spektroskopije. FTIR spektroskopska analiza je nedestruktivna metoda na osnovu čijih se rezultata može diskutovati hemijski sastav, mikroskopska struktura materijala i u određenom obimu intenzitet interakcija između molekula polimernih lanaca [132]. U cilju ostvarivanja uvida u strukturu proizvodi katalitičke depolimerizacije PET-a okarakterisani su snimanjem FTIR spektara. Na Slici 4.3 prikazani su FTIR spektri glikolizata PET/DPG i PET/PG dobijenih u uslovima klasične i FTIR spektri glikolizata PET/DPG dobijenih glikolizom sa azeotropnim izdvajanjem EG i pod povišenim pritiskom.



Slika 4. 3. FTIR spektri glikolizata PET/DPG i PET/PG

FTIR analiza proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a u višku DPG i PG potvrdila je da su primenjenim postupkom glikolize dobijeni dihidroksilni derivati. Karakteristična široka apsorpciona traka koja potiče od valencionih vibracija istezanja OH grupe ($\nu(OH)$) uočava se u opsegu $3382 - 3380 \text{ cm}^{-1}$. Maksimum apsorpcione vibracije OH grupe PET/DPG glikolizata uočava se na 3431 cm^{-1} , dok se u slučaju PET/PG uočava na 3382 cm^{-1} (Slika 4.3). Pomeranje maksimuma apsorpcione vibracije OH grupe ka nižoj frekvenciji je posledica građenja vodoničnih veza i slabljenja kovalnetnih veza u akceptoru (proton-akceptorsko mesto) i donoru (proton-donorsko mesto) [133]. Pored ove trake uočava se i traka nešto slabijeg intenziteta sa apsorpcionim maksimumom u oblasti $1074 - 1158 \text{ cm}^{-1}$ koja potiče od C-O valencionih vibracija. Na FTIR spektrima svih sintetisanih glikolizata uočava se najintenzivnija traka na $\approx 1721 \text{ cm}^{-1}$ koja potiče od valencionih vibracija istezanja karbonilne grupe ($\nu(C=O)$). Na položaj apsorpcionog maksimuma vibracije istezanja karbonilne grupe utiču supstituenti i međumolekulske interakcije proton-donorskih i proton-akceptorskih grupa. Trake koje se uočavaju u opsegu $3090 - 2953$, $2923 - 2927$ i $2855 - 2885 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama metil grupe ($\nu_{as}(CH_3)$ i $\nu_s(CH_3)$), koje su preklapljene sa vibracijama metilenske grupe ($\nu(CH_2)$). U oblasti $1452 - 1495$ i $1364 - 1373 \text{ cm}^{-1}$ uočavaju se asimetrične i simetrične C-H deformacione vibracije metil i metilenske grupe. Intenzivna traka koja se javlja u oblasti $1269 - 1273 \text{ cm}^{-1}$ potiče od valencione vibracije C-O estarske grupe ($\nu(C-O)$) tereftalne kiseline. Od dve moguće estarske vibracije (asimetrične ν_{as} i simetrične ν_s) od veće je važnosti asimetrična vibracija koja je intenzivnija i javlja se na višoj frekvenciji. Apsorpcioni maksimum C=C valencione (skeletne) vibracije uočava se u oblasti $1628 - 1452 \text{ cm}^{-1}$. Traka na 1577 cm^{-1} je slabog intenziteta. Na FTIR spektrima uočavaju se trake sa apsorpcionim maksimumom na 1628 , 1578 , 1506 i 1452 cm^{-1} koje potiču od C=C skeletnih vibracija. Deformacione C-H vibracije van ravni aromatičnih jedinjenja daju intenzivne trake u oblasti $778 - 701 \text{ cm}^{-1}$, a položaj i intenzitet ovih traka zavisi od broja i rasporeda supstituenata (broja susednih vodonikovih atoma) zbog čega su one veoma značajne za karakterizaciju strukture analiziranih jedinjenja.

4.2 Karakterizacija nezasićenih poliestarskih smola

4.2.1 Određivanje srednje brojne vrednosti molarne mase, viskoznosti i vrednosti kiselinskog, hidroksilnog i jodnog broja

Zbog dobre kompatibilnosti sa stirenom, PG se najčešće upotrebljava u procesu sinteze NZPE smola. Sa druge strane, etarske grupe zastupljene u strukturi DPG uslovljavaju bolja svojstva NZPE smole prilikom sušenja. NZPE smole na bazi DPG odlikuju se većom fleksibilnošću i hidrolitičkom stabilnošću. Fizičko-hemijski parametri: srednja brojna vrednost molarne mase (M_n), KB, HB, JB i viskoznost, koji se koriste za objašnjavanje veze između strukture i svojstava sintetisanih NZPE smola prikazani su u Tabeli 4.2.

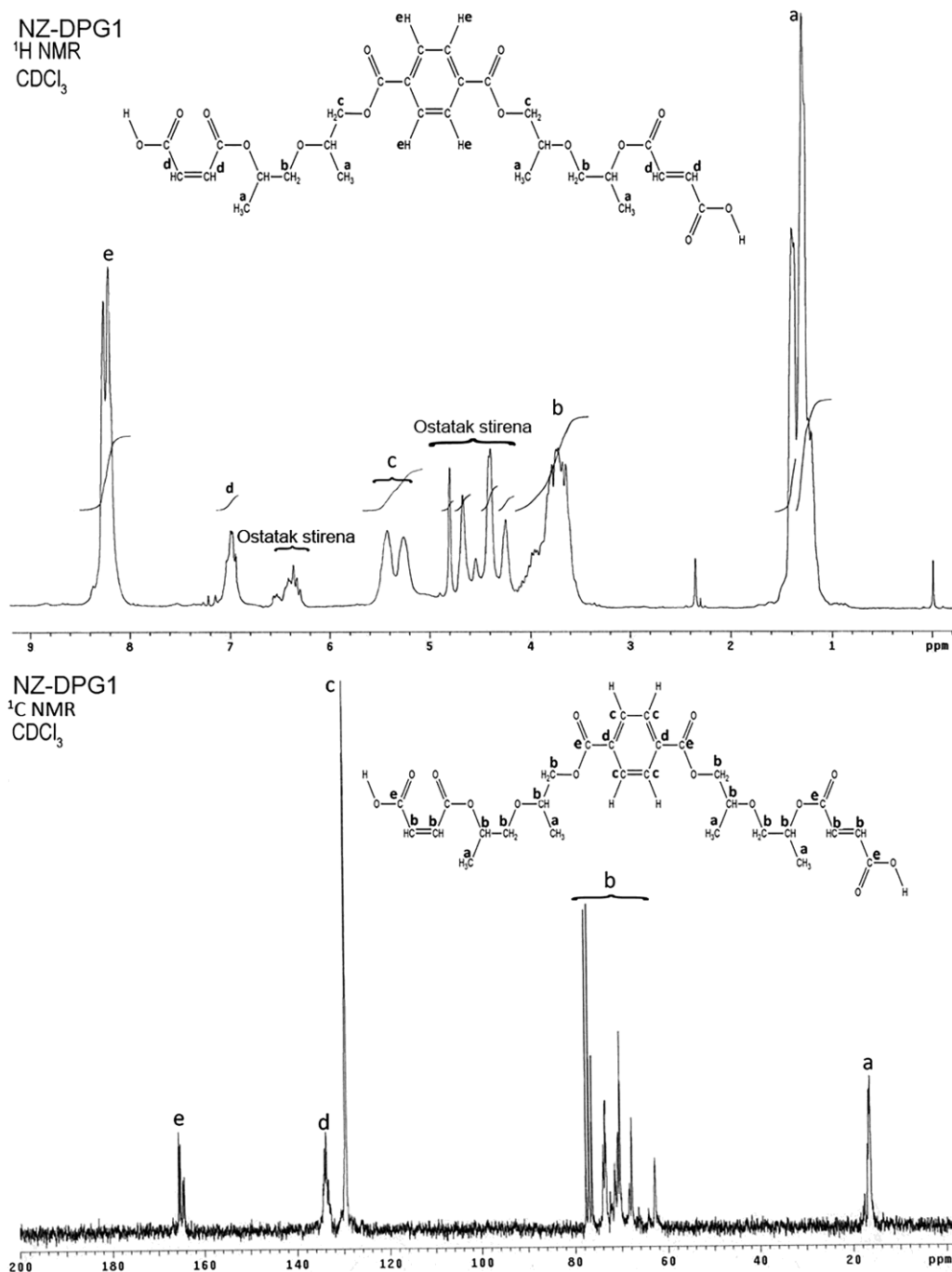
Tabela 4. 2. Srednja brojna vrednost molarne mase (M_n), KB, HB, JB i viskoznost

NZPE smola	$KB_{eks.}$ mgKOH/g	$HB_{eks.}$ mgKOH/g	M_n g/mol	JB	Viskoznost, s
NZ-DPG1	12,4	30,9	2591	42	85
NZ-DPG2	11,2	29,6	2750	48	88
NZ-DPG3	13,4	28,4	2684	47	89
NZ-DPG4	9,4	25,6	3206	49	92
NZ-DPG5	8,9	24,4	3369	52	93
NZ-PG1	13,0	29,6	2634	47	105
NZ-PG2	13,4	30,7	2544	51	90

Rezultati strukturne analize proizvoda katalitičke depolimerizacije potvrdili su da dobijeni proizvodi predstavljaju smešu DPG, odnosno PG estra tereftalne kiseline. Na osnovu prikazanih vrednosti fizičko-hemijskih parametara uočava se da sve sintetisane NZPE smole imaju bliske vrednosti KB, HB, JB, M_n i viskoznosti što ukazuje da ne postoji značajan uticaj izabranog postupka katalitičke depolimerizacije PET-a na ove parametre, a samim tim i na svojstva dobijenih smola. Neznatno manje vrednosti KB i HB broja uz ostvaren porast molske mase i viskoznosti postiže se prečišćavanjem glikolizata (NZ-DPG4 i NZ-DPG5). Usled kompleksnosti postupka katalitičke depolimerizacije PET-a u višku DPG pod povišenim pritiskom i postupka sa prečišćavanjem proizvoda, a bez značajnog uticaja na fizičko-hemijska svojstva sintetisanih NZPE smola, za dalje ispitivanje kompozita razmatrane su samo smole dobijene postupcima klasične glikolize i glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG.

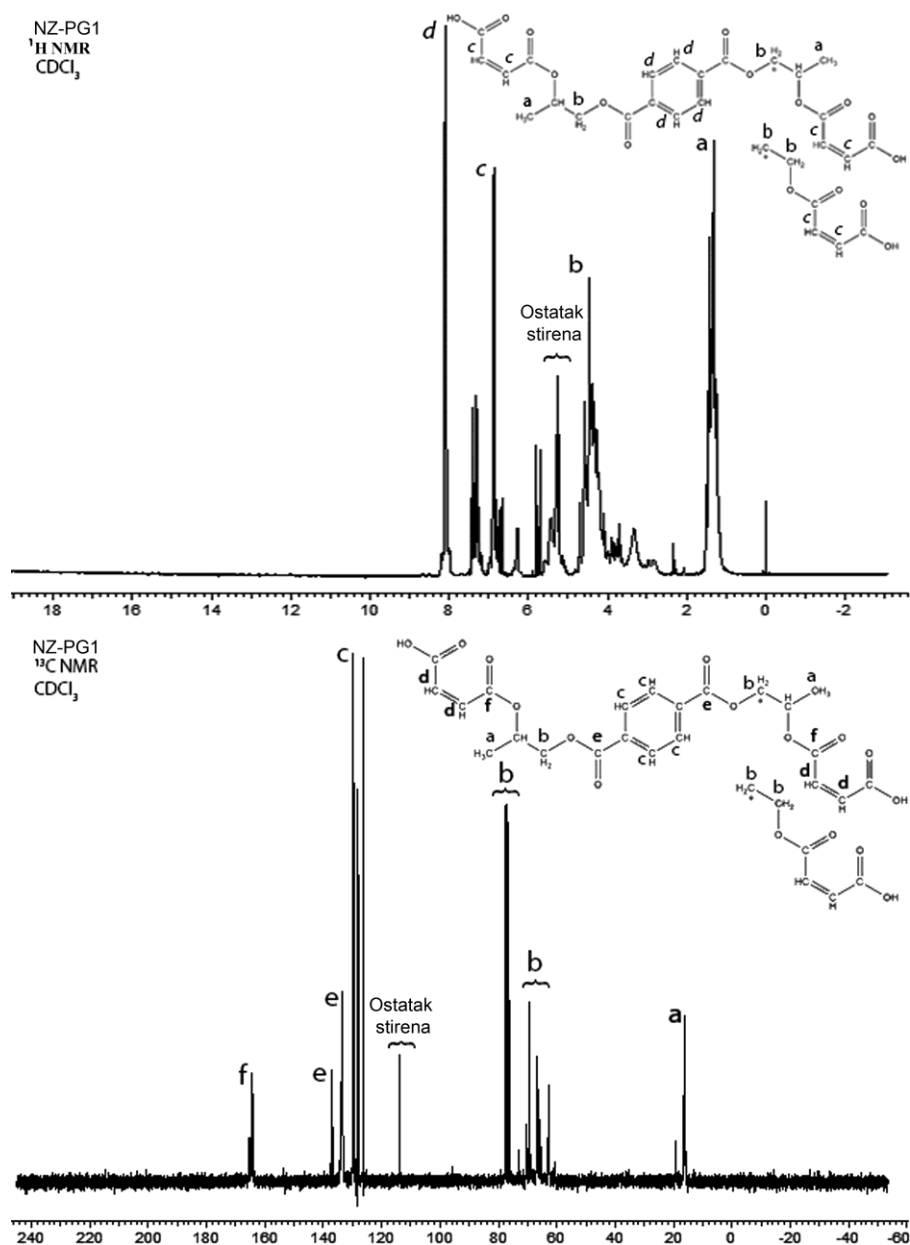
3.2.2 NMR i FTIR strukturna analiza NZPE smola

Rezultati ^1H i ^{13}C NMR i FTIR analiza neosporno potvrđuju uspešnost sinteze NZPE smola baziranih na glikolizatima PET/DPG i PET/PG i ukazuju da u strukturi polimernog poliestarskog lanca prevladuje fumarni oblik sa *trans* geometrijom nezasićenih veza koje su preduslov za postizanje visoke reaktivnosti tokom umrežavanja polimera. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZ-DPG1 smole prikazani su na Slici 4.4.



Slika 4. 4. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZ-DPG1 smole

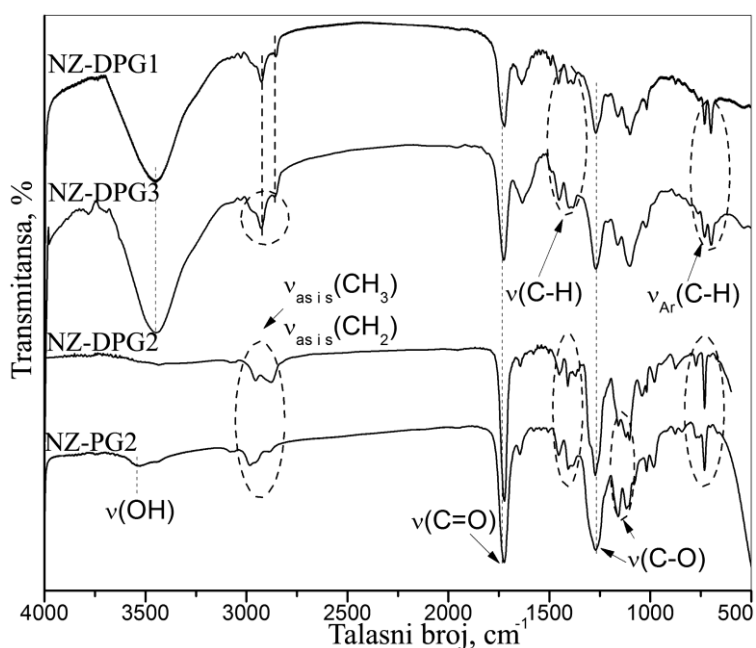
Položaj odgovarajućih pikova u ^1H i ^{13}C NMR spektrima NZ-DPG1: ^1H NMR (CDCl_3): 0,96–1,58 (m, 12H, $4\times\text{CH}_3$), 3,98–4,67 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$), 5,18–5,46 (m, 4H, $2\times\text{COOCH}_2$), 6,95 (s, 4H, fumarni ostatak), 8,08 (s, 4H, H_{Ar}). ^{13}C NMR (CDCl_3): 16,2 i 19,5 ($4\times\text{CH}_3$), 62,7, 65,7–66,7, 69,2–70,3, 76,4–77,6 (CH_2 ugljenikovi atomi DPG ostataka), 127,7–128,4 ($4\times\text{C}_{\text{Ar}}$), 133,7 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 133,8 ($2\times\text{Ar}(\text{C})-\text{COO}$), 164,1 i 164,4 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 164,9 i 165,3 ($2\times\text{ArCOO}$). Usled velike sličnosti ^1H i ^{13}C NMR spektara NZ-DPG2 – 5 smola, njihovi spektri nisu prikazani. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZ-PG1 smole prikazani su na Slici 4.5.



Slika 4. 5. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZ-PG1 smole

Položaj odgovarajućih pikova u ^1H i ^{13}C NMR spektrima NZ-PG1: ^1H NMR (CDCl_3): 1,23–1,51 (*m*, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 4,20–4,58 (*m*, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,25–4,70 (*m*, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 5,21–5,79 (*m*, 2H, $\text{ArCH}=\text{CH}_2$, ostatak stirena), 6,65–6,79 (*m*, 1H, $\text{ArCH}=\text{CH}_2$, ostatak stirena), 6,86–6,96 (*m*, 2H, fumarni ostatak), 7,43 (*s*, 4H, H_{Ar} , ostatak stirena), 8,05 (*s*, 4H, H_{Ar} -ostatak tereftalnog jezgra); ^{13}C NMR (CDCl_3): 16,22 i 19,08 ($2\times\text{CH}_3$), 62,7, 66,70–69,21, 70,19–70,30, 76,40–77,63 (CH_2 ugljenikovi atomi PG ostataka), 113,70 ($4\times\text{C}_{\text{Ar}}$ ostatak stirena), 126,12–128,43 ($4\times\text{C}_{\text{Ar}}$), 134,00 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 133,57 ($2\times\text{Ar}(\text{C})-\text{COO}$), 164,08 i 164,39 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 164,99 i 165,28 ($2\times\text{ArCOO}$).

Na osnovu rezultata ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize sintetisanih NZPE smola može se zaključiti da metod depolimerizacije PET-a nema uticaj na reakciju polikondenzacije sa AMK jer se proizvod depolimerizacije sastoji od smeše estara tereftalne kiseline i male količine zaostalih glikola. Sa tehno-ekonomskog aspekta proizvodnje NZPE smola izvodi se zaključak da je katalitička depolimerizacija PET-a klasičnom metodom prihvatljivija zbog jednostavnosti postupka kada fizičko-mehanička svojstva nisu od ključnog značaja. Na Slici 4.6 prikazani su FTIR spektri NZPE smola sintetisanih iz proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a u višku DPG i PG postupkom klasične glikolize, glikolize sa azeotropnim izdvajanjem EG i pod povišenim pritiskom.



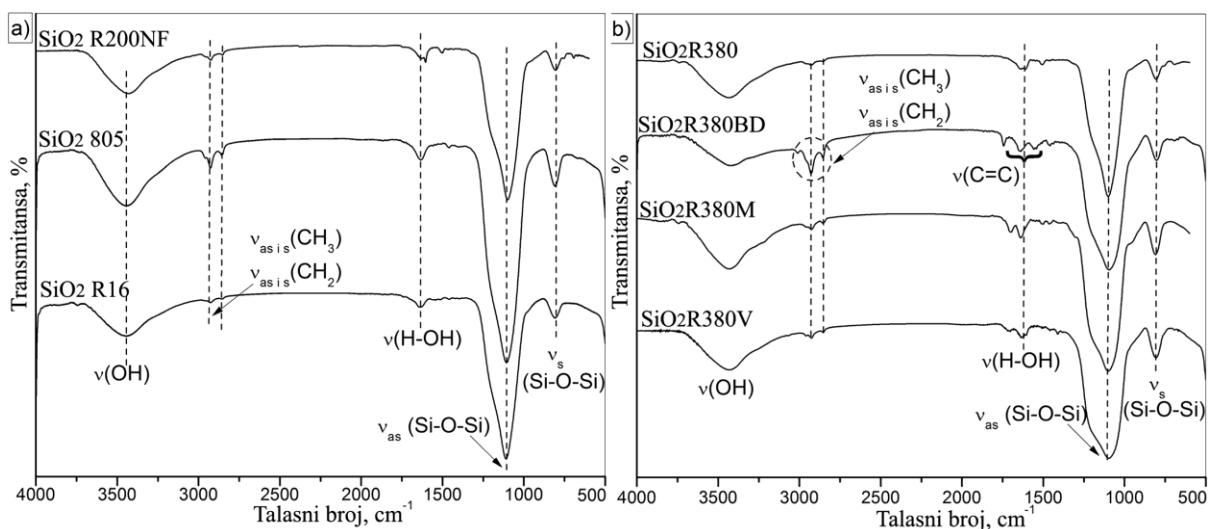
Slika 4. 6. FTIR spektri NZPE smola

Na spektrima NZ-DPG 1 i 3 smola koje su dobijene polikondenzacijom glikolizata DPG1 i 3 (*Metod 3.2.1a*) i *3.2.1c*) jasno se vidi široka traka na $\approx 3400\text{cm}^{-1}$ koja odgovara vibracijama istezanja OH grupa iz zaostalih reaktanata, dok je ova traka znatno manjeg intenziteta na spektrima NZ-DPG2 i NZ-PG2 smola koje su sintetisane iz glikolizata dobijenih postupkom koji uključuje izdvajanje EG. Trake koje odgovaraju vibracijama istezanja C=O grupe imaju pomeren maksimum apsorpcione vibracije ka višoj frekvenciji (1726 cm^{-1}) kod sintetisanih NZPE smola u odnosu na glikolizate. Vibracije istezanja C=C grupe uočavaju se na oko 1640 cm^{-1} , dok trake na oko 2926 i 2854 cm^{-1} potiču od vibracija istezanja alifatskih C-H veza iz metil i metilenske grupe. U oblasti $778 - 701\text{ cm}^{-1}$ uočavaju se deformacione C-H vibracije van ravni aromatičnih jedinjenja.

4.3 Karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida

4.3.1 FTIR strukturna analiza funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida

Površinska modifikacija nanočestica SiO_2 izvršena je jednostepenim postupkom koji uključuje direktno hemijsko vezivanje organo-silana ili dvostepenim postupkom u kome se za amino funkcionalizovane čestice vezuje BD izolovan iz lanenog ulja. Uspešnost modifikacije potvrđena je FTIR spektroskopijom. FTIR spektri nanočestica SiO_2 prikazani su na Slici 4.7.

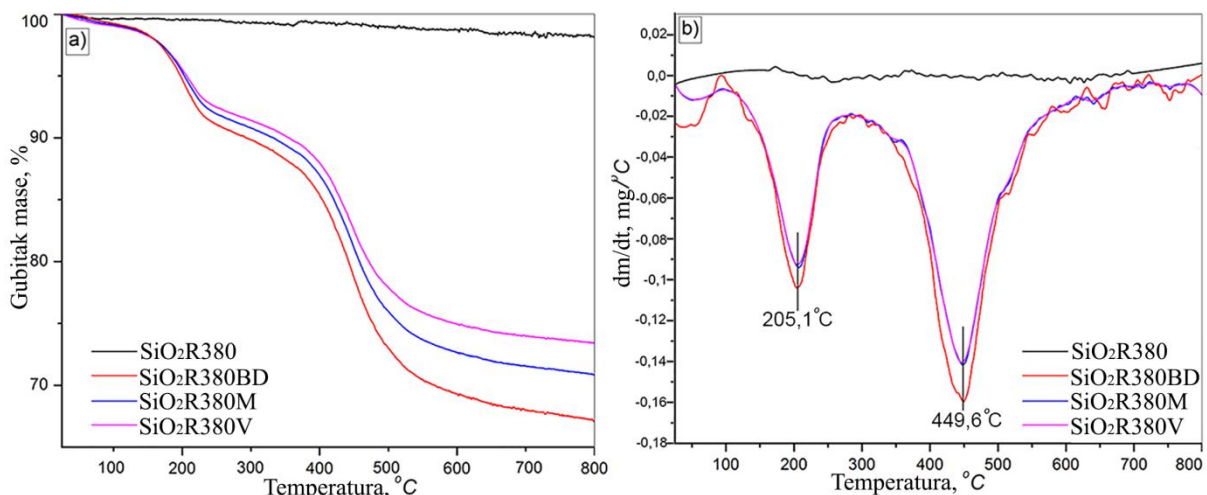


Slika 4. 7. FTIR spektri nanočestica silicijum-dioksida površinski modifikovanih organo-silanima

Apsorpcioni maksimum OH grupe modifikovanih čestica SiO₂: SiO₂R200NF, SiO₂R816 i SiO₂R805 uočava se na $\approx 3450\text{ cm}^{-1}$, dok se kod SiO₂R380, SiO₂R380BD i SiO₂R380M javlja na $\approx 3430\text{ cm}^{-1}$. Intenzivna široka traka sa apsorpcionim maksimumom na 1099 cm^{-1} potiče od asimetričnih vibracija istežanja $\nu_{as}(Si-O-Si)$, dok traka na 810 cm^{-1} potiče od simetričnih vibracija istežanja $\nu_s(Si-O-Si)$ [134].

4.3.2 Termička svojstva funkcionalizovanih nanočestica silicijum-dioksida

Termička stabilnost nanočestica SiO₂ i celuloze određena je na osnovu termogravimetrijske analize. Termogravimetrijske krive (TG) i diferencijalne termogravimetrijske krive (DTG) nemođifikovanih i modifikovanih nanočestica SiO₂ i celuloze prikazane su na Slici 4.8. Uočava se da je nemođifikovana silika Aerosil® R380 (SiO₂R380) stabilna na temperaturama ispod 800 °C sa izuzetno malim gubitkom mase ($\approx 1,7\%$), dok modifikovane čestice SiO₂ pokazuju znatno veći gubitak mase. Određivanje termičkih svojstava modifikovanih nanočestica primenom TGA analize daje informacije korisne za njihovu primenu u NZPE kompozitima. Molekuli organo-silana koji su hemijski vezani za površinu modifikovanih čestica SiO₂ su termički nestabilni i pokazuju gubitak mase koji predstavlja kvantitativnu vrednost površinske modifikacije čestice SiO₂.



Slika 4. 8. TG a) i DTG b) krive nemođifikovanih i modifikovanih nanočestica SiO₂

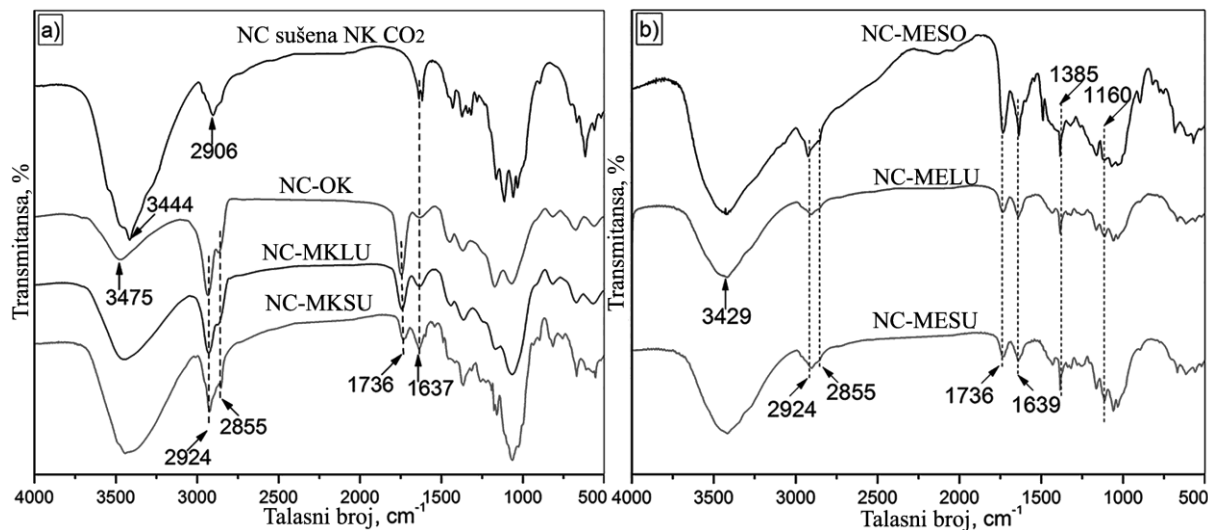
TG krive modifikovanih nanočestica SiO₂ pokazuju da se njihova termička degradacija odvija u dve faze. Gubitak mase svih modifikovanih uzoraka u opsegu od inicijalne temperature do 150 °C potiče od oslobađanja molekula vode ili zaostalog rastvarača

apsorbovanih u strukturi nanočestica SiO₂ [63,134]. Gubitak mase koji se dešava između 150 i 230 °C posledica je termalne transformacije organskih funkcionalnih grupa na česticama SiO₂ koje potiču od organo-silana [135], [136]. Značajno smanjenje mase SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V čestica koje se javlja između 390 i 500 °C potiče od termalne degradacije ili kondenzacije površinskih funkcionalnih grupa. Profil TG krivih je istovetan za sve uzorke u temperaturnom opsegu od 200 do 500 °C što ukazuje na malu zavisnost gubitka mase od structure prisutnih molekula i njihovih degradacionih procesa, dok je u opsegu od 500 do 800 °C ta zavisnost evidentna. Shodno obliku TG krivih, na diferencijalnim termogravimetrijskim krivama istih uzoraka uočavaju se dva izražena pika, sa centrom na 205,1°C i 449,6 °C. Pik na nižoj temperaturi potiče od parcijalne degradacije lanaca organo-silana, dok se pik na 449,6 °C javlja usled potpune degradacije. Razlike u gubitku mase modifikovanih nanočestica potiču od razlika u strukturi, stabilnosti i reaktivnosti organo-silana na njihovoj površini. Najveći gubitak mase, koji je posledica razgradnje termolabilnih dugih alifatskih lanaca MEMK iz lanenog ulja (BD), uočava se kod SiO₂R380BD (32,9%). Degradacija koja predstavlja posledicu reaktivnosti nezasićenih alifatskih lanaca uslovljena je lakoćom odvajanja vodonika iz dienoatne strukture, što dovodi do nastanka alil radikala koji učestvuju u prenosu reaktivnosti i formiranju kondenzovanih struktura. S druge strane, SiO₂R380M ima veći gubitak mase od 29,9% u odnosu na uzorak SiO₂R380V, 26,6%, zbog očigledne razlike u strukturi fragmenta na površini SiO₂.

4.4 Karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica celuloze

4.4.1 FTIR strukturalna analiza funkcionalizovanih nanočestica celuloze

Na Slici 4.9 prikazani su FTIR spektri modifikovanih nanočestica celuloze.



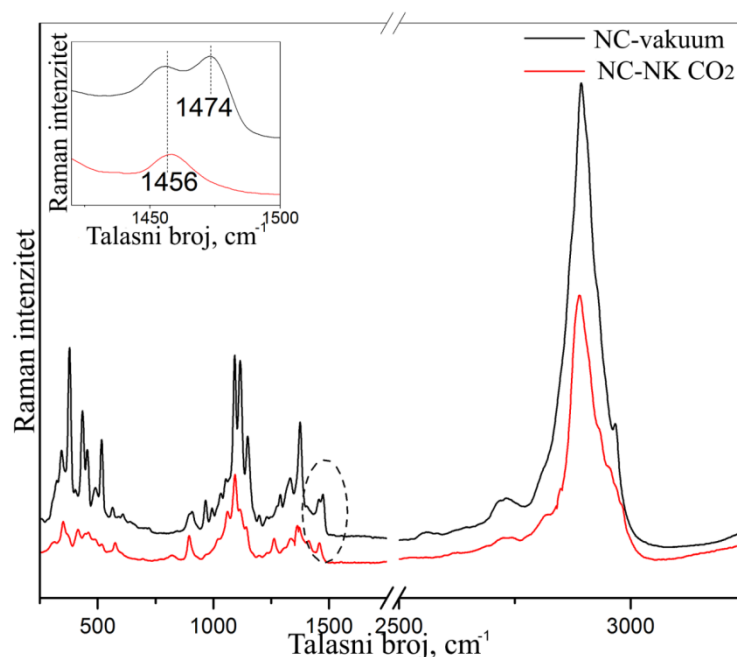
Slika 4. 9. FTIR spektri nanočestica a) nemodifikovane celuloze i celuloze modifikovane MK i b) celuloze modifikovane MEMK

Na FTIR spektrima nemodifikovanih i modifikovanih čestica NC uočava se široka apsorpciona traka na oko $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od $\nu(\text{OH})$ vibracija istežanja. Smanjenje intenziteta ove trake uočava se kod modifikovanih čestica NC. Apsorpcioni pik na 1736 cm^{-1} koji potiče od valencionih vibracija istežanja $\nu(\text{C}=\text{O})$ potvrđuje uspešnost modifikacije NC oleinskom kiselinom i MK izolovanim iz lanenog i suncokretovog ulja, kao i MEMK. Trake koje se uočavaju u opsegu $2855\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju C-H vibracijama istežanja celuloznog skeleta i lanaca MK [137]. Apsorpcioni pik na 1637 cm^{-1} potiče od simetričnih deformacionih vibracija nemodifikovane NC i molekula vode apsorbovanih na površini NC. Intenzitet ove trake opada sa uvođenjem nepolarnih grupa usled povećanja hidrofobnosti [138] koja je posledica supstitucije hidroksilnih grupa prisutnih na površini NC acil grupama tokom hemijske modifikacije MK. Trake na 750 cm^{-1} i 1000 cm^{-1} , kao i 1385 cm^{-1} i 1160 cm^{-1} , pokazuju prisustvo sulfonskih grupa prisutnih na površini NC, a koje su posledica izolovanja NC kiselim hidrolizom u H_2SO_4 [139]. Trake uočljive u ovim oblastima se preklapaju sa $\delta(\text{C-H})$ i $\gamma(\text{C-H})$ vibracijama olefina ($\text{C}=\text{C}$) iz ostataka MK i AMK. Apsorpcioni pik na 1639 cm^{-1} , koji je preklopljen sa apsorpcionim maksimumom simetrične deformacione vibracije nemodifikovane NC, potiče od $\delta(\text{NH}_2)$ vibracija istežanja EDA ostatka. Uvođenjem lanaca MK esterifikacijom slobodnih površinskih OH grupa uočava se

očigledna promena u strukturi NC koja se ogleda u promeni FTIR spektara nemođifikovane i modifikovane NC.

4.4.2 Raman strukturna analiza funkcionalizovanih nanočestica celuloze

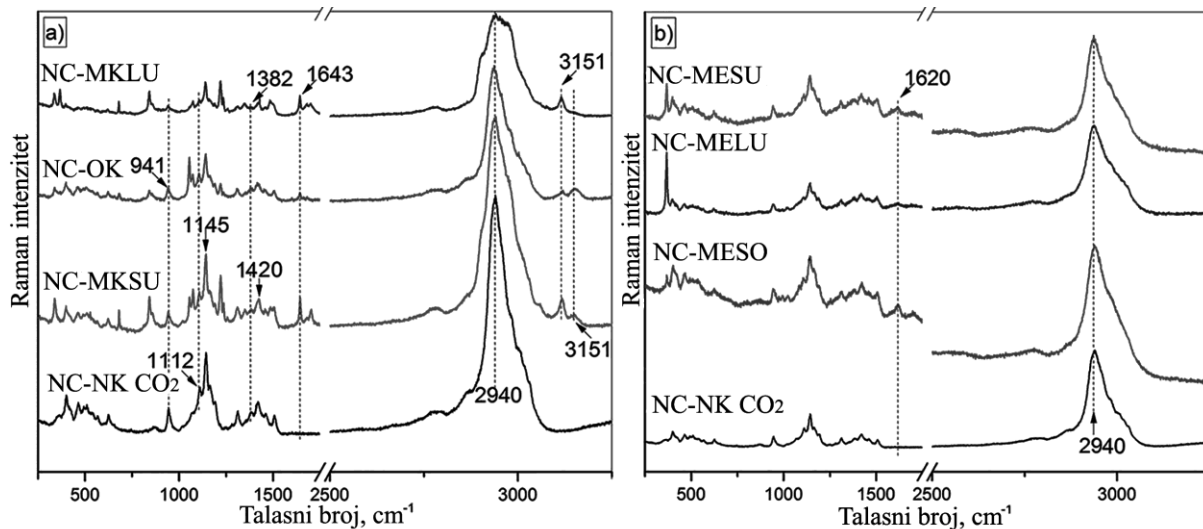
U cilju ispitivanja uticaja primenjenih metoda sušenja (vakuum sušenje i sušenje primenom NK CO₂) i površinske modifikacije na stepen kristaliničnosti izolovane NC, primenjena je Raman spektroskopska analiza. Raman spektri nemođifikovane NC vakuum sušene i tretirane NK CO₂ i NC modifikovane MK i MEMK izolovanih iz LU, SU SOJA ulja, zabeleženi u opsegu od 3400 – 400 cm⁻¹, prikazani su na Slikama 4.10 i 4.11.



Slika 4. 10. Raman spektri nemođifikovane NC vakuum sušene i tretirane NK CO₂

Primenom Raman spektroskopske analize moguće je dobiti informacije o razlikama u vibracionom ponašanju strukturnog skeleta kristalne i amorfne NC [140]. Raman signali koji opisuju razliku između kristalne i amorfne NC detektuju se u oblasti 1450 – 1475 cm⁻¹. U Raman spektru NC sušene pod sniženim pritiskom uočavaju se dva pika na 1456 cm⁻¹ i 1474 cm⁻¹ koje potiču od vibracija savijanja metilenkih grupa iz bočne CH₂OH grupe prisutne na skeletu NC. Primenom post tretmana NK CO₂ dolazi do promene u kristaliničnosti NC, odnosno do transformacije kristalnog u amorfni oblik, što je potvrđeno analizom Raman spektara. Pikovi karakteristični za kristalnu formu NC se nakon tretmana NK CO₂ spajaju u jedan široki pik na 1456 cm⁻¹ (Slika 4.10). Upoređujući intenzitet Raman signala na 1474 cm⁻¹

¹ koji je karakterističan za kristalni oblik NC sa intenzitetom Raman signala NC tretirane NK CO₂ može se zaključiti da intenzitet opada u slučaju post-tretmana NK CO₂. Ista činjenica je primećena u slučaju hemijski modificovane NC sa MK i MEMK izovolanih iz LU, SU SOJA (Slika 4.11 a) i b)).



Slika 4. 11. Raman spektri NC modificovane MK i MEMK izovolanih iz LU, SU SOJA ulja

Raman spektri NC se mogu podeliti na dva regiona: region ispod 1750 cm^{-1} i region iznad 2700 cm^{-1} . Konformacija skeleta NC može se proučavati u regionu ispod 1750 cm^{-1} (naročito ispod 700 cm^{-1}) [140], dok se vibracije vodoničnih veza OH grupe mogu uočiti na oko 3000 cm^{-1} . U Raman spektrima svih uzoraka NC uočava se signal slabog intenziteta u opsegu $941 - 1112\text{ cm}^{-1}$ koji potiče od vibracija savijanja H-C-C i H-C-O na C6 atomu [141]. Jake trake koje se uočavaju na 1145 cm^{-1} i 1420 cm^{-1} potiču od vibracija istezanja C-C, C-O i C-O-C anhidro glukopiranozne jedinice skeleta NC [142]. Ove trake su preklapljene sa simetričnim i asimetričnim vibracijama istezanja C=C veza konjugovanih diena (C=C-C=C) [143]. Raman signal na 1380 cm^{-1} potiče od različitih deformacionih vibracija celuloznih okosnica $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{HCC})$, $\delta(\text{HCO})$ i $\delta(\text{COH})$ [144]. Traka na 1643 cm^{-1} uočena u Raman spektrima NC modificovane MK (Slika 4.11 a)), pripisuje se vibracijama istezanje C=O estarske grupe. Ova traka je pomerena na nižoj vrednosti talasnog broja (1620 cm^{-1}) u Raman spektrima NC modificovane MEMK preko ostatka AMK i EDA (Slika 4.11 b)). Na Raman spektrima nemodifikovanih, kao i modificovanih čestica NC, uočava se široka apsorpciona traka na oko 3000 cm^{-1} koja potiče od $\delta(\text{COH})$ vibracija istezanja [141].

4.4.3 Teksturalna i morfološka karakterizacija funkcionalizovanih nanočestica celuloze

Post-tretman čestica NC sušenjem u atmosferi NK CO₂ je urađen sa ciljem da se dobije materijal odgovarajuće geometrije uz očuvanje porozne strukture. Izmena medijuma iz vodene disperzije NC apsolutnim etanolom i sušenje etanolne disperzije u struji NK CO₂ kao rezultat daje celulozni aerogel male gustine i velike specifične površine (SP) [145]. Teksturalne karakteristike NC sušene u vakuumu i NC tretirane NK CO₂ prikazane su u Tabeli 4.3.

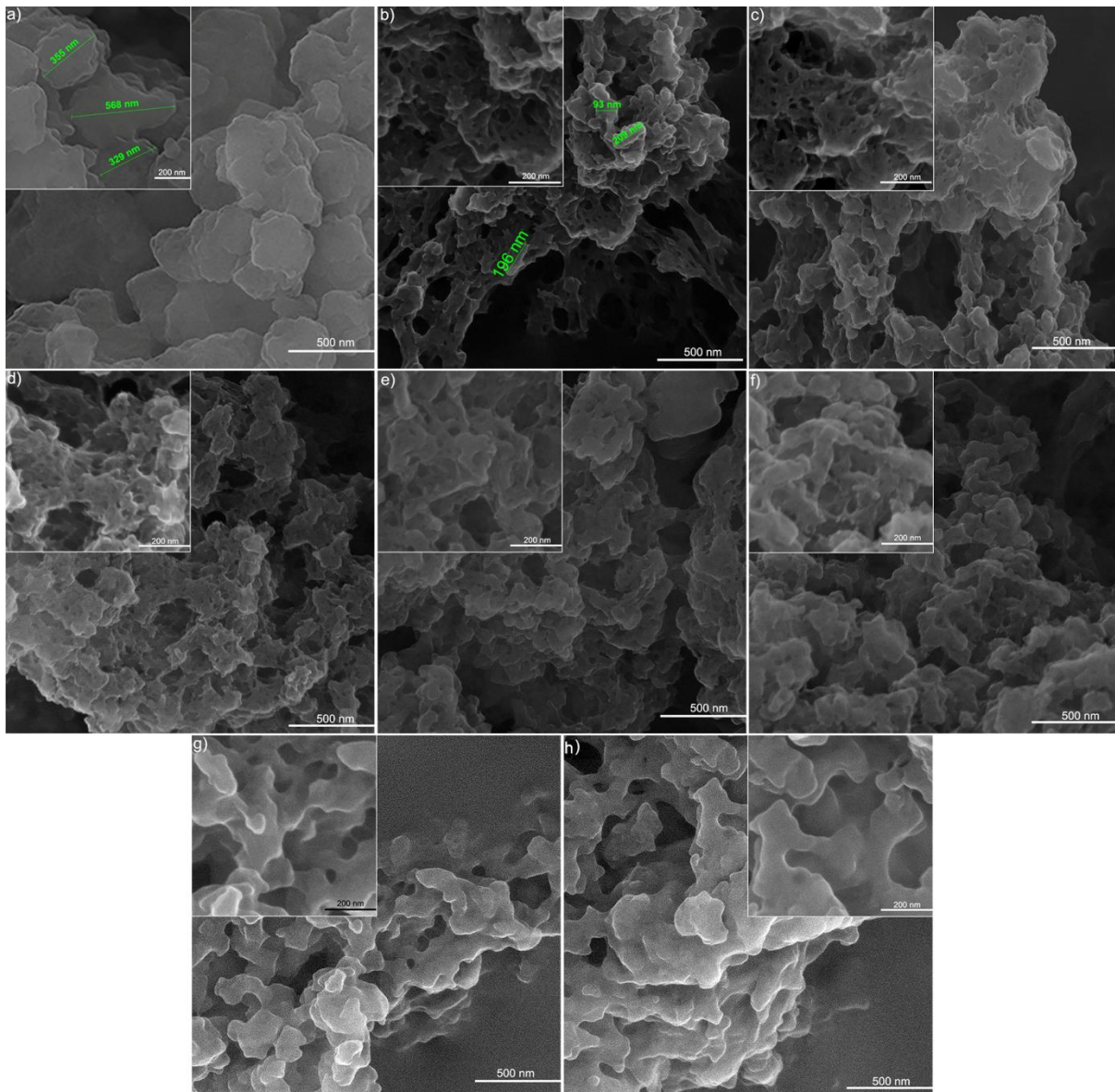
Tabela 4. 3. Teksturalne karakteristike NC sušene u vakuumu i NC tretirane NK CO₂

<i>Uzorak</i>	<i>SP</i> (<i>m² g⁻¹</i>)	<i>V_p^b</i> (<i>cm³ g⁻¹</i>)	<i>d_p^c</i> (<i>nm</i>)
NC-vakuum	18,3	0,85	11,3
NC NK CO ₂	289,0	0,71	15,2

^a 10 mas.% NC suspenzija u etanolu; ^b Zapremina pora; ^c Dijametar pora

Usled razlika u dimenzijama i smanjenom stepenu aglomeracije veća vrednost SP je zabeležena kod NC sušene u atmosferi NK CO₂ nego vakuum sušenjem. Pregledom literature i poređenjem teksturalnih svojstava NC sušene različitim metodama (u vazduhu, NK CO₂ i zamrzavanjem) ustanovljeno je da razlike u SP zavise od primenjenog postupka sušenja [145,146]. Zu i saradnici [146] su sušenjem aerogela NC u struji NK CO₂ ostvarili povećanje SP na 299 m²/g sa totalnom zapreminom pora od 1,75 cm³ g⁻¹ i dijametrom od 23,4 nm, dok je sušenjem zamrzavanjem ostvarena SP od 103 m²/g sa V_p=0,37 cm³ g⁻¹ i dijametrom od 17,5 nm. Razlika u SP potiče od razlike u strukturi.

Morfologija nemodifikovanih čestica NC, kao i NC modifikovane MK i MEMK analizirana je snimanjem mikrografa čestica nakon post-tretmana NK CO₂ upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije. Tretirane čestice NC su naparene zlatom (Au) pre SEM analize. Rezultati mikrostrukturne karakterizacije (Slika 4.12) pokazali su da nemodifikovane čestice NC sušene NK CO₂ imaju strukturu najveće poroznosti u poređenju sa vakuum sušenom NC, kao i u poređenju sa modifikovanim česticama. Srednji prečnik NC čestica je u opsegu od 93–200 nm u slučaju tretmana NC NK CO₂ (Slika 4.12 b). Aglomerati čestice NC većih dimenzija, 330–570 nm, dobijene su vakuum sušenjem.



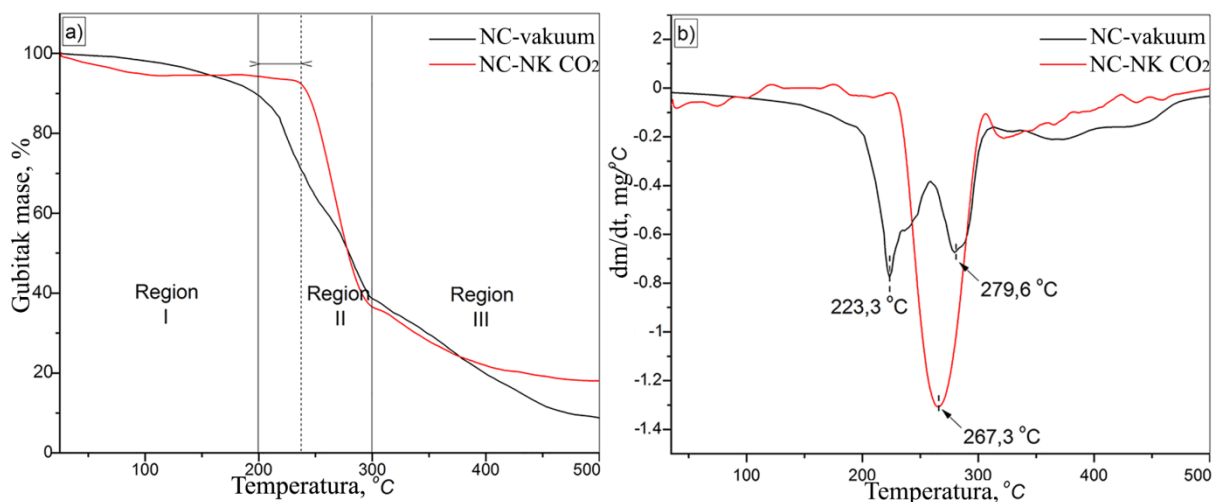
Slika 4. 12. SEM mikrografi NC a) vakuum sušene, b) NK CO₂ tretirane, c) modifikovane OK, d) MKLU i e) MKSU i NC modifikovane f) MEMKLU, g) MEMKSU i h) MEMKSO

U slučaju funkcionalizacije čestica NC esterifikacijom sa MK poroznost strukture biva smanjena. Morfologija MK funkcionalizovane NC je pokazala da se uvođenjem ostataka MK na površinu NC menja struktura uzoraka. SEM mikrografi pokazuju poroznu strukturu, sa nasumičnom razgranatom teksturom (Slika 4.12 c) – e)). Čestice NC modifikovane MEMK (Slika 4.12 f) - h)) su pokazale gusto pakovanu, skoro neporoznu strukturu, usled neuniformne raspodele čestica u pločasto-slojevite forme sa velikim brojem aglomerata, znatno većim nego kod MK modifikovanih čestica NC. Kulomaa i saradnici su dokazali da uvođenje nezasićenja (reaktivni centri) i alifatičnih bočnih grana na površinu NC esterifikacijom izostearinskom i oleinskom kiselinom utiče na morfologiju čiste NC [147].

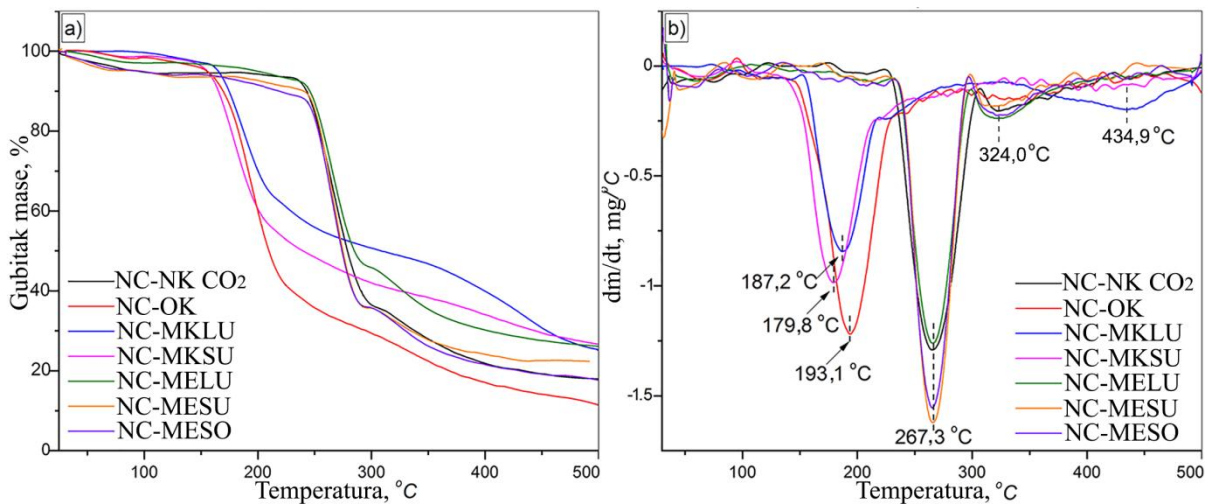
MK modifikovane čestice NC imaju ravnu/pločastu i manje vlaknastu/sunderastu morfologiju. Čestice NC modifikovane MKSU pokazuju malu poroznost ispitivane strukture, dok sa druge strane, u grupi MEMK modifikovane čestice NC nema značajne razlike u morfologiji što ukazuje da sam višestepeni postupak funkcionalizacije utiče na mikrokristalne karakteristike materijala.

4.4.4 Termička svojstva funkcionalizovanih nanočestica celuloze

Na Slikama 4.13 i 3.14 prikazane su TG i DTG krive nemodifikovanih nanočestica NC sušenih u struji NK CO₂ i pod sniženim pritiskom i MK i MEMK modifikovanih nanočestica NC.



Slika 4. 13. TG a) i DTG b) krive nemodifikovanih nanočestica NC sušenih u struji NK CO₂ i pod sniženim pritiskom



Slika 4. 14. TG a) i DTG b) krive MK i MEMK modifikovanih nanočestica NC

Termičkom dekompozicijom NK CO₂ i vakuum tretiranih nemodifikovanih čestica NC, kao i modifikovanih čestica NC (uvodjenje termolabilnih ostataka MK) produkuju se isparljivi fragmenti koji predstavljaju posledicu dehidratacije, hidrolize, oksidacije, dekarboksilacije i reakcije transglukozilacije [111]. Iz profila TG krivih zaključuje se da se proces termičke degradacije svih uzoraka NC odvija u tri faze do ≈ 350 °C (trostepeni proces): procesi koji se odvijaju na temperaturama ≤ 200 °C (Region I), 200 – 300 °C (Region II) i > 300 °C (Region III). TG analizom NC modifikovane MKLU uočava se značajan gubitak mase iznad 350 °C koji potiče od degradacije kiselinskih lanaca, a koji izostaje na TG krivama ostalih uzoraka. U slučaju NC podvrgnute post-tretmanu sa NK CO₂, prelazna temperatura između I i II regiona pomerena je ka višoj temperaturi (245 °C), a process termičke degradacije je intenzivniji u drugom regionu. Analizom TG termograma modifikovane NC uočava se nagli gubitak mase u temperaturnom regionu između 237 – 300 °C za MEMK modifikovanu NC, odnosno, 155 – 224 °C za MK modifikovane uzorke. Gubitak mase koji se dešava od inicijalne temperature do 155 °C, u slučaju MK modifikovane NC, odnosno do 237 °C, u slučaju MEMK modifikovane NC dešava se usled uklanjanja vode, zaostalih rastvarača i reaktiva apsorbovanih na površini (Region I). Gubitak mase u ovom regionu je znatno veći u slučaju vakuum sušenih čestica NC (11,5 %) u odnosu na NK CO₂ tretirane (7,0 %), NC-MELU (7,7 %), NC-OK, NC-MKLU i NC-MKSU ($\approx 3,3$ %), odnosno manji u odnosu na NC-MESO (13,3 %). Niži stepen dehidratacije MK modifikovane NC može biti posledica smanjene zastupljenosti OH grupa i termičke reaktivnosti lanaca MK. Termička razgradnja NC (Region I) dešava se usled dehidratacije NC do anhidroceluloze i depolimerizacije do levoglukozana [111]. Ovaj proces započinje na

230 °C kod NC-NK CO₂, i na ≈237 °C kod MEMK modifikovane NC, dok u slučaju MK modifikovane NC započinje na 155 °C. Menezesa i saradnici su dokazali da sa povećanjem dužine kiselinskog uljovodoničnog lanca opada temperatura na kojoj NC pokazuje najveći/najbrži gubitak mase [148]. Pomeranje ka nižim temperaturama je posledica smanjenja međumolekulskih vodoničnih veza između nanočestica koje se ostvaruje esterifikacijom površinskih OH grupa MK. Istovetan profil TG krivih za sve uzorke u temperaturnom opsegu od 200 do 300 °C ukazuje na malu zavisnost gubitka mase od struktura ostataka MK, dok su u opsegu od 300 do 500 °C uočljive promene u zavisnosti od strukture MK ili MEMK ostatka. Izgled DTG krivih upućuje na razlike u uniformnosti između NC sušenih u struji NK CO₂ i pod sniženim pritiskom (Slika 3.14 b). Post tretman izolovanih čestica NC umanjuje aglomerizaciju dok sušenje pod sniženim pritiskom omogućava postepenu dehidrataciju pri čemu se naizmenično formiraju aglomerati različitih radijusa i nepravilne forme.

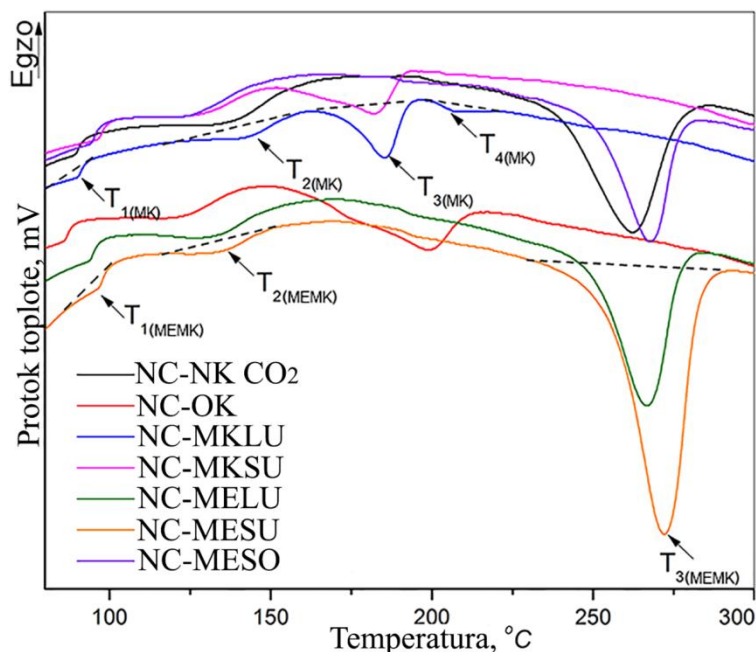
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija je izvršena u temperaturnom regionu 25 – 500 °C i protoku 5 °C/min. Rezultati DSC analize nemodifikovane NC-NK CO₂ i modifikovanih uzoraka NC prikazani su u Tabeli 4.4.

Tabela 4. 4. Vrednosti promene entalpije (ΔH) NC-NK CO₂ i modifikovanih čestica NC određeni primenom DSC analize

<i>Uzorak</i>	$T_1, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_2, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_3, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_4, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$
NC-NK CO ₂	89,2	9,4	135,5	58,4	261,6	417,5	-	-
<i>MK modifikovana NC</i>								
	$T_{1(MK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{2(MK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{3(MK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{4(MK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$
NC-OK	92,6	18,9	145,1	92,2	195,6	275,4	229,3	7,6
NC-MKLU	89,7	12,4	161,9	22,0	196,4	73,9	207,5	8,3
NC-MKSU	95,9	11,5	128,1	29,7	182,4	102,2	-	-
<i>MEMK modifikovana NC</i>								
	$T_{1(MEMK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{2(MEMK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{3(MEMK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$	$T_{4(MEMK)}, \text{°C}$	$\Delta H, \text{J/g}$
NC-MELU	93,4	4,0	131,0	29,8	266,3	268,4	-	-
NC-MESU	96,2	1,2	133,6	7,4	271,9	236,1	-	-
NC-MESO	93,8	14,3	124,8	29,4	267,6	232,2	-	-

Na osnovu rezultata DSC analize (Tabela 4.4) uočava se temperaturni endotermni pik (T_1) na temperaturi od oko 90 – 96 °C, kod svih ispitivanih uzoraka, koji oslikava oslobađanje površinski vezane vode, zaostalih rastvarača i reaktiva. Endotermni pik koji se uočava kod netretirane NC javlja na nižoj temperaturi, od 93 do 179 °C (T_2), i prati

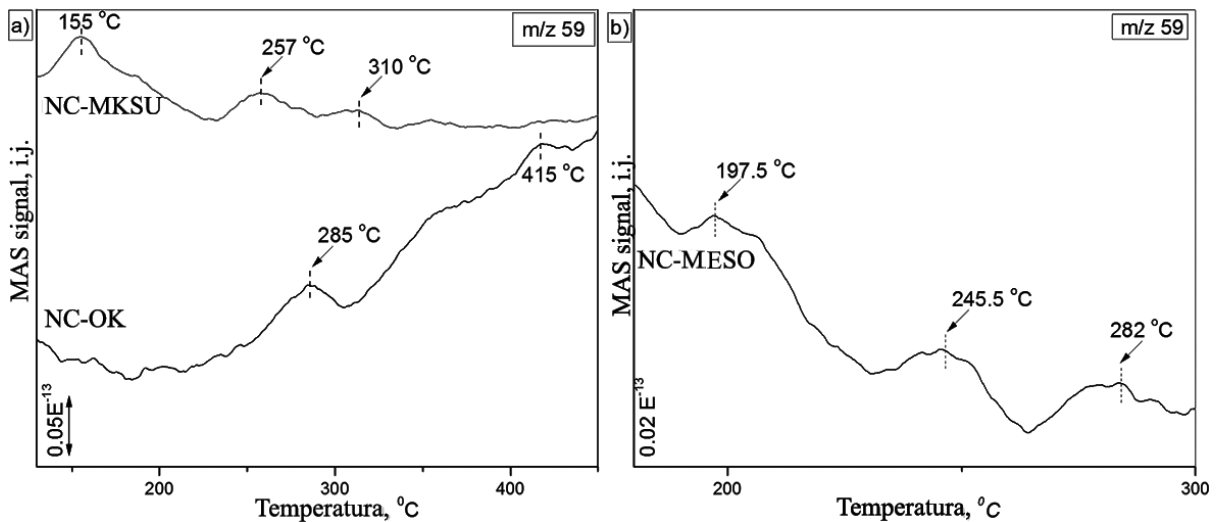
nasumično cepanje lanaca [149]. U ovom intervalu temperatura cepaju se glikozidne veze u molekulu celuloze što prouzrokuje smanjenje stepena polimerizacije, ali se dešava uz nastajanje levoglukozana u malom obimu. Levoglukozan nastaje kao posledica termičke razgradnje NC na višim temperaturama, 150 – 280 °C usled razgradnje same kristalne celulozne strukture što se na DSC termogramu uočava kao endotermni pik T_3 . DSC krive nemonifikovane NC-NK CO₂ i modifikovanih uzoraka NC prikazane su na Slici 4.15.



Slika 4. 15. DSC krive nemonifikovane NC-NK CO₂ i modifikovanih uzoraka NC

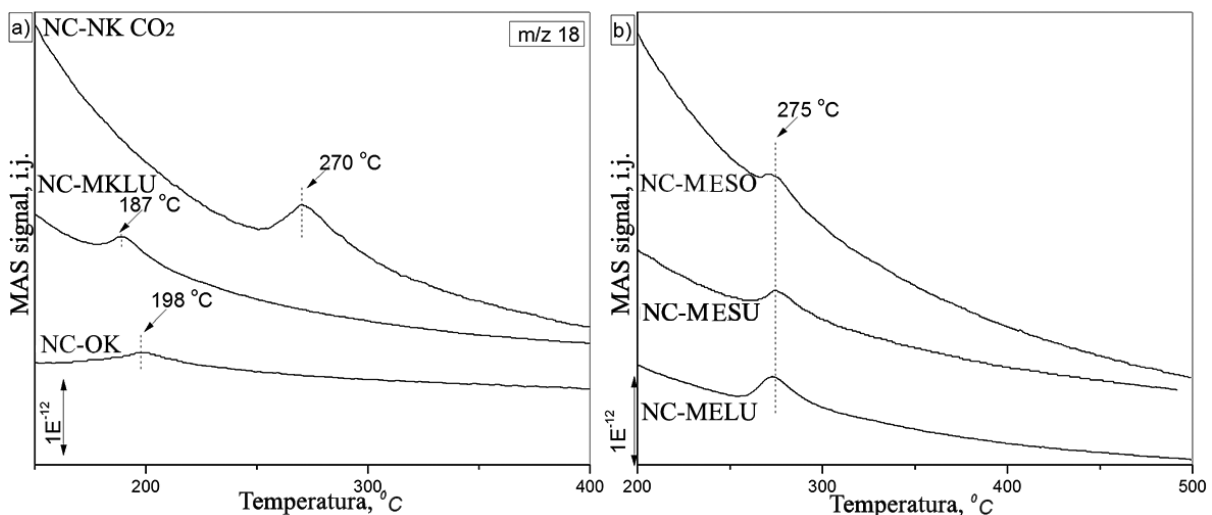
Vrednosti promene entalpije zavise od struktura modifikujućih agenasa na površini modifikaovane NC (Tabela 4.4). Uticaj MK prisutnih u strukturi MK modifikovane NC uočava se u regionima na višim temperaturama. Najviša vrednost promene entalpije uočava se kod uzorka NC-OK na $T_{2(MK)}=145,1$ °C (region cepanja lanaca) što ukazuje da se uvođenjem OK koja ima jednu nezasićenu vezu povećava termička stabilnost, dok sistemi konjugovanih dvostukih veza u ostacima MKLU, MKSU, MELU, MESU i MESO ispoljavaju suprotni uticaj na vrednosti ΔH .

Tokom kontrolisanog rasta temperature maseni spektrometar je aktiviran sa ciljem da detektuje produkte (molekulske jone) koji nastaju termičkom degradacijom celuloznih materijala. Karakteristični joni u masenom (MAS) spektru predstavljaju fragmente koji u svojoj strukturi imaju kiseonik: acetatni jon (čiji odnos masenog broja i naelektrisanja (m/z) iznosi 59) [150], voda ($m/z=18$) [151] i CO₂ ($m/z=44$), a dobijeni MAS signali prikazani su na Slikama 4.16., 4.17., i 4.18.



Slika 4. 16. MAS signali acetatnog jona detektovani tokom zagrevanja NC modifikovane a) oleinskom kiselinom i MKSU i b) MESO

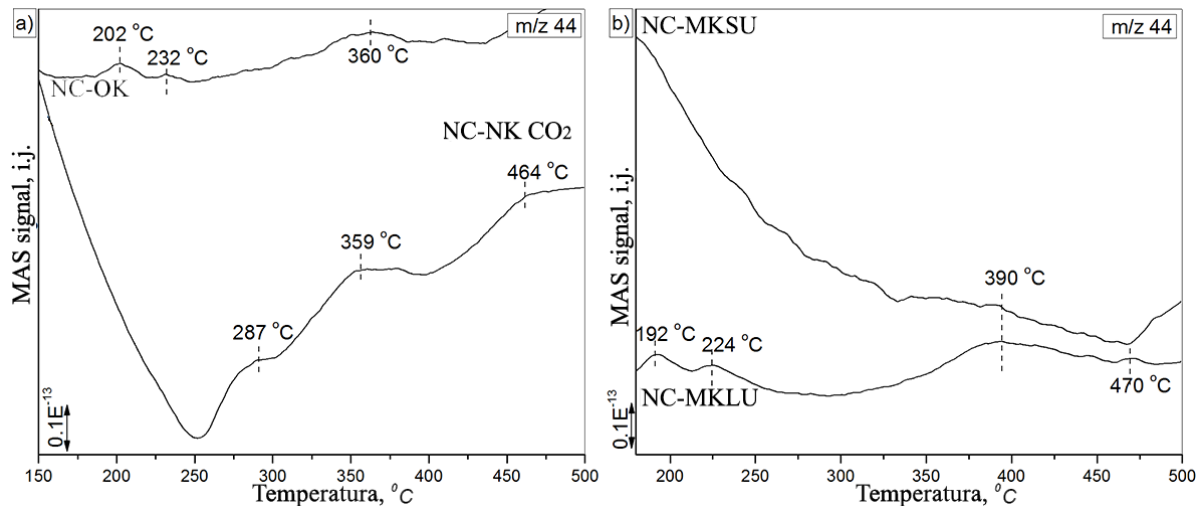
Sa Slike 4.16. uočava se MAS signal acetatnog jona ($m/z=59$) koji se pojavljuje na nižim temperaturama (Region I), kao i na višim (Region II – degradacija NC strukture). Ovo ukazuje na sinergiju dva procesa: defragmentacija/dekompozicija celobioznih jedinica i termička desorpcija/defragmentacija estarski vezane sirćetne kiseline iz estarske grupe MK.



Slika 4. 17. MAS signali vode detektovani tokom zagrevanja a) NC-NK CO₂, NC modifikovane MKLU i oleinskom kiselinom i b) NC modifikovane MESO, MESU i MELU

Na osnovu detektovanih MAS signala vode (Slika 4.17.) uočava se pik $m/z=18$ koji odgovara dekompoziciji NC kristalne strukture (Region II) i koji je kod NC modifikovane MK pomeren ka nižim temperaturama (187 i 198 °C). Tokom dekompozicije menodifikovane

NC i NC modifikovane MEMK pik $m/z=18$ se uočava na oko 270 °C. Ovaj pik izostaje u MAS spektru NC-MESO. MAS signal koji ukazuje na detekciju vode, koja se uočava tokom degradacije NC, objašnjava se dehidratacijom velikog broja OH grupa u strukturi celuloze [152].



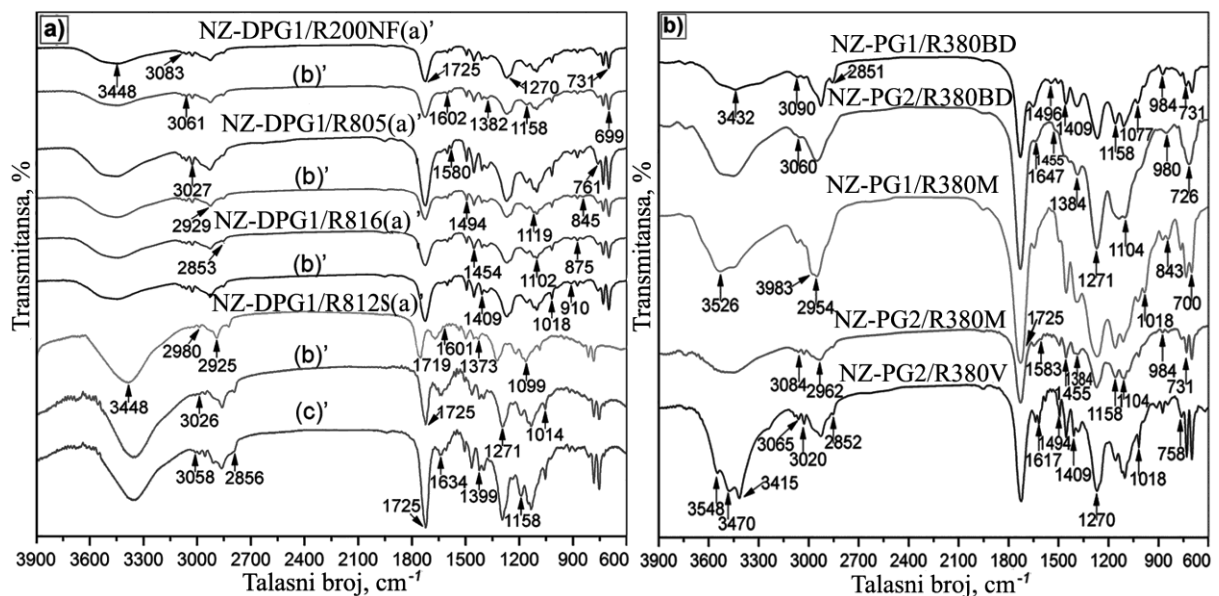
Slika 4. 18. MAS signali CO_2 detektovani tokom zagrevanja a) NC-NK CO_2 , NC modifikovane oleinskom kiselinom i b) NC modifikovane MKSU i MKLU

Na Slici 4.18. prikazani su putevi fragmentacije nemođifikovane NC i NC modifikovane masnim kiselinama. Nastajanje CO_2 fragmenta ($m/z=44$) pripisuje se prisustvu površinskih kiseoničnih i karboksilnih grupa. MAS signali za CO_2 uočeni ispod 300 °C za nemođifikovanu NC, kao i NC modifikovanu OK i MKLU potiču od kiseoničnih grupa prisutnih u NC skeletu i prate dekompoziciju kristalne strukture NC (Region II). CO_2 MAS signali, uočeni na temperaturama višim od 360 °C, potiču od karboksilne funkcionalne grupe. Ovaj signal izostaje u MAS spektru NC-MKSU uzorka što ukazuje na njegovu veću temperaturnu stabilnost.

4.5 Strukturna analiza kompozitnih materijala na bazi NZPE smola sa ojačanjem od nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

4.5.1 FTIR analiza kompozitnih materijala na bazi NZPE i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

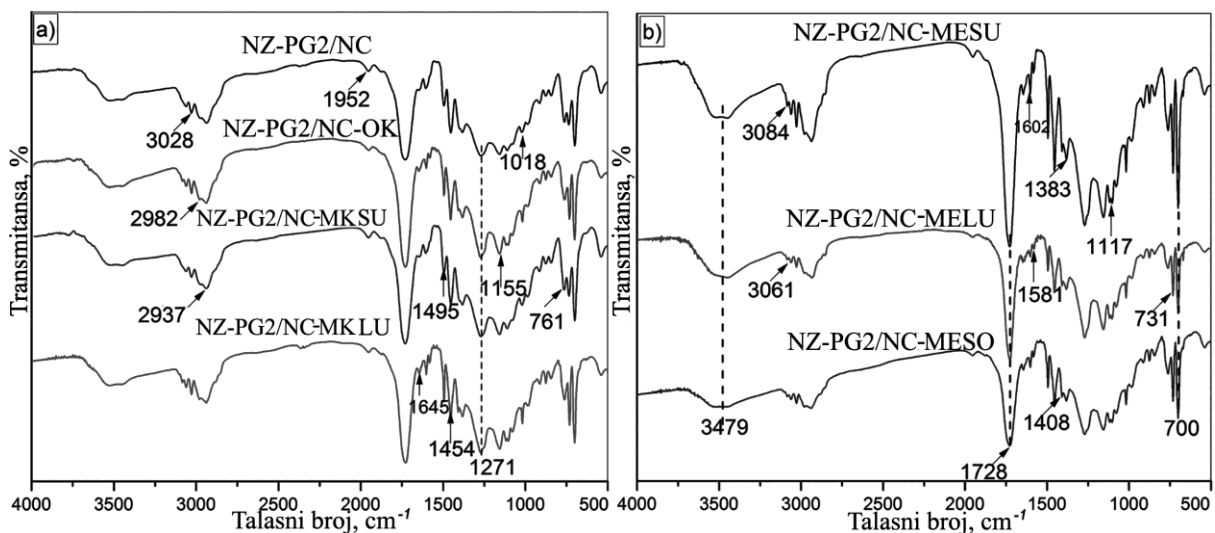
Odnos faza ali i međumolekulske interakcije između polimerne matrice i dispergovane faze znatno određuju svojstva kompozitnih materijala. Usled vodoničnih, dipol-dipol, Van der Valsovih i drugih interakcija između funkcionalnih grupa prisutnih na površini modifikovanih čestica punila i grupa na lancima polimerne matrice značajno se menjaju svojstva dobijenog materijala. Na Slici 4.19. prikazani su FTIR spektri kompozitnih materijala baziranih na NZPE smolama i modifikovanim nanočesticama SiO₂ dobijenih uz korišćenje sistema za umrežavanje Co-oct/MEKP.



Slika 4. 19. FTIR spektri kompozitnih materijala na bazi a) NZ-DPG1 smole sa ojačanjem od SiO₂R200NF, SiO₂R805 i SiO₂R816 i b) NZ-PG1 i NZ-PG2 smola sa ojačanjem od SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V

Na FTIR spektrima kompozitnih materijala na bazi NZ-DPG1 i NZ-PG1 i 2 uočava se široka apsorpciona traka $\nu(OH)$, valencionih vibracija istezanja, u opsegu 3432 – 3548 cm⁻¹. Pomeranje apsorpcionog maksimuma ove trake ka višoj frekvenciji ukazuje na jačanje veze OH grupe kod kompozita u odnosu na čiste smole. Na FTIR spektrima kompozita uočava se i pomeranje apsorpcione trake istezanja karbonilne grupe ($\nu(C=O)$) ka višoj vrednosti talasnog

broja, 1725 cm^{-1} , u odnosu na njen položaj u FTIR spektrima NZPE smola (Slika 4.6). Na osnovu razlike u položaju apsorpcionog maksimuma može se dobiti jasnija slika o jačini interakcija između komponenata sistema i u određenom obimu diskutovati uticaj na mehanička i nanomehanička svojstva. Pomeranje $\nu(\text{C}=\text{O})$ ka višoj vrednosti talasnog broja ukazuje na jačanje interakcija između punila i matrice. Jasno se uočavaju i apsorpcione trake istežanja $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ i $\nu_s(\text{CH}_3)$ na 2980 , 2925 i 2856 cm^{-1} , u FTIR spektrima kompozita na bazi NZ-DPG1, 2985 i 2852 cm^{-1} , u FTIR spektrima kompozita na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2. Deformacione vibracije metil i metilenskih grupa su pomerene na 1455 i 1384 cm^{-1} kod kompozita, u odnosu na položaj uočen u FTIR spektrima umrežene polimerne matrice. Apсорpcioni maksimum C=C valencionih vibracija fenilnog jezgra uočava se u oblasti $1647 - 1617\text{ cm}^{-1}$. Traka na 1577 cm^{-1} je slabog intenziteta. Dve jake apsorpcione trake koje potiču od deformacionih C-H vibracija van ravni fenilnog jezgra uočavaju se u oblasti $778 - 701\text{ cm}^{-1}$. Na Slici 4.20. prikazani su FTIR spektri kompozitnih materijala na bazi NZ-PG2 ojačani nanočesticama celuloze.

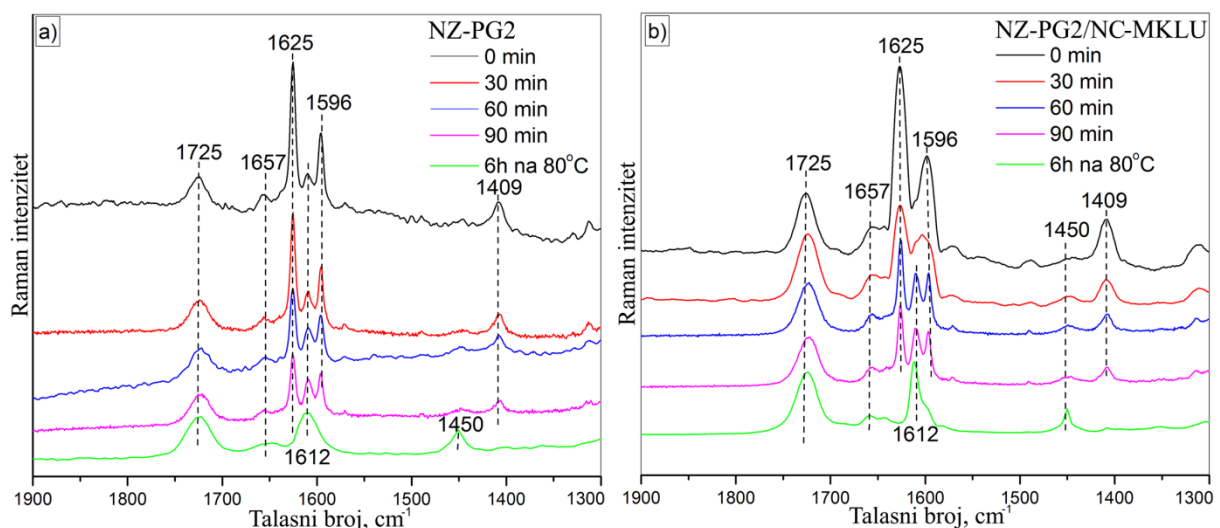


Slika 4. 20. FTIR spektri kompozitnih materijala baziranih na NZ-PG2 smoli sa 1,0 % a) nemodifikovane NC i NC modifikovane OK, MKSU i MKLU i b) NC modifikovane MESU, MELU i MESO

Poređenjem FTIR spektara nanokompozita na bazi NZ-PG2 ojačanih nanočesticama celuloze sa FTIR spektrom čiste umrežene polimerne matrice (Slika 4.6) može se ustanoviti da je došlo do pomeranja apsorpcione trake istežanja karbonilne grupe ($\nu(\text{C}=\text{O})$) ka višoj vrednosti talasnog broja (1728 cm^{-1}), što potvrđuje da uvođenje punila sa reaktivnim površinskim funkcionalnim grupama dovodi do jačanja molekularnih interakcija.

4.5.2 Raman strukturalna analiza kompozitnih materijala na bazi NZ-PG smole i nanočestica celuloze

Raman spektroskopija predstavlja visoko primenljivu metodu za *in situ* određivanje molekulske strukture polimera kao i kinetike umrežavanja [153,154]. Na Slici 4.21. prikazani su Raman spektri NZ-PG2 smole pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje (0,5 mas.% Co-oct-a i 1,0 mas.% MEKP-a) i nakon dogrevanja umrežene NZ-PG2 smole. Sistem za umrežavanje dodat je smoli neposredno pre merenja Ramanovog rasejanja i odpipetirano je 0,5 ml uzorka na pločicu od kvarca. Debljina filma iznosila je $\approx 2,0$ mm kod svih ispitivanih uzoraka.



Slika 4. 21. Raman spektri a) NZ-PG2 smole i b) NZ-PG2/NC-MKLU pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje i nakon dogrevanja

Glavna promena u Raman spektrima NZPE smola potiče od stirena. Položaj karakterističnih Ramanovih signala u oblasti $1300 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ za neumreženu i umreženu NZ-PG2 smolu prikazan je u Tabeli 4.5. Intenzitet trake na 1625 cm^{-1} , koji potiče od vinil vibracija C=C dvostruke veze u stirenu, smanjuje se nakon dodatka sistema za umrežavanje proporcionalno trajanju umrežavanja. Ovaj Ramanov signal u potpunosti izostaje iz spektra umrežene NZ-PG2 smole koja je dogrevana 6h na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, dok njegovo smanjenje prati smanjenje trake na 1409 cm^{-1} koje potiče od vinil C-H vibracija [154]. Apsorpciona traka istezanja C=O grupe, uočena na 1725 cm^{-1} , ne menja svoj intenzitet tokom umrežavanja.

Smanjenje intenziteta trake vinil C-H vibracija prati povećanje intenziteta trake na 1450 cm⁻¹ koja potiče od vibracija zasićene C-H veza NZ-PG2 smole.

Tabela 4. 5. Položaj karakterističnih Ramanovih signala u oblasti 1300 – 1900 cm⁻¹ za neumreženu i umreženu NZ-PG2 smolu

<i>Funkcionalna grupa</i>	<i>Talasni broj, cm⁻¹</i>	<i>Komponenta sistema</i>
C=O	1725	NZ-PG2
C=C	1657/1644	NZ-PG2
C=C vinil	1625	Stiren
C=C aromatična	1612/1596	NZ-PG2 i stiren
C-H zasićena	1450	NZ-PG2
C-H vinil	1409	Stiren

Na osnovu intenziteta trake na 1625 cm⁻¹, a koji potiče od vinil vibracija C=C dvostruke u stirenu moguće je pratiti kinetiku umrežavanja NZ-PG2 smole. Parnell i saradnici [155] proučavali su uticaj temperature na kinetiku polimerizacije termoplastičnih poliuretana praćenjem intenziteta Ramanovog signala uretanske amidne II trake koji opada tokom polimerizacije. Tokom umrežavanja poliestarskih smola smanjuje se intenzitet C=C trake i vezu između stepena umrežavanja i intenziteta ovog pika možemo izraziti preko $\alpha(t)$ veličine:

$$\alpha(t) = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \quad (4.1)$$

gde $\alpha(t)$ predstavlja vremenski zavistan stepen umrežavanja (konverzije) NZ-PG2, $I(t)$ je visina Raman C=C signala u trenutku t i $I(0)$ je visina Raman C=C signala pre dodatka sistema za umrežavanje. U Tabeli 4.6 prikazane su vrednosti stepena umrežavanja NZ-PG2 smole i kompozita ojačanih nemodifikovanim česticama NC i modifikovanim MK i MEMK preko umreživača pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje i nakon dogrevanja umreženih uzoraka.

Tabela 4. 6. Vrednosti stepena umrežavanja pre početka umrežavanja, nakon 30, 60 i 90 minuta po dodatku sistema za umrežavanje i nakon dogrevanja NZ-PG2 smole

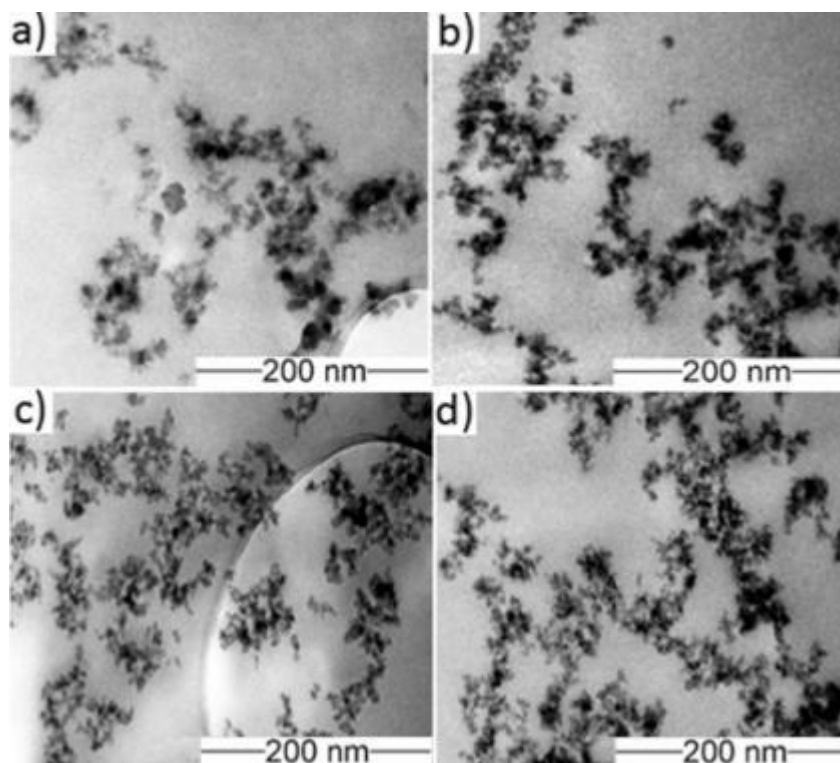
$\alpha(t)$	<i>NZ-PG2</i>	<i>NZ-PG2/NC, 1,0%</i>	<i>NZ-PG2/NC- MKLU, 1,0%</i>	<i>NZ-PG2/NC- MELU, 1,0%</i>
$\alpha(0)$	0,0	0,0	0,0	0,0
$\alpha(30\text{min})$	0,33	0,22	0,48	0,47
$\alpha(60\text{min})$	0,44	0,48	0,58	0,66
$\alpha(90\text{min})$	0,52	0,57	0,59	0,71
$\alpha(6\text{h na } 80^\circ\text{C})$	1,0	1,0	1,0	1,0

Na osnovu izračunatih vrednosti $\alpha(t)$ zaključuje se da dodatak čestica NC utiče na kinetiku umrežavanja NZ-PG2 smole, odnosno ubrzava odgovor smole na dodatak sistema za umrežavanje. Najveći uticaj zapaža se kod NZ-PG2/NC-MELU nanokompozita, gde se primenom čestica NC modifikovane MELU preko AMK i EDA znatno povećao broj reaktivnih dvostrukih veza koje učestvuju u umrežavanju kompozita. Najmanji uticaj primećen je kod nanokompozita ojačanih nemodifikovanim česticama NC.

4.5.3 Morfološka karakterizacija nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

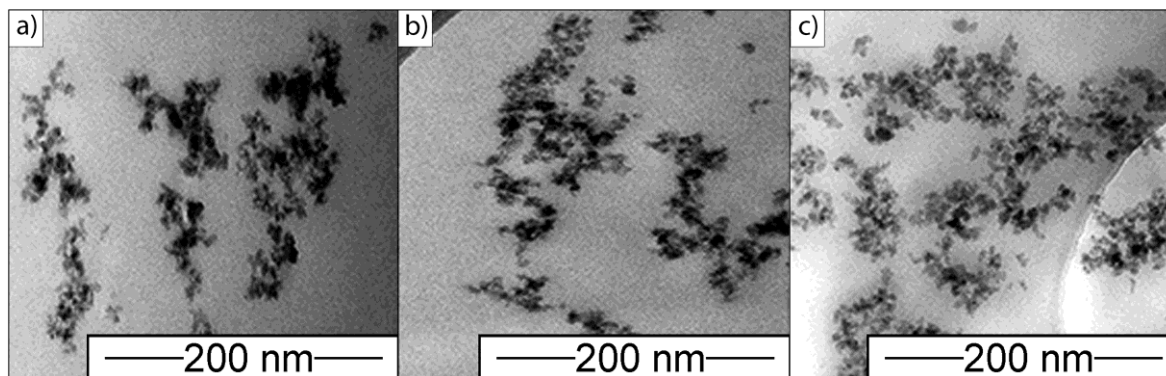
a) TEM analiza kompozitnih materijala na bazi NZPE smole i modifikovanim nanočesticama SiO₂

Primena SiO₂ kao punioca u proizvodnji visoko kvalitetnih nanokompozitnih materijala otežana je zbog loše disperzije punila i visoke tendencije ka aglomeraciji u rastvaračima. Nemodifikovane čestice SiO₂ velike aktivne površine se uobičajeno koriste za namešavanje sa NZPE smolama jer poseduju svojstva koja poboljšavaju fizičko-mehaničke karakteristike i daju željenu viskoznost koja omogućava lako procesuiranje [156,157]. Dobra disperzija nanopunila u polimernu matricu je neophodan preduslov za proizvodnju homogenih nanokompozita ujednačenog sastava i poboljšanih fizičko-hemijskih svojstava [158]. Međutim, snažne kohezivne interakcije između nanočestica koje poseduju veliku površinsku energiju dovode do formiranja agregata čija heterogena distribucija izaziva neuniformnost strukture nanokompozita. Funkcionalizacija nanočestica SiO₂ je efikasna metoda kojom se mogu prevazići ograničenja u primeni kao što su rastvorljivost, veća reaktivnost i homogena distribucija. U cilju ispitivanja uticaja površinske modifikacije SiO₂ na distribuciju čestica u NZPE matricama izvršena je TEM analiza na umreženim uzorcima nanokompozitnih materijala na bazi NZ-DPG1 i NZ-PG1 smolama ojačanih modifikovanim česticama SiO₂. TEM mikrografi uzoraka nanokompozita NZ-DPG1/R812S', NZ-DPG1/R805', NZ-DPG1/R816', i NZ-DPG1/R200NF' zatopljenih u epoksidnu smolu prikazani su na Slici 4.22.



Slika 4. 22. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-DPG1 smole ojačane modifikovanim nanočesticama SiO_2 (1,0 mas.%): a) $\text{SiO}_2\text{R812S}$, b) $\text{SiO}_2\text{R805}$, c) $\text{SiO}_2\text{R816}$ i d) R200NF (sistem za umrežavanje Co-oct/MEKP)

Sa TEM mikrografa svih umreženih nanokompozita na bazi NZ-DPG1 može se uočiti da se sferne modifikovane SiO_2 nanočestice povezuju u razgranate lančane strukture koje se sastoje od manjih ili većih agregata. Najbolja distribucija nanopunila sa najmanjom zastupljenošću aglomerata u polimernoj matrici postignuta je uvođenjem terminalnih fenil grupa kod R200NF nanopunila. Snažne π - π intermolekulske interakcije na međupovršini nanopunilo/umrežena polimerna matrica, odnosno interakcije fenil grupa (NF i terephthaloil ostatka prisutnih u lancima NZPE) doprinose većoj uniformnosti kompozita (Slika 4.22 d)). TEM analiza umreženih kompozita NZ-DPG1/R805' i NZ-DPG1/R816' pokazala je niži stepen uniformnosti (nehomogena distribucija) formiranih agregata u NZ-DPG1 matrici. Najveći agregati nanočestica SiO_2 , zapaženi u uzorku NZ-DPG1/R812S', ukazuju na viši stepen kohezivnih interakcija između samih SiO_2 nanočestica u odnosu na interakcije punilo/polimerna matrica. TEM mikrografi uzoraka nanokompozita NZ-PG1/R380BD, NZ-PG1/R380M i NZ-PG1/R380V zatopljenih u epoksidnu smolu prikazani su na Slici 4.23.

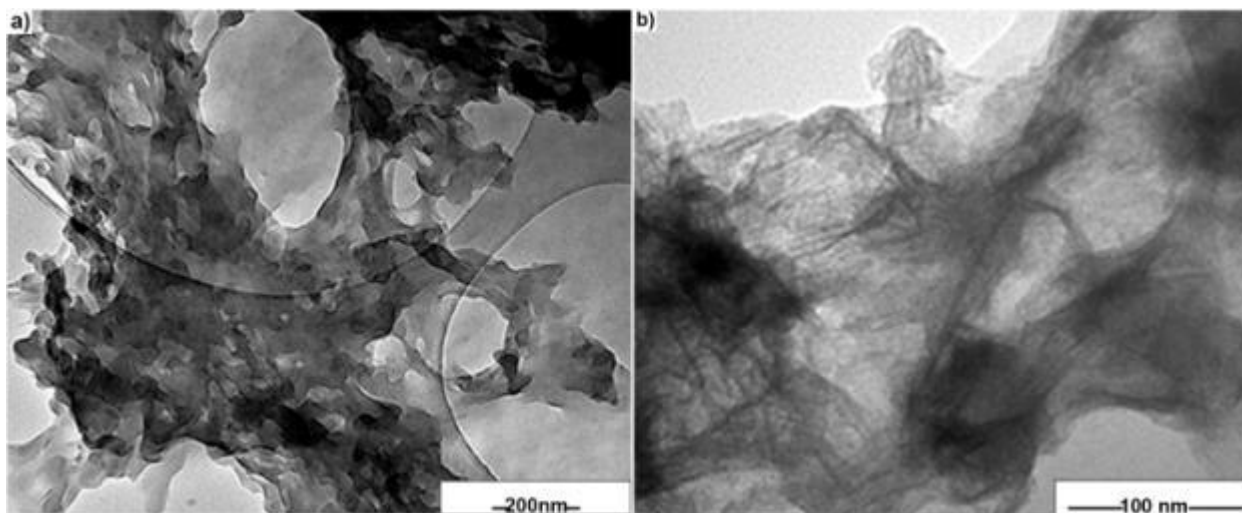


Slika 4. 23. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG1 ojačanog modifikovanim nanočesticama SiO₂ (1,0 mas.%): a) SiO₂R380BD, b) SiO₂R380M, i c) SiO₂R380V

TEM analiza uzoraka NZ-PG1/R380BD i NZ-PG1/R380M (Slika 4.23 a) i b)) pokazuje nešto nižu uniformnost formiranih agregata zbog uticaja snažnih kohezionih međumolekulskih interakcije između samih nanočestica i nanočestica i umrežene polimerne matrice. Prisustvo dugih alkilnih lanaca koji potiču od ostatka MKLU (BD) na površini R380BD modifikovanih čestica SiO₂ dovodi do slabljenja interakcija između ostatka nezasićenih masnih kiselina LU i NZ-PG1 matrice. U sličnoj studiji, Ou i saradnici su proučavali efekte alkilovanja SiO₂ na interakcije, proces vulkanizacije i zateznu čvrstoću stiren-butadien i akrilonitril-butadien kaučuka [159]. Utvrdili su da porast dužine alkilnih lanaca, od metil do heksadecil, utiče na proces relaksacije čime slabe međumolekulske interakcije. Dugi nezasićeni alkilni lanci masnih kiselina stvaraju prostornu barijeru između primarnih sfernih nanočestica i NZ-PG1 polimernog lanca, a posledica toga je najniža uniformnost strukture kod NZ-PG1/R380BD. Sličnu faznu disperziju nanočestica u matrici pokazao je umreženi uzorak nanokompozita NZ-PG1/R380M. Najmanju tendenciju formiranja agregata pokazuju R380V modifikovane nanočestice SiO₂ (Slika 4.23 c)). Vinil grupa prisutna na površini SiO₂ obezbeđuje najmanje sterne smetnje uz najviši stepen reaktivnosti u toku umrežavanja što obezbeđuje najbolju distribuciju nanočestica u NZ-PG1 matrici.

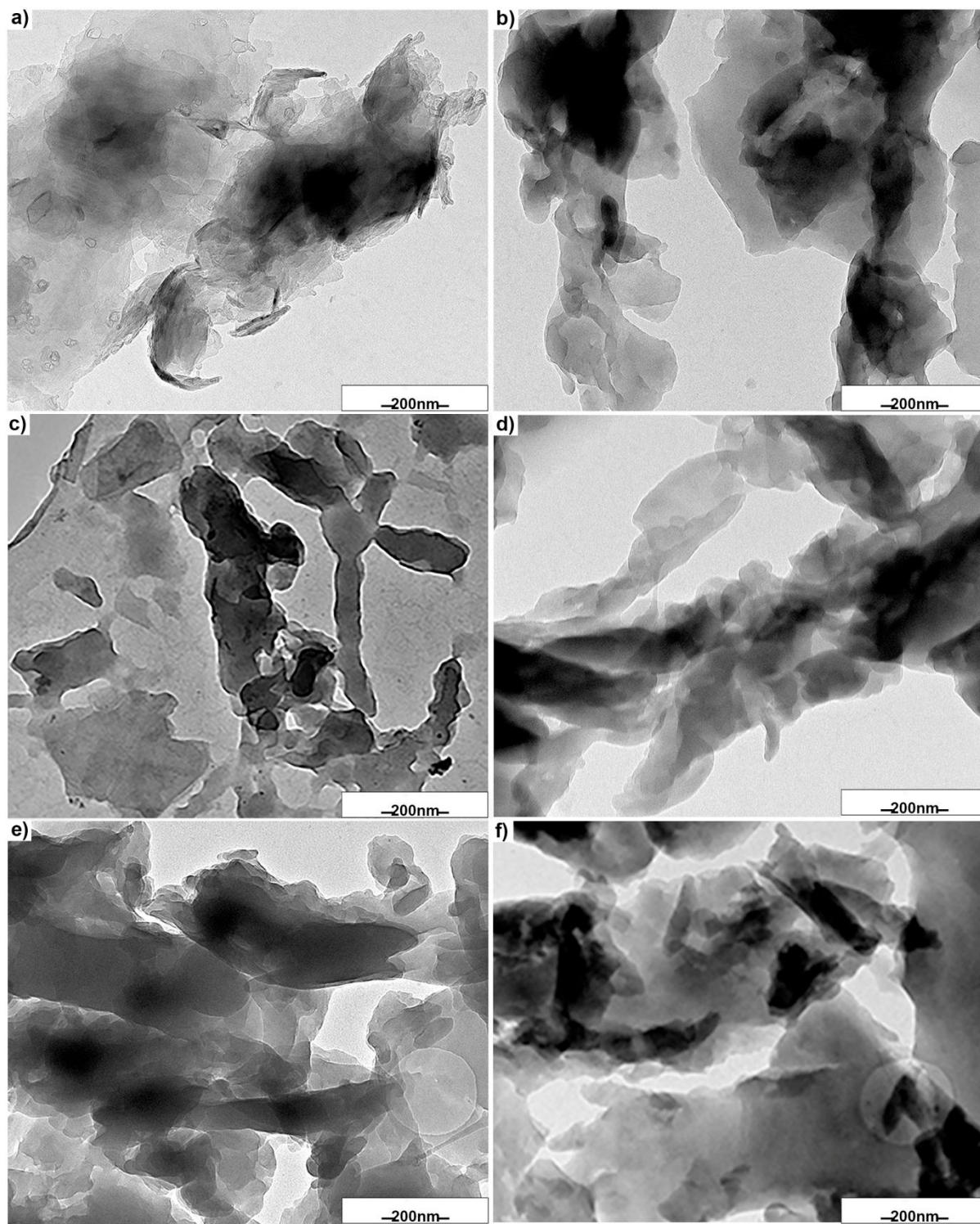
b) TEM analiza kompozitnih materijala na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze

U cilju proučavanja promena u geometriji, odnosa dužine i prečnika čestica NC, kao i tendencije aglomeracije u polimernoj matrici tokom pripreme nanokompozitnih materijala, izvršena je analiza uzoraka NZ-PG2/NC primenom TEM mikroskopije. TEM mikrografi zatopljenih uzoraka nanokompozita NZ-PG2/NC na dostignutom uvećanju od 30000 (a) i 120000 (b) prikazani su na Slici 4.24.



Slika 4. 24. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG2 ojačanog NK CO₂ tretiranom nemodifikovanom NC (1,0 mas.%): a) x30000 i b) x120000

Analizom morfoloških karakteristika NK CO₂ tretirane NC primenom SEM mikroskopije (Slika 4.12), i poređenjem SEM mikrografa čestica NC sa TEM mikrografima umreženog NZ-PG2/NC nanokompozita može se zaključiti da čestice ne menjaju morfologiju tokom pripreme. Dimenzije čestica NC koje formiraju mrežu unutar polimerne matrice su održane u opsegu 80-200 nm. Kvien i saradnici su ispitivali strukturu štapičaste nanoceluloze i njenu disperziju u kompozitima na bazi poli(mlečne kiseline) primenom elektronske i mikroskopije atomskih sila. Dokazali su da veličina štapičaste NC ostaje nepromenjena nakon dispergovanja u poli(mlečnoj) kiselini [160]. Na Slici 4.25. prikazani su TEM mikrografi kompozita na bazi NZ-PG2 smole ojačane MK i MEMK funkcionalizovanim česticama NC.



Slika 4. 25. TEM mikrografi umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole ojačane NK CO₂ tretiranom modifikovanom NC (1,0 mas.%; x30000): a) NZ-PG2/NC-MKSU, b) NZ-PG2/NC-OK, c) NZ-PG2/NC-MKLU, d) NZ-PG2/NC-MELU, e) NZ-PG2/NC-MESU i d) NZ-PG2/NC-MESO

Sa TEM mikrografa nanokompozita ojačanih MK i MEMK modifikovanim česticama NC uočava se da priprema takođe nema uticaja na geometriju i morfologiju čestica. U posmatranim nanokompozitima MEMK modifikovane čestice NC zadržavaju gusto pakovanu strukturu sa pločastim formama koje imaju tendenciju formiranja aglomerata. Aglomerisanje predstavlja posledicu razdvajanja štapićastih formi NC koji usled delovanja kohezionih privlačnih sila formiraju aglomerate [161]. Kod NZ-PG2/NC-MKSU, NZ-PG2/NC-MKOK i NZ-PG2/NC-MKLU (Slika 4.25 a), b) i c)) uočavaju se aglomerati većih dimenzija uz nehomogenu distribuciju u NZ-PG matrici sa nanočesticama koje su u većoj meri udaljene jedna od druge u odnosu na NZ-PG2/NC-MELU, NZ-PG2/NC-MESU i NZ-PG2/NC-MESO nanokompozite (Slika 4.25 d), e) i f)). Prisustvo dodatnih nezasićenih veza koje potiču od reaktivnih ostataka -AMK-EDA- na površini MEMK modifikovane NC koje učestvuju u procesu umrežavanja, u određenoj meri sprečavaju formiranje agregata većih dimenzija, čime se postiže homogenija distribucija u NZ-PG matrici. Najveći doprinos uočava se kod NZ-PG2/NC-MESO nanokompozita.

4.6 Određivanje temperature umrežavanja NZPE smola i nanokompozita

Umrežavanje NZPE smola i nanokompozitnih materijala postiže se *in situ* očvršćavanjem polimerne matrice, odnosno suspenzije nanopunila u polimernoj matrici, polimerizacijom monomera preko dvostrukih veza iz stirena (rastvarača) i smole. Prema ovom postupku, čestice nanopunila se disperguju u NZPE smolu, pri čemu se dobija uniformna suspenzija, a nakon dodavanja aktivatora i inicijatora suspenzija se lije u odgovarajući kalup. Na inicijalnoj, sobnoj temperaturu (25 °C), pod uticajem sistema za umrežavanje NZPE smola formira jak, umreženi gel polimer-rastvarač. Želiranjem kompozitnih materijala tokom formiranja umreženog gela čestice nanopunila se trajno imobilizuju u željenom obliku. U Tabeli 4.7 prikazane su vrednosti maksimalne temperature umrežavanja (T_{max}) NZ-DPG smole gde su kao sistem za umrežavanje korišćeni DBP i DM.

Tabela 4. 7. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-DPG smola i nanokompozita korišćenjem DBP/DM sistema za umrežavanje

<i>Uzorak</i>	<i>Vreme želiranja, min</i>	<i>T_{max}, °C</i>	<i>Uzorak</i>	<i>Vreme želiranja, min</i>	<i>T_{max}, °C</i>
NZ-DPG1	7,0	90	NZ-DPG1/R812S (a)	6,9	92
NZ-DPG2	7,8	87	NZ-DPG1/R812S (b)	6,8	96
NZ-DPG3	7,1	89	NZ-DPG1/R812S (c)	6,6	98
NZ-DPG4	8,1	86	NZ-DPG5/R812S (a)	7,9	89
NZ-DPG5	8,6	85	NZ-DPG5/R812S (b)	7,6	92

U cilju praćenja uticaja sistema za umrežavanje na proces formiranja umreženog gela određeno je vreme želiranja i T_{max} uzoraka NZ-DPG1 smole i kompozita na bazi čestica SiO₂ modifikovanih sa HMDS (SiO₂R812S) uz korišćenje sistema za umrežavanje Co-oct i MEKP (Tabela 4.8).

Tabela 4. 8. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-DPG1 smole i nanokompozita korišćenjem MEKP/Co-oct sistema za umrežavanje

<i>Uzorak</i>	<i>Vreme želiranja, min</i>	<i>T_{max}, °C</i>
NZ-DPG1'	3,2	189
NZ-DPG1/R812S' (b)	3,1	194
NZ-DPG1/R812S' (c)	3,1	202
NZ-DPG1/R812S' (d)	3,0	204

Razlika u reaktivnosti između hidroksiperoksida (MEKP) i peroksida (BP) u toku umrežavanja NZPE smola uslovljena je samim uslovima umrežavanja. Razgradnja MEKP je ubrzana u prisustvu redukcionog promotora, Co-oct, čime se postiže visok nivo slobodnih radikala u sistemu. Optimizacija uslova umrežavanja, količine i načina dispergovanja MEKP-a i Co-oct-a kao rezultat daju krajnji umreženi proizvod poboljšanih karakteristika. Želiranje NZ-DPG' smole počinje nakon 3,2 minuta, sa dostizanjem $T_{max}=189$ °C nakon 5 minuta (određeno iz tangensa eksperimentalne krive želiranja). Pored sistema za umrežavanje, na vreme i maksimalnu temperaturu želiranja kompozita utiču i razlike u funkcionalnim grupama na površini nanopunila (Tabela 4.8.). U cilju ispitivanja uticaja različitih vinilnih formi na umrežavanje NZ-PG2/R380N kompozita inicirano dodatkom Co-oct i MEKP-a, određeno je vreme želiranja i T_{max} , a dobijene vrednosti prikazane su u Tabela 4.9. Osman i saradnici ispitivali su uticaj katalizatora i sadržaj stirena na umrežavanje NZPE smola [162]. Zaključili su da povećanje koncentracije DM inicijatora utiče na vreme želiranja smole i T_{max}

ali samo pri niskim masenim koncentracijama (0,1%), dok dalje povećanje (0,2 i 0,3%) ne utiče na parametre umrežavanja [162].

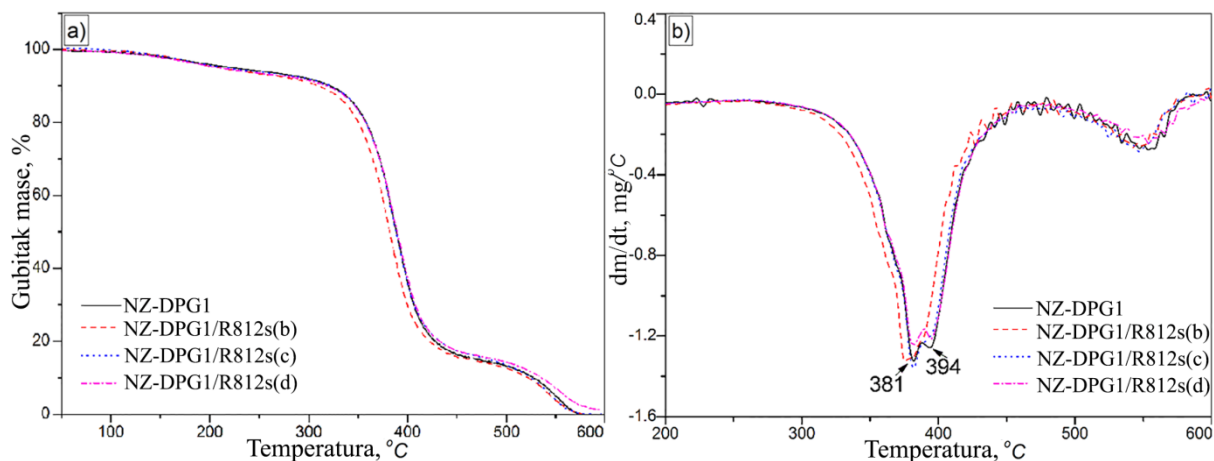
Tabela 4. 9. Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZ-PG1 i 2 smole i nanokompozita koji sadrže SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V nanočestice

<i>Uzorak</i>	<i>Vreme želiranja, min</i>	<i>T_{max}, °C</i>
NZ-PG1	19,2	145
NZ-PG2	14,5	173
NZ-PG2/R380BD(c)	20,0	113
NZ-PG2/R380M(c)	15,7	110
NZ-PG2/R380V(c)	9,5	128

Kraće vreme želiranja ustanovljeno u slučaju NZ-PG2 smole, uz dostizanje T_{max} od 173 °C, ukazuje na veću reaktivnost NZ-PG2 smole u odnosu na NZ-PG1. Veća reaktivnost NZ-PG2 smole posledica je veće pokretljivosti polimernih lanaca. Duže vreme želiranja, 15,7 i 20 minuta, pri nižim vrednostima T_{max} , 110 °C i 113 °C, uočeno je kod uzoraka NZ-PG2/R380M(c) i NZ-PG2/R380BD(c). Kraće vreme želiranja ali i niža T_{max} uočava se kod uzorka nanokompozita na bazi TMEVS modifikovanih čestica SiO₂. Navedeni rezultati ukazuju na uticaj modifikovanih nanočestica SiO₂ na proces umrežavanja NZPE polimerne matrice ostvarivanjem fizičkih interakcija i formiranjem kovalentnih veza. Interakcije između segmenata prisutnih na površini nanopunila, a koji potiču od ostataka modifikatora, i polimernog lanca NZPE smole se uspostavljaju preko vinilne grupe (reakcija propagacije) što utiče na razvijanje više temperature prilikom umrežavanja. Dugi fleksibilni lanci koji potiču od MELU (BD) doprinose povećanju doprinosa sternih smetnji koje utiču na reaktivnost vinilne grupe u uzorku NZ-PG2/R380BD(c), čime se zapravo produžava vreme želiranja potrebno za razvijanje T_{max} . Takođe, nasumičnom orijentacijom ostataka BD utiče da reaktivna mesta koja učestvuju u umrežavanju su manje dostupna što utiče na povećanje vremena želiranja u sistemu SiO₂R380BD/NZPE. Sa druge strane, kod TMEVS modifikovanih nanočestica SiO₂ postoji veća zastupljenost dostupnih reaktivnih vinilnih grupa manje fleksibilnosti što utiče na veću dostupnost za reakcije propagacije iako je dužina organskog fragmenta mala. U slučaju NZ-PG2/R380M(c), prisustvo metil grupe takođe doprinosi povećanju odbojnih sternih interakcija a time doprinose dužem vremenu želiranja (15,7 min).

4.7 Termička svojstva nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

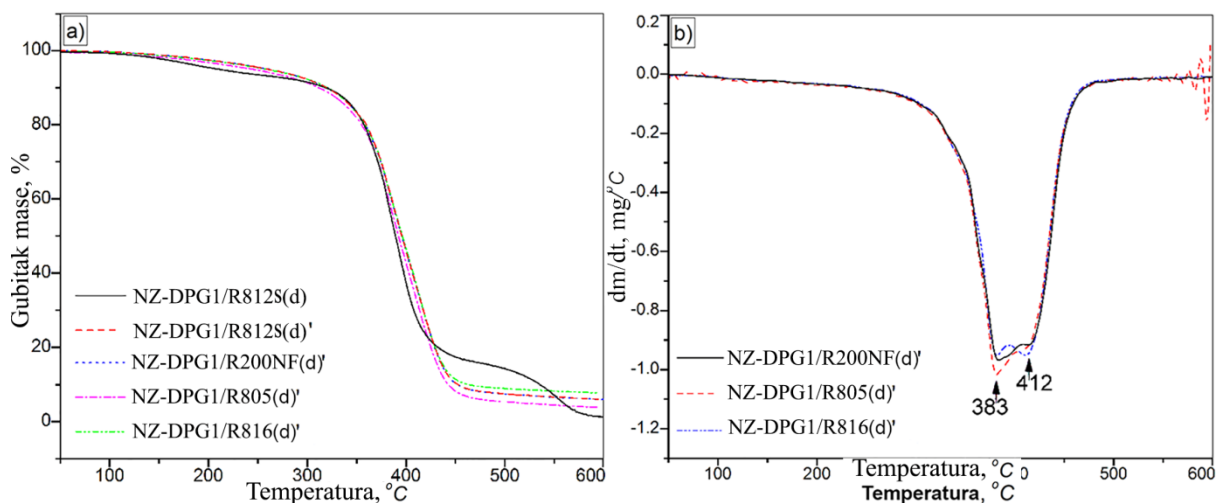
U cilju ispitivanja uticaja sistema za umrežavanje, kao i uticaja različitih funkcionalnih grupa punila na termičku stabilnost umreženih uzoraka nanokompozita izvršena je TG analiza. TG i DTG krive umrežene neojačane smole NZ-DPG1 kao i umreženih uzoraka nanokompozita NZ-DPG1/R812S sa 0,25% (b), 0,5% (c) i 1,0% (d) nanočestica SiO₂R812S kod kojih je korišćen sistem za umrežavanje BP i DMA prikazane su na Slici 4.26.



Slika 4. 26. TG a) i DTG b) krive umrežene NZ-DPG1 i nanokompozita NZ-DPG1/R812S

Termička razgradnja svih ispitivanih uzoraka odigrava se kroz tri procesa od kojih se uočava jedan intenzivan procesa [163,164]. Na temperaturi do 250 °C ostvareni gubitak mase posledica je dehidracije [165], otparavanja neproreagovalog stirena i zaostalih reaktanata niže temperature ključanja. U drugoj fazi termičke degradacije, 250 – 425 °C, dešava se najveći gubitak mase koji je posledica razgradnje strukture polimerne matrice, ali i visokotemperaturnih reakcija kao što su ciklizacije i kondenzacije kojise dešavaju simultanim procesima degradacije i kondenzacije. Kao rezultat ovih reakcija nastaje visokokondenzovani ugljenični materijal. Gubitak mase iznad 450 °C (treća faza degradacije) javlja se usled degradacije kondenzovanih ogranskih ostataka sa površne SiO₂R812S nanočestica, ali može biti i posledica termooksidacije uzoraka [166]. Dva pika na DTG krivama, koji se mogu uočiti na 381 °C i 394 °C, odnose se na termičku razgradnju polimerne matrice [164]. Pik koji se javlja na 381 °C odslikava razgradnju poliestarskih segmenata NZ-DPG1 smole, dok pik na višoj temperaturi oslikava razgradnju segmenata polistirena. Na osnovu profila TG i DTG

krivih kompozitnih materijala zaključuje se da dodatak punila u malim odnosima u NZ-DPG1 matricu (0,25%, 0,5% i 1,0%) ne utiče na termičku stabilnost kompozita za razliku od sistema za umrežavanje (Slika 4.27a). Na Slici 4.27 prikazane su TG i DTG krive NZ-DPG1 nanokompozita koji sadrže 1,0% modifikovanih nanočestica SiO₂ (R812S, R200NF, R805 i R816), umreženih korišćenjem Co-oct i MEKP sistema za umrežavanje. Radi poređenja uticaja sistema za umrežavanje u Tabeli 4.10 prikazane su temperature degradacije za gubitak mase od 5,0%, 50,0% i 70,0% umreženih nanokompozita.



Slika 4. 27. TG a) i DTG b) krive umrežene nanokompozite NZ-DPG1/R812S, NZ-DPG1/R812S', NZ-DPG1/R200NF', NZ-DPG1/R805' i NZ-DPG1/R816'

Tabela 4. 10. Temperature degradacije za gubitak mase od 5 %, 50 % i 70 % umreženih nanokompozita

Uzorak	$T_{(5\%)}$, °C	$T_{(50\%)}$, °C	$T_{(70\%)}$, °C
NZ-DPG1	225,0	389,0	408,0
NZ-DPG1/R812S(b)	208,0	382,0	399,0
NZ-DPG1/R812S(c)	217,0	389,0	408,0
NZ-DPG1/R812S(d)	208,0	389,0	408,0
NZ-DPG1/R812S(d)'	261,0	396,0	417,5
NZ-DPG1/R200NF(d)'	261,0	396,0	417,5
NZ-DPG1/R805(d)'	242,0	392,0	413,6
NZ-DPG1/R816(d)'	261,0	396,0	417,5

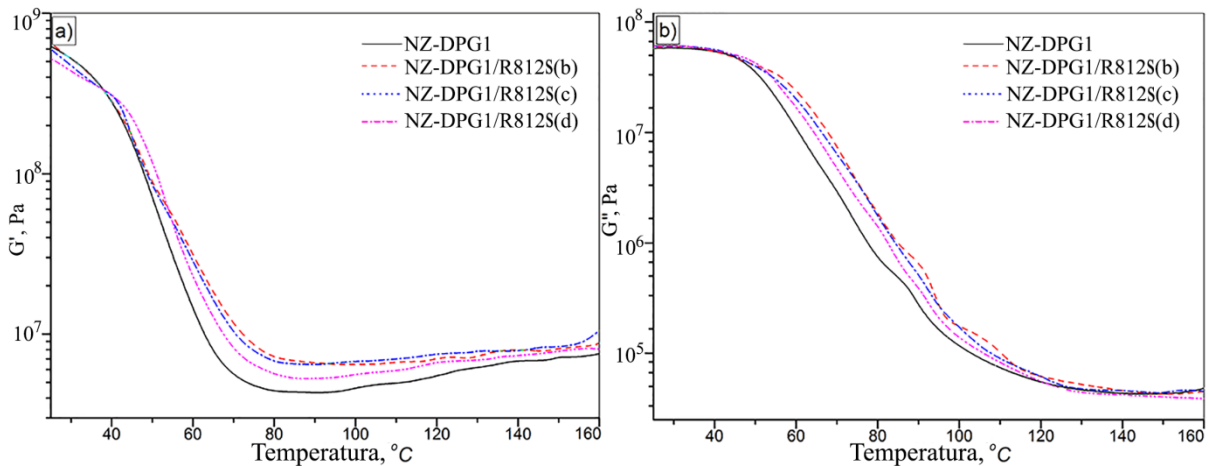
Na osnovu profila TG i DTG krivih uočava se očigledna razlika u procesu degradacije kompozita koji su umreženi različitim sistemima za umrežavanje. U slučaju korišćenja MEKP-a i Co-oct-a degradacija kompozita je dvostepeni proces što je posledica većeg stepena umreženja i homogenosti sistema. Na temperaturama ≤ 250 °C otparava stiren i drugi

zaostali lako isparljivi reaktanti koji stvaraju gubitak mase koji se ne razlikuje u velikoj meri od gubitka mase zabeleženog u ovoj oblasti kod uzoraka kod kojih je kao sistem za umrežavanje korišćen BP/DM (Slika 4.27). Naime, kod uzoraka umreženih sistemom BP/DM zaostaje veća količina isparljivih komponenti i stirena nego kod uzoraka umreženih sistemom Co-oct/MEKP. Iznad 250 °C javlja se nagli gubitak mase koji je posledica razgradnje poliestarske mreže do CO₂ i kondenzovanog ugljeničnog ostatka [165]. Položaj DTG pikova koji odgovaraju razgradnji poliestarskih odnosno segmenata poliestirena pomenen je ka višim temperaturama, 383 °C i 412 °C (Slika 4.27 b)), što ukazuje na veću termičku stabilnost ostvarenu primenom MEKP/Co-oct sistema. Razlike u strukturi na površini SiO₂ ispoljavaju mali uticaj na termičku stabilnost kompozita.

Temperatura degradacije za gubitak mase od 5% ($T_{(5\%)}$) za kompozite umrežene sistemom Co-oct/MEKP je 36 – 53 °C više nego za kompozite umrežene sistemom BP/DM, dok je za gubitak mase od 50% i 70% viša za 7 – 14 °C, odnosno 3,9 – 18,5 °C. Razlika u temperaturama degradacije za isti gubitak mase pripisuje se odličnoj temperaturnoj otpornosti i stabilnosti nanokompozita umreženih sistemom Co-oct/MEKP, što sugerše da ovaj sistem poboljšava termičku stabilnost kompozita.

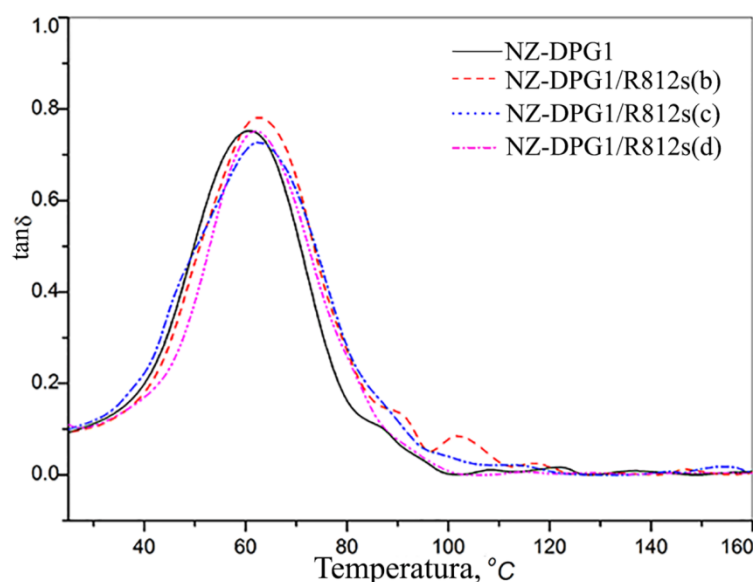
4.8 Dinamičko-mehanička svojstva na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

Hemijski sastav i struktura sintetisanih makromolekula, kao i interakcije između polimernih lanaca i nanopunila ispoljavaju uticaj na kristaliničnost i dinamičko-mehanička svojstva kompozitnih materijala. Rezultati dinamičko-mehaničkih ispitivanja kompozita predstavljeni su kao funkcija viskoelastičnih svojstava, modula sačuvane energije (G'), modula izgubljene energije (G'') i njihovog odnosa (tangens gubitaka- $\tan\delta$) u odnosu na temperaturu. Praćen je odgovor materijala na linearni rast temperature od 25 °C do 160 °C pri konstantnoj frekvenciji od 1Hz. Na osnovu dobijenih DMA dijagrama određena je temperatura prelaza u staklasto stanje $T_{g(\tan\delta)}$. Na Slikama 4.28 i 4.29 prikazani su DMA dijagrami umrežene NZ-DPG1 smole i NZ-DPG1/R812S nanokompozita, dok su u Tabeli 4.11 prikazane vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$ i $T_{g(\tan\delta)}$.



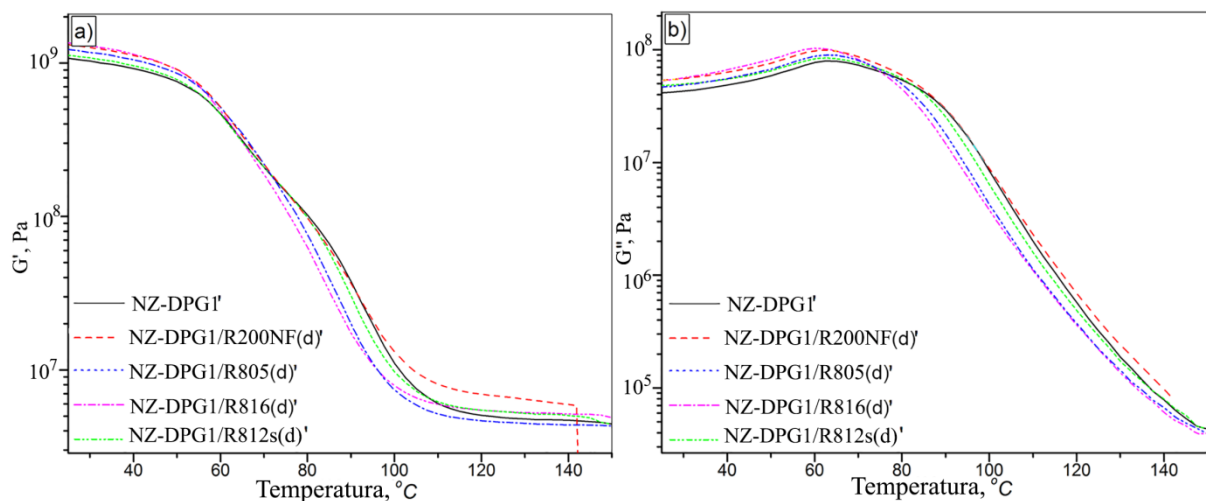
Slika 4. 28. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1 smolu i NZ-DPG1/R812S nanokompozite

Na osnovu profila G' i G'' krivih uočava se da dodatak nanočestica SiO_2 ne utiče na oblik DMA krive umrežene NZ-DPG1 smole. Na temperaturama nižim od $40\text{ }^\circ\text{C}$, u oblasti staklastog stanja, ne uočavaju se značajne razlike u vrednostima modula sačuvane energije (G'_{ss}). U oblasti prelaska iz staklastog u gumoliko stanje počinju da se uočavaju razlike u vrednostima G' . Najniža vrednost modula sačuvane i izgubljene energije uočena je kod čiste umrežene NZ-DPG1 polimerne matrice, dok je najviša vrednost uočena kod umreženog NZ-DPG1/R812S(d) nanokompozita sa 1,0 mas.% punila. U oblasti gumolikog ponašanja ista je zavisnost modula sačuvane energije (G'_{GS}) od količine punila. Sa Slike 4.28 b) upčava se da su vrednosti G'' u celjoj ispitivanoj oblasti manje od vrednosti G' .

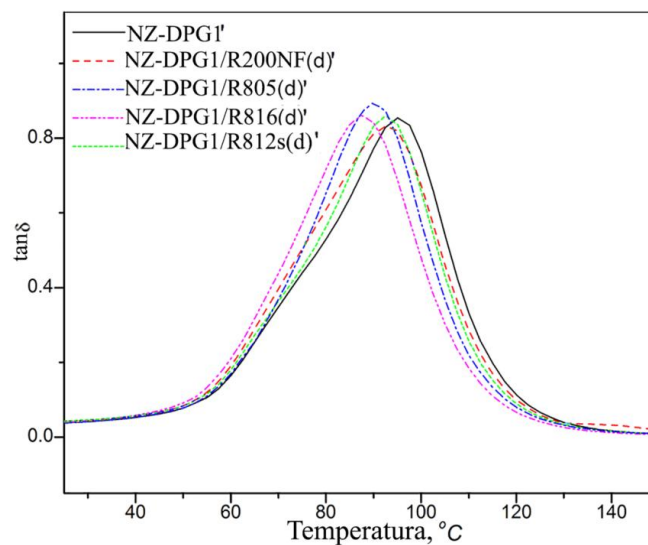


Slika 4. 29. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1 smolu i NZ-DPG1/R812S nanokompozita

Na dijagramu temperaturne zavisnosti $\tan\delta$ uočava se prisustvo pika na oko 60 °C, pri čemu temperatura na kojoj se javlja ovaj pik predstavlja temperaturu prelaza u staklasto stanje ispitivanih uzoraka. Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 4.29 i u Tabeli 4.11 vidi se da prisustvo nanočestica SiO_2 ne dovodi do značajnih promena temperature ostakljivanja polimerne matrice. Dijagrami zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature za umreženu polimernu matricu i kompozite čije umrežavanje je inicirano sistemom Co-oct/MEKP prikazani su na Slikama 4.30 i 4.31, dok su u Tabeli 4.11 prikazane vrednosti G'_{ss} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$ i $T_{g(\tan\delta)}$.



Slika 4. 30. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1' smolu, NZ-DPG1/R200NF(d)', NZ-DPG1/R2805(d)', NZ-DPG1/R816(d)' i NZ-DPG1/R812S(d)' nanokompozite



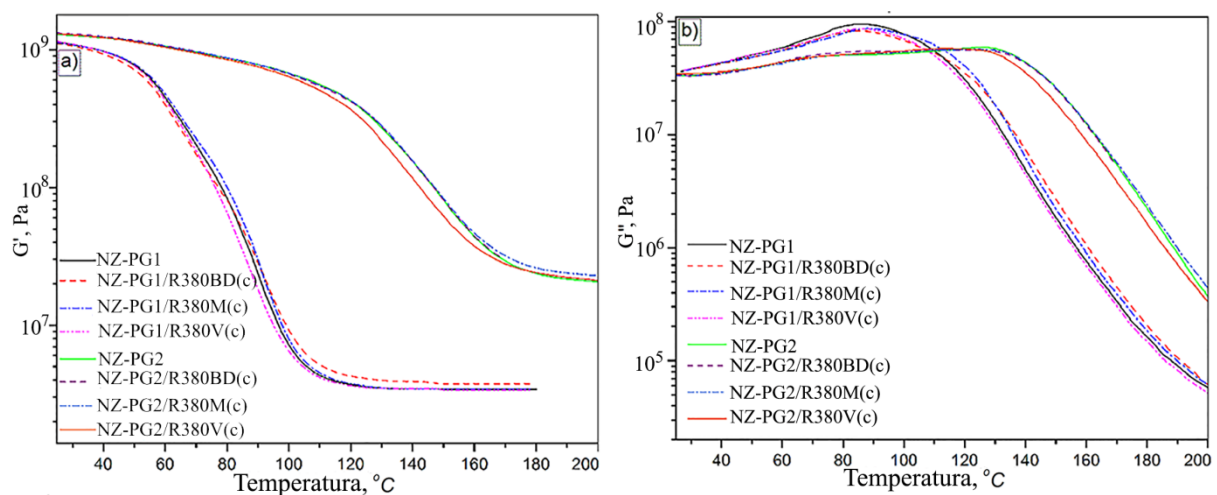
Slika 4. 31. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-DPG1' smolu, NZ-DPG1/R200NF(d)', NZ-DPG1/R2805(d)', NZ-DPG1/R816(d)' i NZ-DPG1/R812S(d)' nanokompozite

Izgled temperaturne zavisnosti modula sačuvane energije prikazane na Slici 4.27a ukazuje da kod ispitanih uzorka nije došlo do naknadnog umrežavanja i da se plato gumolikog ponašanja javlja na oko $T > 120$ °C. Na osnovu vrednosti modula sačuvane energije u platau gumolikog ponašanja uočava se da svi nanokompoziti, izuzev NZ-DPG1/R805(d)' imaju veće vrednosti G'_{GS} u poređenju sa umreženom NZ-DPG1' smolom usled veće gustine umreženja. Za uzorak NZ-DPG1/R200NF(d)' uočena je najveća vrednost G' u platau gumolikog ponašanja, kao i najveća gustina umreženja (Tabela 4.11). Iz vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$ umreženih uzoraka prikazanih u Tabeli 4.11 vidi se da je $T_{g(\tan\delta)}$ kompozita nešto niža u odnosu na vrednost određenu za čistu polimernu matricu, odnosno da je prisustvo modifikovanih čestica punila dovelo do povećanja pokretljivosti segmenata na graničnoj površini između polimerne matrice i punila. Poređenjem vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$ umreženih uzoraka prikazanih u Tabeli 4.11 vidi se da uzorci NZ-DPG1' i NZ-DPG1/R812S(d)' imaju veće vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$ od NZ-DPG1 i NZ-DPG1/R812S(d), što ukazuje da je sistem Co-oct/MEKP efikasniji za umrežavanje ovih uzoraka. Pomeranje $T_{g(\tan\delta)}$ ka višim temperaturama posledica je smanjenja pokretljivosti polimernih lanaca [167] primenom Co-oct/MEKP sistema. Utvrđeno je da DM katalizator inhibira dejstvo MEKP-a, čak i ako se koristi u malim masenim koncentracijama (0,1%), što se odražava na smanjenje temperature prelaza u staklasto stanje NZPE smola [162]. Rezultati dobijeni TG analizom ukazuju da je kod uzoraka umreženih sistemom BP/DM zaostala određena količina isparljivih komponenti koje se mogu ponašati kao plastifikatori i dovesti do smanjenja T_g umreženih uzoraka. Prisustvo isparljivih komponentata je takođe odgovorno i za nepotpuno umrežavanje ovih uzoraka. Pored toga, iz DMA krivih prikazanih na Slici 4.28.a) se može uočiti povećanje G' u oblasti gumolikog ponašanja ($T > 110$ °C) sa povećanjem temperature, što ukazuje da uzorci nisu bili umreženi u potpunosti i da je u toku DMA merenja došlo do naknadnog umrežavanja. Iz tog razloga nije bilo moguće odrediti gustinu umreženja ovih uzoraka. Struktura grupa na površini modifikovanih čestica SiO_2 ne utiče u velikoj meri na profile DMA krivih, kao ni na visinu i površinu $\tan\delta$ pika.

Tabela 4. 11. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$ i $T_{g(\tan\delta)}$ smola i nanokompozita na bazi NZ-DPG1 smoli

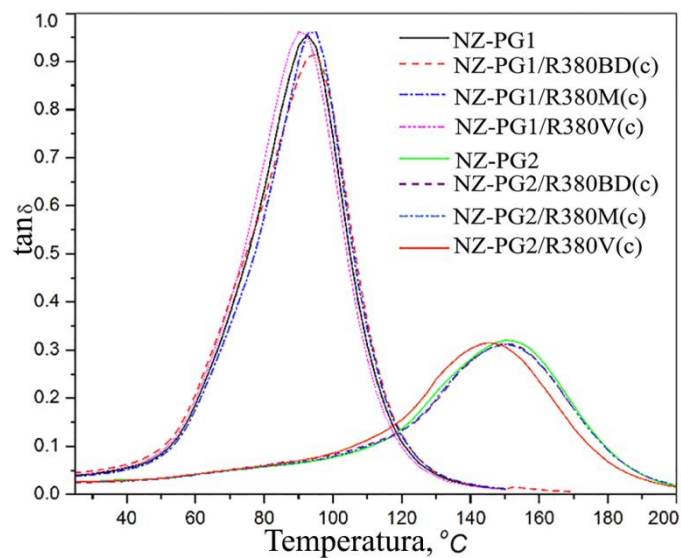
Uzorak	G'_{SS} , MPa	G'_{GS} , MPa	$T_{g(\tan\delta)}$, °C	$\tan\delta$ visina	$\nu \times 10^3$, mol/cm)
NZ-DPG1	420	6,2	60,0	0,77	-
NZ-DPG1/R812S(b)	420	7,7	62,0	0,79	-
NZ-DPG1/R812S(c)	402	7,9	60,0	0,74	-
NZ-DPG1/R812S(d)	400	6,9	61,0	0,78	-
NZ-DPG1'	919	4,9	95,0	0,85	1,6
NZ-DPG1/R200NF(d)'	1140	6,8	93,0	0,83	2,2
NZ-DPG1/R805(d)'	1050	4,7	90,0	0,90	1,6
NZ-DPG1/R816(d)'	1120	5,5	88,0	0,86	1,8
NZ-DPG1/R812S(d)'	960	5,4	93,0	0,86	1,8

Za razliku od neznatnog uticaja površinskih funkcionalnih grupa prisutnih na površini modifikovanih čestica punila na profile dijagrama zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature u okviru grupe kompozita baziranih na istoj polimernoj matrici, struktura polimerne matrice ispoljava veliki uticaj na dinamičko-mehaničke karakteristike kompozitnih materijala. DMA krive koje prikazuju zavisnost G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature za čiste umrežene NZ-PG1 i NZ-PG2 smole i nanokompozite koji sadrže modifikovane nanočestice R380BD, R380M i R380V prikazane su na Slikama 4.32 i 4.33.

**Slika 4. 32.** Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čiste umrežene NZ-PG1 i NZ-PG2 smole i nanokompozite koji sadrže modifikovane nanočestice SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V

Umrežena NZ-PG2 smola i kompoziti sa 1,0% punioca imaju značajno veće vrednosti G' u odnosu na kompozite bazirane na NZ-PG1 smoli u celom temperaturnom regionu. Plato

gumolikog ponašanja je na višim temperaturama ($>180\text{ }^{\circ}\text{C}$) kod NZ-PG2, dok je kod NZ-PG1 na temperaturama $>120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Izuzetno velika razlika u vrednostima G'_{GS} ukazuje na razliku u gustini umreženja između ove dve grupe kompozita koja potiče od razlika u strukturi polimerne matrice. Više vrednosti G'_{GS} kod kompozita na bazi NZ-PG2 smole ukazuju na veću gustinu umreženja u poređenju sa kompozitima na bazi NZ-PG1 smole [168]. Vrednosti modula izgubljene energije kompozita na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 smole imaju različit profil na temperaturama ispod i iznad $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kompoziti na bazi NZ-PG1 smole odeđene su više vrednosti G'' ispod $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok su na višim temperaturama vrednosti G'' manje u odnosu na NZ-PG2 grupu. Takođe, veće vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$, $145 - 151,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, uočavaju se kod nanokompozita baziranih na NZ-PG2 polimernoj matrici. Najniža vrednost $T_{g(\tan\delta)}$ i visine pika $\tan\delta$ u obe grupe nanokompozita uočena je kod uzoraka kod kojih su kao punilo korišćene vinil modifikovane česice $\text{SiO}_2\text{R380V}$. Poznato je da sa porastom visine $\tan\delta$ pika opada gustina umreženja, odnosno raste pokretljivost polimernih lanaca [169]. Širi $\tan\delta$ pik (Slika 4.33.) kod nanokompozita sa NZ-PG2 matricom ukazuje na veću neuniformnost tokom umrežavanja [170,171].

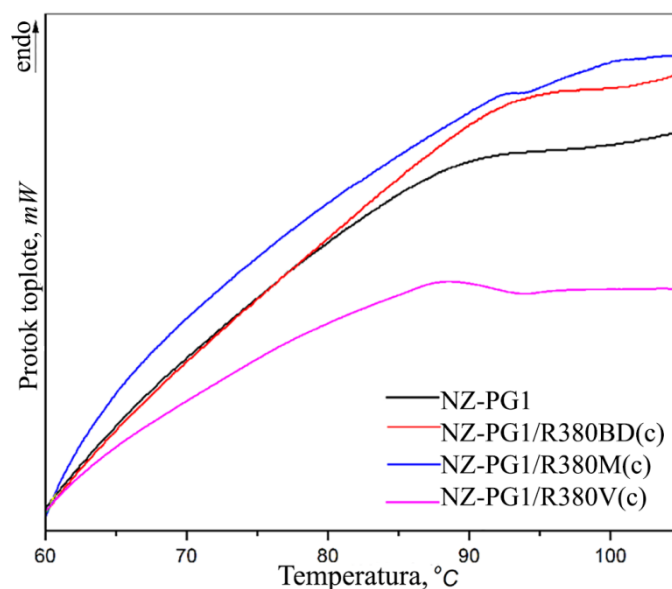


Slika 4. 33. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čiste umrežene NZ-PG1 i NZ-PG2 smole i nanokompozite bazirane na NZ-PG1 i NZ-PG2 smolama

Tabela 4. 12. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$, $T_{g(\tan\delta)}$ i $T_{g(DSC)}$ NZ-PG1 i NZ-PG2 smola i nanokompozita baziranih na njima

Uzorak	G'_{SS} , MPa	G'_{GS} , MPa	$T_{g(\tan\delta)}$, °C	$\tan\delta$ visina	$T_{g(DSC)}$, °C	$v \times 10^3$, mol/cm ³
NZ-PG1	780	3,4	92,4	0,96	92,0	3,4
NZ-PG1/R380BD(c)	720	3,7	95,1	0,92	94,1	3,5
NZ-PG1/R380M(c)	790	3,4	93,8	0,96	93,1	3,4
NZ-PG1/R380V(c)	760	3,4	91,3	0,95	90,0	3,4
NZ-PG2	1100	23,6	151,3	0,32	141,1	5,4
NZ-PG2/R380BD(c)	1200	24,0	151,3	0,32	145,2	5,4
NZ-PG2/R380M(c)	1100	26,0	151,3	0,32	146,3	5,5
NZ-PG2/R380V(c)	1100	24,0	145,0	0,31	145,2	4,3

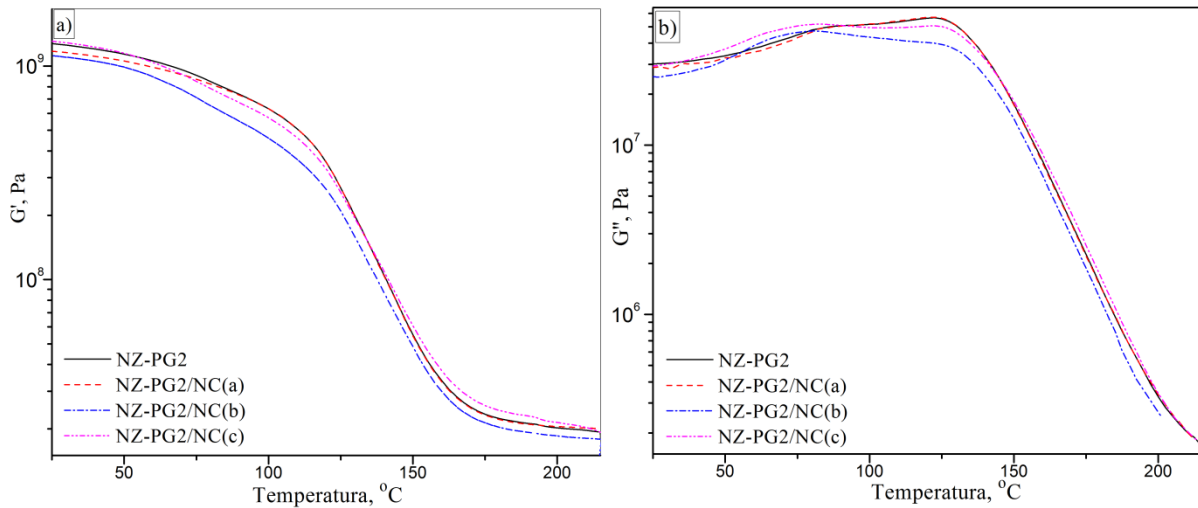
Vrednosti temperatura prelaska u staklasto stanje ispitivanih uzoraka određene su i primenom DSC merenja (Slika 4.34) i dobijene vrednosti $T_{g(DSC)}$ su prikazane u Tabeli 4.12.



Slika 4. 34. DSC krive umrežene NZ-PG1 smole i nanokompozita na bazi NZ-PG1 sa 1,0% modifikovanih nanočestica SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V

Dobijene vrednosti $T_{g(DSC)}$ kompozitnih uzoraka su za 1–5 °C više od $T_{g(DSC)}$ čiste NZ-PG1 odnosno NZ-PG2 smole, što ukazuje na postojanje slabe interakcije između modifikovanih nanočestica SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V i NZ-PG1 i NZ-PG2 matrice, odnosno da prisutne čestice u ispitivanom opsegu koncentracija nemaju značajniji uticaj na pokretljivost segmenata poliestarskih lanaca. Sličan trend je dobijen na osnovu DMA rezultata.

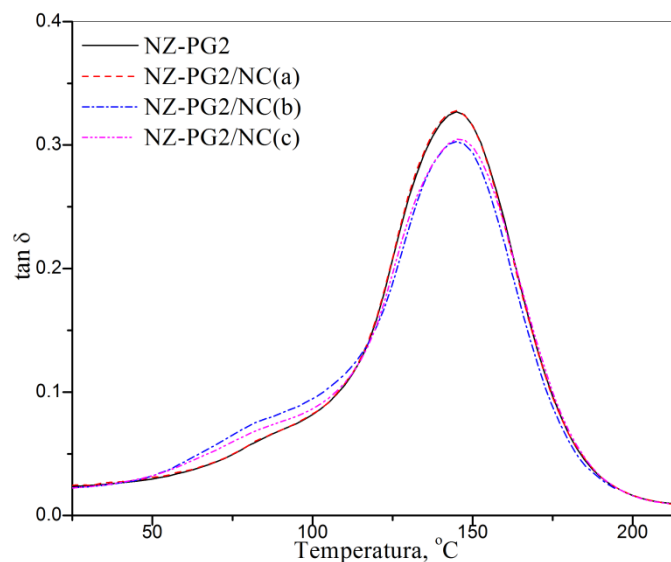
Krive zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i nanokompozite na bazi NZ-PG2 smole sa ojačanjem od nemoifikovanih nanočestica celuloze prikazane su na Slikama 4.35 i 4.36. Odgovarajuće vrednosti G'_{SS} , G''_{GS} očitane su na 50 °C i 185 °C.



Slika 4. 35. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i NZ-PG2/NC(a-c) nanokompozite

Umreženi nanokompozit NZ-PG2/NC(b) sa 1,0 % nemoifikovanih nanočestica celuloze ima nižu vrednost G' u odnosu na čistu umreženu NZ-PG2 smolu i kompozite sa 0,5% i 2,0% nanoceluloze u celom temperaturnom regionu. Plato gumolikog ponašanja dostignut je na temperaturama višim od 180 °C kod svih umreženih uzoraka. Snižavanje vrednosti G' kod nanokompozita posledica je razblaživanja polimera nanocelulozom. Na dijagramima zavisnosti modula G' i G'' od temperature uočavaju se dva pika. Pik na nižoj temperaturi, u opsegu $\approx 55 - 75$ °C za NZ-PG2/NC(b) i (c), odnosno $\approx 75 - 95$ °C za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i nanokompozit NZ-PG2/NC(a), ukazuje na postojanje mikrofaza koje su posledice heterogenog sastava NZ-PG2 matrice, a koje se relaksiraju u oblasti sub-staklastog stanja [172]. Heterogenost NZ-PG2 smole je posledica heterogenosti smeše proizvoda dobijenih katalitičkom depolimerizacijom PET-a (*Metod 3.2 b*). Mala količina zaostalih glikola u DPG2 glikolizatu ne učestvuje u potpunosti u umrežavanju NZ-PG2 smole tako da dolazi do pokretanja ovih segmentata. Pik koji se uočava u intervalu $\approx 114 - 132$ °C za NZ-PG2/NC(b) i (c), odnosno $\approx 107 - 129$ °C za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i nanokompozit NZ-PG2/NC(a), pripisuje se prelasku polimera iz staklastog u gumoliko stanje. Vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$ i visine pika $\tan\delta$ određene za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i

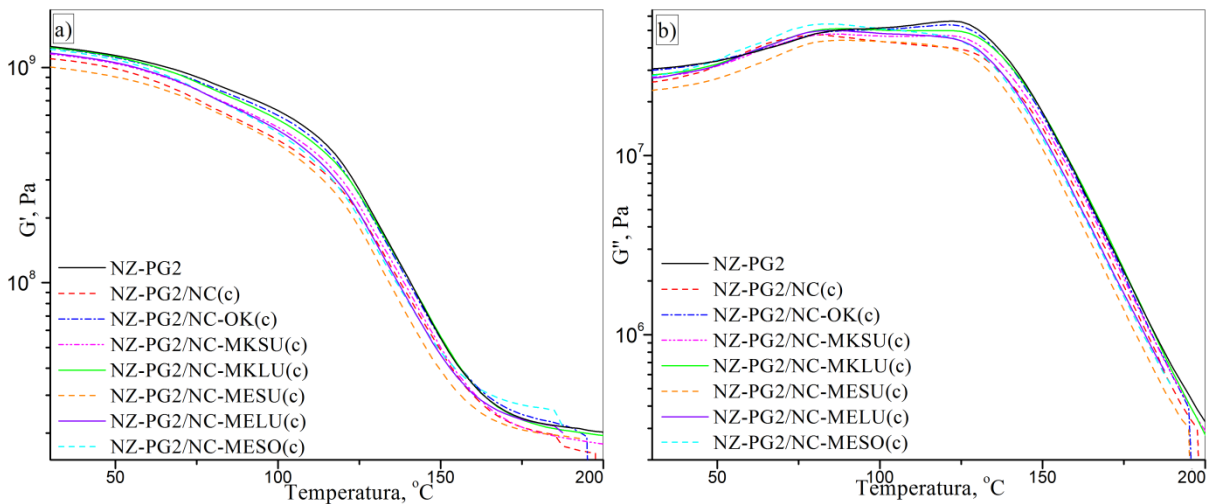
nanokompozite NZ-PG2/NC(a-c) prikazane su u Tabeli 4.13. Svi umreženi materijali imaju približno istu vrednost $T_{g(\tan\delta)}$. Više vrednosti $\tan\delta$ uočavaju se kod umrežene NZ-PG2 smole i nanokompozita NZ-PG2/NC(a), dok sa porastom udela nemodifikovane NC vrednosti $\tan\delta$ opada. Mala razlika u vrednostima G'_{GS} i $T_{g(\tan\delta)}$ ukazuje na malu razliku u gustini umreženja između umrežene NZ-PG2 smole i NZ-PG2/NC(c). Najmanja gustina umreženja određena je za uzorak NZ-PG2/NC(b), a najviša za uzorak NZ-PG2/NC(a). Takođe, na dijagramu zavisnosti $\tan\delta$ od temperature uočavaju se dva pika. Pik na višoj temperaturi se pripisuje prelasku polimera iz staklastog u gumoliko stanje. Na Slikama 4.36. i 4.37. prikazane su krive zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ od temperature za umrežene nanokompozite sa ojačanjem od modifikovane NC.



Slika 4. 36. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i NZ-PG2/NC(a-c) nanokompozite

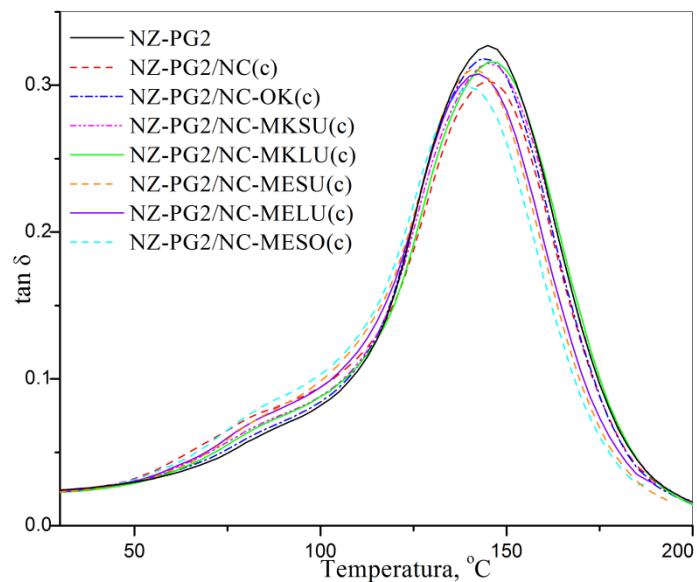
Tabela 4. 13. Vrednosti G'_{SS} , G'_{GS} , visine $\tan\delta$, $T_{g(\tan\delta)}$ za čistu umreženu NZ-PG2 smolu i nanokompozite koji sadrže nanočestice celuloze

<i>Uzorak</i>	G'_{SS} , MPa	G'_{GS} , MPa	$T_{g(\tan\delta)}$, °C	$\tan\delta$ visina	$v \times 10^3$, mol/cm ³
NZ-PG2	1100	23,6	151,3	0,32	5,4
NZ-PG2/NC(a)	1050	23,5	145,0	0,33	6,3
NZ-PG2/NC(b)	989	19,6	145,0	0,30	5,3
NZ-PG2/NC(c)	1150	21,2	146,0	0,30	5,7
NZ-PG2/NC-OK(c)	1112	22,4	145,0	0,32	6,0
NZ-PG2/NC-MKSU(c)	1043	19,4	145,0	0,31	5,2
NZ-PG2/NC-MKLU(c)	1121	20,9	146,0	0,31	5,6
NZ-PG2/NC-MESU(c)	905	19,6	140,0	0,31	5,3
NZ-PG2/NC-MELU(c)	1053	21,6	142,0	0,30	5,8
NZ-PG2/NC-MESO(c)	1087	25,5	140,0	0,30	6,9



Slika 4. 37. Dijagram zavisnosti modula a) sačuvane i b) izgubljene energije od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 1,0 % modifikovanih nanočestica celuloze

Na osnovu prikazanih DMA krivih možemo pratiti uticaj funkcionalnosti čestica na dinamičko-mehaničke karakteristike umreženih kompozita koje sadrže 1,0% modifikovane NC. U oblasti staklastog stanja niže vrednosti G' uočene su kod svih nanokompozita sa 1,0% modifikovane NC u odnosu na čistu umreženu NZ-PG2 smolu, dok je viša vrednost G' u oblasti gumolikog stanja uočena jedino kod NZ-PG2/NC-MESO(c). Najviša vrednost G' u platou ukazuje na bolje mešanje nanofaze u NZ-PG2 matrici [172]. Pretpostavlja se da se bolja distribucija ostvaruje kroz učestvovanje nezasićenih dvostrukih veza AMK-EDA mosta u kopolimerizaciji i različitim međumolekulskim interakcijama preko amidne grupe EDA ostatka. Ostvarivanje ovih interakcija doprinose većem stepenu umreženja što se ogleda dostignutom najvećom gustinom umrežavanja kod uzorka NZ-PG2/NC-MESO(c). Vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$ nanokompozita sa ojačanjem od NC modifikovane OK i MK izolovanim iz SU i LU ne odstupaju od $T_{g(\tan\delta)}$ čiste umrežene NZ-PG2 smole. Grupi kompozita sa ojačanjem od NC modifikovane MK preko AMK-EDA mosta određene su niže vrednosti $T_{g(\tan\delta)}$, 140 – 142 °C. Visina pika $\tan\delta$ kod obe grupe nanokompozita neznatno manja u odnosu na NZ-PG2. Takođe, na dijagramima zavisnosti G'' i $\tan\delta$ od temperature uočavaju se dva pika, od kojih je jedan na nižoj temperaturi, 75 – 95 °C.

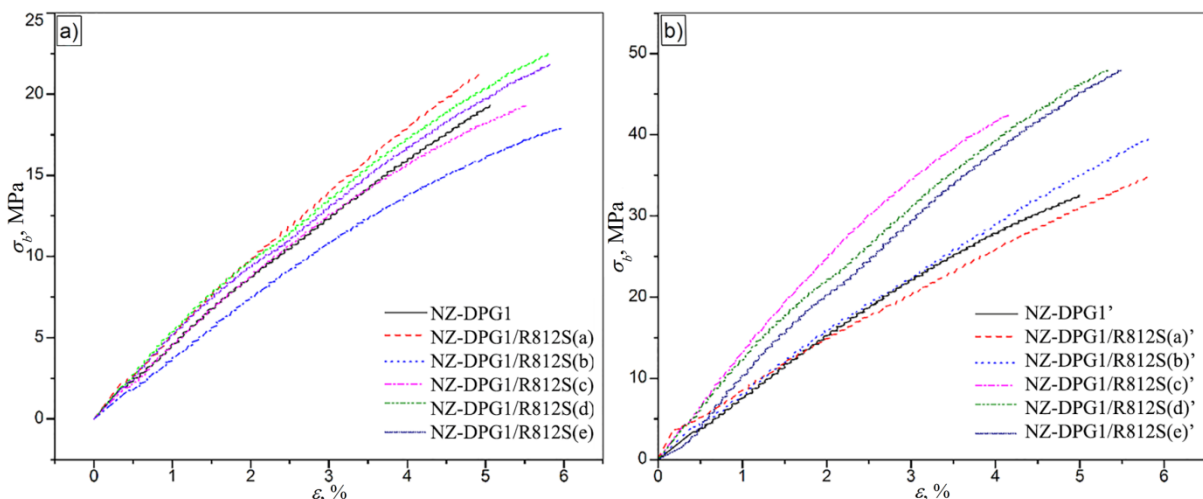


Slika 4. 38. Dijagram zavisnosti tangensa gubitka od temperature za umrežene nanokompozite koji sadrže 1,0 % modifikovanih nanočestica celuloze

4.9 Zatezna svojstva nanokompozita na bazi NZPE smola i nanočestica silicijum-dioksida i celuloze

4.9.1 Ogledi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-DPG smole i modifikovanih nanočestica SiO₂

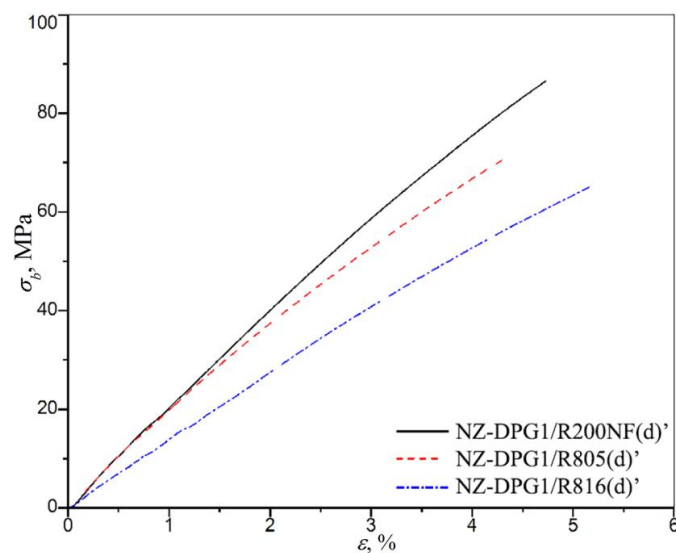
Ugradnjom modifikovanih, neorganskih nanočestica u polimernu matricu dobijaju se ojačani materijali poboljšanih karakteristika koje su od ključnog značaja kako za njihovo procesuiranje tako i za krajnju primenu [63]. Značajno poboljšanje mehaničkih svojstava i termičke stabilnosti NZPE smola postiže se ugradnjom hemijski modifikovanih nanočestica SiO₂ [14,173,174]. Sa ciljem da se ispita uticaj strukture površinskih funkcionalnih grupa SiO₂ na zatezna svojstva nanokompozitnih materijala baziranih na NZ-DPG smoli određene su vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ε) i modula elastičnosti (E) ogledima jednoosnog zatezanja. Rezultati ispitivanja zateznih svojstava nanokompozita na bazi NZ-DPG smole i modifikovanih nanočestica: SiO₂R812S, SiO₂R200, SiO₂R805 i SiO₂R816 prikazani su u Tabeli 4.14., dok su odgovarajuće krive koje pokazuju zavisnost zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja prikazane na Slikama 4.39 i 4.40.



Slika 4. 39. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za NZ-DPG1 smolu i nanokompozite NZ-DPG1/R812S(a-e) umrežene a) sistemom BP/DM i b) Co-oc/MEKP

Na osnovu određenih vrednosti zatezne čvrstoće (Tabela 4.14) izvodi se zaključak da unošenjem nanočestica SiO₂ u NZ-DPG polimernu matricu poboljšava njena zatezna svojstva. Kod nanokompozita NZ-DPG/R812S, čije umrežavanje je inicirano sistemom BP/DM, dodatkom malih količina nanopunila ($\leq 0,25\%$ - NZ-DPG/R812S(b)) ne postiže se

poboljšanje zateznih svojstava materijala. Niže vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti posledica su nehomogene distribucije nanočestica i povećanog broja aglomerata koji utiču na manji stepen umreženosti sistema i smanjenje doprinosa interakcija koji ojačavaju system. U slučaju nanokompozita baziranih na NZ-DPG smoli sa ojačanjem od modifikovanih nanočestica, čije umrežavanje je inicirano sistemom MEKP/Co-oct, povećanje udela do 1,0% nanočestica utiče na porast vrednosti zatezne čvrstoće, jediničnog izduženja i modul elastičnosti kompozita. Pri većim udelima nanopunioca, $\geq 2,0\%$, nije bilo moguće postići homogenu distribuciju u matrici što za posledicu imalo formiranje aglomerata i postizanje lošijih zateznih svojstava.



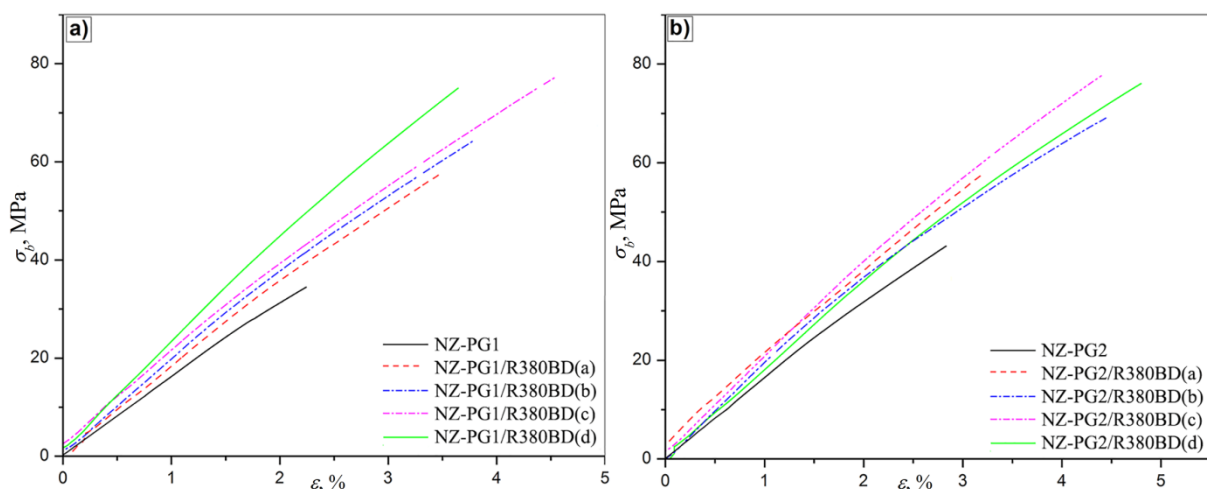
Slika 4. 40. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za nanokompozite na bazi NZ-DPG1 smole i 1,0 mas.% SiO₂R200NF, SiO₂R805 i SiO₂R806 (Co-oct/MEKP sisitem za umrežavanje)

Tabela 4. 14. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita na bazi NZ-DPG1 i modifikovanim nanočestica SiO₂

<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ_b , %	E , MPa	<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ_b , %	E , MPa
NZ-DPG1	19,31	5,10	463	NZ-DPG1'	32,56	4,99	750
NZ-DPG1/R812S(a)	21,36	4,96	360	NZ-DPG1/R812S(a)'	35,10	5,87	669
NZ-DPG1/R812S(b)	17,92	5,96	360	NZ-DPG1/R812S(b)'	39,56	5,81	742
NZ-DPG1/R812S(c)	19,36	5,54	461	NZ-DPG1/R812S(c)'	42,59	4,15	1030
NZ-DPG1/R812S(d)	22,49	5,82	540	NZ-DPG1/R812S(d)'	48,12	5,36	1079
NZ-DPG1/R812S(e)	21,82	5,83	419	NZ-DPG1/R812S(e)'	47,90	5,49	1070
NZ-DPG1/R200NNF(d)'	86,52	4,70	1924				
NZ-DPG1/R805(d)'	70,52	4,30	1834				
NZ-DPG1/R816(d)'	65,20	5,20	1357				

4.9.2 Ogledi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 smola i modifikovanih nanočestica silicijum-dioksida

Sa ciljem da se detaljno ispita uticaj strukture površinskih funkcionalnih grupa i udela nanopunila na zatezna svojstva nanokompozitnih materijala urađeni su ogledi jednoosnog zatezanja umreženih nanokompozita na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 smola i hemijski modifikovanih nanočestica: SiO₂R380BD, SiO₂R380M i SiO₂R380V. Udeo nanočestica variran je od 0,1 do 2,0%. Dalje povećanje udela dovodi do nehomogenosti u strukturi kompozita. Dijagrami zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja nanokompozita NZ-PG1/R380BD(a-d) i NZ-PG2/R380BD(a-d) prikazani su na Slici 4.41, a vrednosti zatezne čvrstoće, jediničnog izduženja i modula elastičnosti prikazane su u Tabeli 4.15. Generalno, razlike u vrednostima σ_b i ε između umrežene neojačane NZ-PG1 i NZ-PG2 smole posledica su razlika u strukturi proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a koji su upotrebljeni za sintezu smola. Veće vrednosti σ_b i ε uočene kod NZ-PG2 smole posledica su homogenije strukture umrežene polimerne matrice, jer se glikolizat upotrebljen u postupku sinteze NZ-PG2 smole sastoji od većeg udela *bis*(2-hidroksilpropil)tereftalata i frakcije (>5%) asimetričnog (2-hidroksietil)(2-hidroksipropil) tereftalata. Proizvod katalitičke depolimerizacije PET-a dobijen klasičnom metodom koji je upotrebljen za sintezu NZ-PG1 smole se sastoji iz približno istih udela asimetričnog i simetričnog glikolizata i slobodnih glikola. Nehomogenost strukture NZ-PG1 smole može izazvati i smanjenje reaktivnosti (propagaciju) tokom umrežavanja.



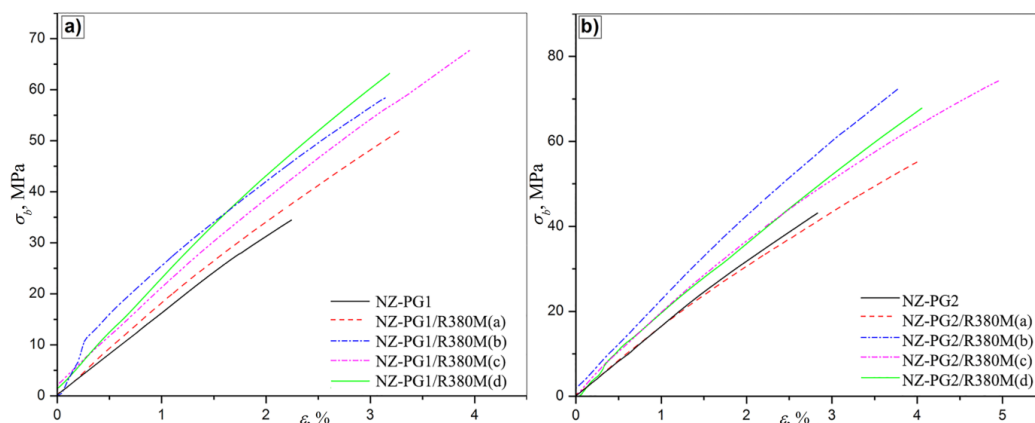
Slika 4. 41. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380BD(a-d) i b) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380BD(a-d)

Tabela 4. 15. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ε) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380BD(a-d) i NZ-PG2/R380BD(a-d)

Uzorak	σ_b , MPa	ε_b , %	E , GPa	Uzorak	σ_b , MPa	ε_b , %	E , GPa
NZ-PG1	34±1,0	2,2	1,5	NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8
NZ-PG1/R380BD(a)	57±1,7	3,5	2,2	NZ-PG2/R380BD(a)	58±1,3	3,2	2,3
NZ-PG1/R380BD(b)	65±1,3	3,8	2,7	NZ-PG2/R380BD(b)	69±1,9	4,5	2,4
NZ-PG1/R380BD(c)	78±1,9	4,6	2,9	NZ-PG2/R380BD(c)	78±1,7	4,4	2,2
NZ-PG1/R380BD(d)	75±1,7	3,6	1,6	NZ-PG2/R380BD(d)	76±1,6	4,8	1,9

Rezultati ispitivanja zateznih svojstava pokazuju da σ_b i E rastu sa porastom udela nanočestica SiO₂ u nanokompozitima baziranim na NZ-PG1 i NZ-PG2 smolama, dok je vrednost ε_b neznatno veća u odnosu na čiste umrežene polimerne matrice. Uvođenjem dugih nezasićenih ugljovodoničnih lanaca na površinu SiO₂ nanočestica hemijskim vezivanjem metil estara lanenog ulja (BD), koji predstavljaju elastičan segment u umreženom kompozitu, postiže se povećanje ε_b vrednosti u odnosu na čisti umreženi polimer. Takođe, u skladu sa svojom strukturom, R380BD nanočestice pokazuju i plastifikujući efekat u procesu umrežavanja i ispitivanja zatezne čvrstoće. Sa porastom udela R380BD nanočestica (0,1–1,0%) zastupljenost elastičnih segmenata u strukturi kompozita raste, što izaziva i porast ε_b . Zatezna čvrstoća NZ-PG1/R380BD i NZ-PG2/R380BD kompozita raste sa porastom udela i najviše vrednosti su određene kod uzoraka sa 1,0% nanopunila.

Na Slici 4.42 prikazani su dijagrami zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja umreženih uzoraka nanokompozita NZ-PG1/R380M(a-d) i NZ-PG2/R380M(a-d), dok su dobijene vrednosti prikazane u Tabeli 4.16.

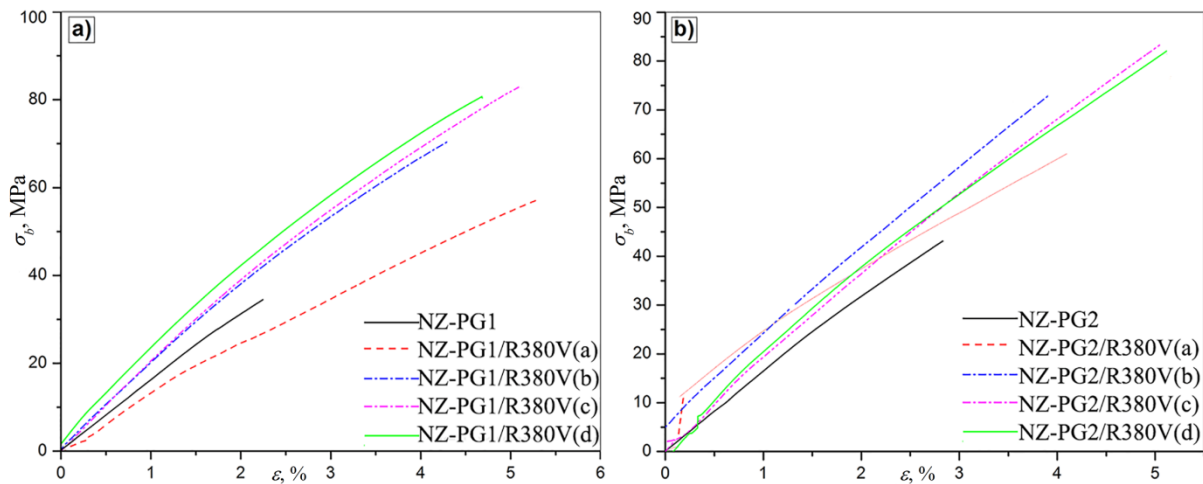


Slika 4. 42. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za ε_b a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380M(a-d) i b) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380M(a-d)

Tabela 4. 16. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ε) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380M(a-d) i NZ-PG2/R380M(a-d)

<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ε %	E , GPa	<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ε %	E , GPa
NZ-PG1/R380M(a)	53±1,3	3,3	1,8	NZ-PG2/R380M(a)	56±1,3	4,0	1,9
NZ-PG1/R380M(b)	59±1,2	3,2	2,0	NZ-PG2/R380M(b)	73±1,6	3,8	2,1
NZ-PG1/R380M(c)	68±1,7	4,0	1,9	NZ-PG2/R380M(c)	75±2,0	5,0	2,0
NZ-PG1/R380M(d)	63±1,7	3,2	2,4	NZ-PG2/R380M(d)	68±1,5	4,0	2,0

Na osnovu vrednosti σ_b , ε i E prikazanih u Tabeli 4.16 uviđa se da porast udela modifikovanih nanočestica SiO₂R380M ispoljava sličan uticaj na zatezna svojstva kompozita kao i porast udela nanočestica SiO₂R380BD. Sa porastom udela nanopunila (do 1,0%) rastu vrednosti σ_b i ε kod nanokompozita NZ-PG1/R380M(a-c) i NZ-PG2/R380M(a-c) i najveća vrednost σ_b je određena za nanokompozite sa 1,0% SiO₂R380M nanočestica. Ugradnja više od 1,0% SiO₂R380M nanopunila smanjuje faznu distribuciju/homogenost u toku umrežavanja, što uslovljava opadanje zateznih performansi kompozita. Guo i saradnici [175] su ispitivali mehanička svojstva polimernih nanokompozita na bazi vinil estarskih smola ojačanih TMSPM modifikovanim nanočesticama aluminijum(III)-oksida (Al₂O₃). Tokom umrežavanja formiraju se veze između modifikovanih nanočestica Al₂O₃ i polimerne matrice koje dozvoljavaju veće lokalne plastične deformacije u vinil estarskoj polimernoj matrici, što dovodi do značajnog povećanja modula elastičnosti sa 2,75 GPa (umrežena vinil estarska smola) na 3,25 GPa i zatezne čvrstoće sa 52,4 MPa na 63,3 MPa ugradnjom 1,0% modifikovanih Al₂O₃ nanočestica [175]. Dijagrami zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja NZ-PG1/R830V(a-d) i NZ-PG2/R830V(a-d) nanokompozita prikazani su na Slici 4.43. a određene vrednosti parametara koji opisuju zatezna svojstva prikazane su u Tabeli 4.17.

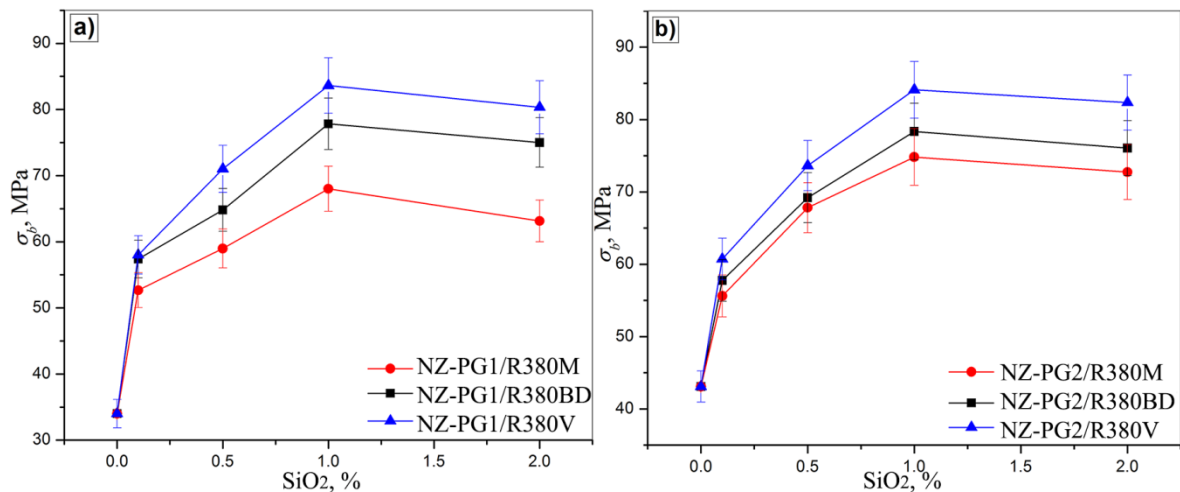


Slika 4. 43. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG1 smolu i nanokompozite NZ-PG1/R380V(a-d) ib) NZ-PG2 smolu i nanokompozite NZ-PG2/R380V(a-d)

Tabela 4. 17. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG1/R380V(a-d) i NZ-PG2/R380V(a-d)

<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa	<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa
NZ-PG1/R380V(a)	58±1,3	5,4	1,7	NZ-PG2/R380V(a)	61±1,4	4,1	1,6
NZ-PG1/R380V(b)	71±1,5	4,3	1,7	NZ-PG2/R380V(b)	74±1,5	4,0	1,9
NZ-PG1/R380V(c)	84±2,0	5,2	1,9	NZ-PG2/R380V(c)	84±1,9	5,1	1,8
NZ-PG1/R380V(d)	80±1,9	4,7	1,6	NZ-PG2/R380V(d)	82±1,9	5,0	1,8

Razmatranjem vrednosti zatezne čvrstoće nanokompozita koji sadrže vinil modifikovane nanočestice SiO₂ uočava se da najveći uticaj na zatezna svojstva ispoljava TMEVS ostatak. Bočni lanci 1,2-dimetoksietil grupa su kratki i orjentisani tako da ne mogu ispoljiti sterne efekte i sakriti reaktivne centre na površini nanopunila. Kanimozhi i saradnici [176] su dokazali da vinil funkcionalizovane čestice ostataka nakon žarenja pirinčane ljuspe ispoljavaju ojačavajući efekat na nezasićenu poliestarsku smolu. Utvrdili su da kompoziti poseduju bolja termička i mehanička svojstva u odnosu na umreženu poliestarsku matricu. Za razliku od TMEVS ostatka, APTMS-BD i TMSPM ostaci usled dužine i fleksibilnosti bočnih grupa (*Slika 3.5 – Eksperimentalni deo*) mogu formirati zatvorene strukture koje utiču na dostupnost reaktivnih vinil centara. Dijagrami zavisnosti zatezne jačine od udela funkcionalizovanih nanočestica SiO₂ prikazani su na Slici 4.44.



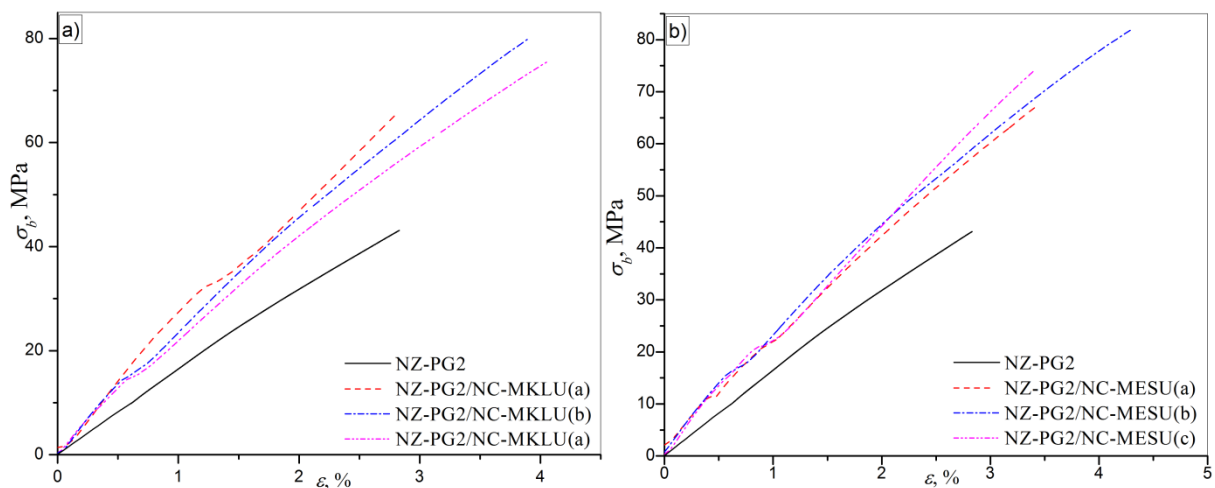
Slika 4. 44. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od udela funkcionalizovanih nanočestica SiO₂

Dobijeni rezultati ispitivanja zateznih svojstava od udela nanopunila ukazuju da sa povećanjem udela raste zatezna čvrstoća kod svih ispitivanih uzoraka nanokompozita do 1,0%. Daljim povećanjem dolazi do neznatnog slabljenja zateznih performansi usled nemogućnosti homogene distribucije nanopunila i formiranja aglomerata u matrici koji predstavljaju tačku slabljenja umreženog nanomaterijala. Aglomerati većih dimenzija oformljeni ugradnjom većih udela nanopunila utiču na interakcije između samih nanočestica SiO₂ kao i na interakcije sa polimernom matricom usled čega dolazi do smanjenja zateznih performansi.

4.9.3 Ogledi jednoosnog zatezanja nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze

Ojačavajući efekat NC u polimernim kompozitima zavisi od strukturnih svojstava kao što su stepen kristaliničnosti, specifična površina, odnos dijametra pora i prirode površinskih grupa NC, ali i od samih uslova izolovanja NC [96]. Silvério i saradnici [96] su dokazali da se kiselom hidrolizom praha kukuruznog klipa u trajanju od 60 minuta dobijaju nanokristali celuloze najvećeg stepena kristaliničnosti i optimalnog odnosa dužine i prečnika kristala koji ispoljavaju najveći ojačavajući efekat u polivinil alkohol (PVA)/NC kompozitima. Takođe je utvrđeno da sa povećanjem udela NC raste i ojačavajući efekat. Pored teksturalnih karakteristika NC, dodatak aditiva ili hemijska modifikacija površine utiče na ispoljavanje ojačavajućeg efekta u polimernim kompozitima. Aditiv tripalmitin, koji predstavlja triglicerid palmitinske kiseline, u poli(buten 1) (PB)/NC kompozitima deluje kao kompatibilizer faza što

dovodi do dobre disperzije celuloze u PB matrici čime se poboljšavaju zatezna svojstva materijala [177]. Sa ciljem da se ispita efekat post-tretmana NC čestica primenom NK CO₂, kao i uticaj površinskih struktura uvedenih esterifikacijom OH grupa NC masnim kiselinama ili metil estrima masnih kiselina preko MA-EDA mostova, izvedeni su ogledi jednoosnog istezanja. Dijagrami zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole i čestica NC modifikovane OK i MK izolovanim iz SU prikazani su na Slici 4.45. Vrednosti σ_b , ϵ i E_b prikazane su u Tabeli 4.18.



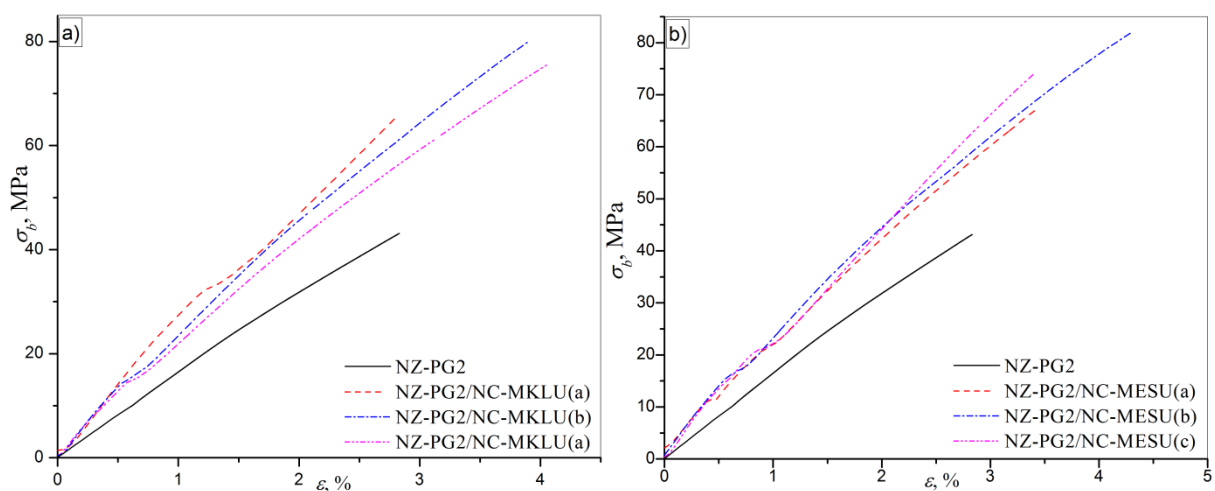
Slika 4. 45. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-OK(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MKSU(a-c) nanokompozite

Tabela 4. 18. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-OK(a-c) i NZ-PG2/NC-MKSU(a-c)

<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa	<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa
NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8	NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8
NZ-PG2/NC-OK(a)	64±1,9	3,5	1,9	NZ-PG2/NC- MKSU(a)	64±1,3	2,9	2,2
NZ-PG2/NC-OK(b)	76±1,9	3,9	2,0	NZ-PG2/NC-MKSU(b)	79±1,7	4,5	1,8
NZ-PG2/NC-OK(c)	71±1,8	4,1	1,8	NZ-PG2/NC- MKSU(c)	69±1,7	3,4	2,0

Uvođenjem nezasićenih veza esterifikacijom površinskih OH grupa sa OK ili MK izolovanim iz SU ili LU, modifikovane čestice NC postaju aktivne u procesu kopolimerizacije sa poliestarskom matricom, što se ogleda u poboljšanju zateznih svojstava kompozita. Zadorecki i Flodin [178] su dokazali da modifikovana celulozna vlakna koja

sadrže reaktivne nezasićene veze učestvuju u kopolimerizaciji sa stirenom. Približno iste vrednosti svih parametara zateznih svojstava, σ_b , ε i E_b , uočene su kod nanokompozita sa ojačanjem od esterifikovanih čestica NC sa OK i MK-SU. Esterifikacijom NC čistom OK na površinu se uvode isključivo ostaci lanaca *cis*-9-oktadekanske kiseline. Kopolimerizacija sa NZ-PG2 smolom se vrši preko nezasićene veze na devetom C atomu, čime se formira homogena struktura polimera. Slobodni ostaci oleinske kiseline u MK-SU povećavaju elastična svojstva kompozita što se ogleda u povećanju jediničnog izduženja. Suncokretovo ulje je heterogenog sastava i pored mononezasićenih kiselina (oleinska kiselina) sadrži u većoj meri i dizasićene masne kiseline (pretežno linolnu - *cis*-9,12-oktadekamsku kiselinu) i niži procenat zasićenih masnih kiselina. Hemijskim vezivanjem MK-SU ostvaruje se heterogenost površine NC što utiče na kopolimerizaciju sa NZ-PG2 matricom. Ostaci zasićenih kiselina ne učestvuju u kopolimerizaciji i mogu zauzeti takvu konformaciju u prostoru da prikriju reaktivne centre (nezasićene veze) na ostacima mono i dinezasićenih kiselina što se ogleda u nižim ojačavajućim svojstvima dodatkom više od 1,0% NC-MKSU čestica. Takođe, kopolimerizacijom ostataka *cis*-9,12-oktadekanske kiseline sa NZ-PG2 matricom ostaju kraći slobodni alkil ostaci koji umanjuju elastična svojstva materijala zbog čega su i određene niže vrednosti jediničnog izduženja i modula elastičnosti kod NZ-PG2/NC-MKSU(c) u odnosu na NZ-PG2/NC-OK(c) kompozit. Na Slici 4.46 prikazane su krive napon-jedinično izduženje (deformacija) nanokompozita NZ-PG2/NC-MKLU(a-c) i NZ-PG2/NC-MESU(a-c), a određene vrednosti parametara koji određuju zatezna svojstva prikazana su u Tabeli 4.19.

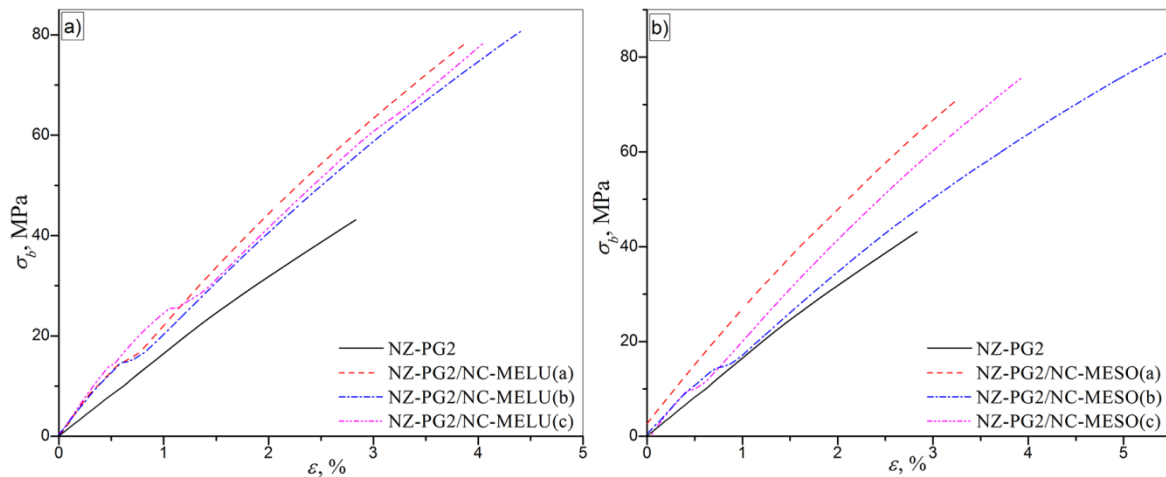


Slika 4. 46. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-MKLU(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MESU(a-c) nanokompozite

Tabela 4. 19. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-MKLU(a-c) i NZ-PG2/NC-MESU(a-c)

<i>Uzorak</i>	σ_b , <i>MPa</i>	ϵ , %	E , <i>GPa</i>	<i>Uzorak</i>	σ_b , <i>MPa</i>	ϵ , %	E , <i>GPa</i>
NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8	NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8
NZ-PG2/NC- MKLU(a)	66±1,6	2,8	2,3	NZ-PG2/NC- MESU(a)	67±1,5	3,4	2,0
NZ-PG2/NC-MKLU (b)	81±1,6	5,4	1,6	NZ-PG2/NC- MESU(b)	82±1,7	4,5	1,8
NZ-PG2/NC-MKLU (c)	75±1,6	3,9	1,9	NZ-PG2/NC- MESU(c)	75±1,4	3,4	2,2

Nanokompoziti koji sadrže čestice NC čija je površina modifikovana MK-LU imaju veću zateznu čvrstoću od grupe kompozita ojačanih NC-OK i NC-MKSU česticama usled bolje disperzibilnosti i homogenije strukture umreženih kompozita. Ostaci MK-LU predstavljaju u najvećoj meri ($\approx 47,0\%$) lance α -linolenske kiseline sa tri nezasićene veze na 9, 12 i 15 C atomu koje učestvuju u kopolimerizaciji sa NZ-PG2 matricom. Veća zastupljenost nezasićenih veza utiče na konstrukciju umreženog polimera. Umetanje AMK-EDA mosta između ostataka masnih kiselina i NC čestica dovodi do povećanja vrednosti σ_b u odnosu na kompozite koji sadrže 1,0% NC za koju su direktno vezane MK. Pored kopolimerizacije preko nezasićenih veza ispoljavaju se i dipol/indukovani dipol interakcije između azota i vodonika indukovane negativnim naelektrisanjem slobodnog elektronskog para na azotu. Najviše vrednosti zatezne čvrstoće i jediničnog izduženja određene su za NZ-PG2/NC-MESO(b). Pri manjim udelima sve modifikovane čestice NC ispoljavaju ojačavajući efekat u odnosu na čistu umreženu NZ-PG2 smolu, ali razdvojenost čestica ne dozvoljava međusobno povezivanje što se ogleda nižim vrednostima jediničnog izduženja u odnosu na kompozite sa 1,0% čestica NC.



Slika 4. 47. Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće od jediničnog izduženja za a) NZ-PG2/NC-MELU(a-c) nanokompozite i b) NZ-PG2/NC-MESO(a-c) nanokompozite

Tabela 4. 20. Vrednosti zatezne čvrstoće (σ_b), jediničnog izduženja (ϵ) i modula elastičnosti (E) nanokompozita NZ-PG2/NC-MELU(a-c) i NZ-PG2/NC-MESO(a-c)

<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa	<i>Uzorak</i>	σ_b , MPa	ϵ , %	E , GPa
NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8	NZ-PG2	43±1,4	2,8	1,8
NZ-PG2/NC-MELU(a)	78±1,8	3,9	2,1	NZ-PG2/NC-MESO(a)	72±1,3	3,3	2,2
NZ-PG2/NC-MELU(b)	81±1,6	4,5	1,9	NZ-PG2/NC-MESO(b)	83±1,8	5,5	1,5
NZ-PG2/NC-MELU(c)	79±1,8	4,1	2,0	NZ-PG2/NC-MESO(c)	74±1,8	3,9	1,9

Sa povećanjem udela čestica NC rastu vrednosti zatezne čvrstoće kod svih uzoraka nanokompozita, dok je jedinično izduženje uslovljeno strukturnim karakteristikama ostataka na površini NC.

5. ZAKLJUČAK I DALJI PRAVCI ISTRAŽIVANJA

Osnovna svrha istraživanja opisanih u disertaciji je priprema i unapređenje dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava kompozitnih materijala baziranih na NZPE smolama i nanočesticama SiO₂ i celuloze. NZPE smole sintetisane su postupkom stupnjevite polikondenzacije iz dvofunkcionalnih produkata katalitičke depolimerizacije PET-a i anhidrida maleinske kiseline. NZPE smole se izdvajaju kao najvažnije termoreaktivne smole koje se upotrebljavaju za proizvodnju umreženih polimernih materijala. Međutim, relativno niska mehanička i termička svojstva čistih umreženih NZPE smola ograničavaju njihovu primenu u progresivnim polimernim kompozitima. Oblikovanje hemijske konstitucije makromolekula izmenom konfiguracije lanaca NZPE smola, ali i dodatak neorganskih ili organskih nanopunila odgovarajućih dimenzija, teksturalnih karakteristika i površinske funkcionalnosti predstavlja dobar metod za prevazilaženje fizičko-hemijskih i mehaničkih nedostataka.

Osnovicu ispitivanja u ovoj doktorskoj disertaciji predstavlja definisanje uslova i kinetike katalitičke depolimerizacije PET-a postupkom glikolize i sinteze NZPE smola, kao i optimizacija površinske funkcionalizacije nanočestica SiO₂ i celuloze i njihove primene u kompozitnim materijalima. Temeljom analizom i objedinjavanjem rezultata eksperimentalnih ispitivanja kinetike katalitičke depolimerizacije PET-a u višku DPG-a i PG-a i sinteze NZPE smola kao najvažniji postignuti rezultati ističe se potvrda da se transesterifikacija PET-a u višku glikola odvija fragmentacijom polimernih lanaca PET-a pri čemu se formira smeša dvofunkcionalnih proizvoda koji sadrže terminalne hidroksilne grupe koje dalje učestvuju u polikondenzaciji sa AMK. Katalitičkom depolimerizacijom PET-a sa DPG-om metodom, koja uključuje azeotropsko izdvajanje EG, dobijena je smeša DPG estara tereftalne kiseline i njihovih izomera, dok depolimerizacijom PET-a sa PG-om, primenom iste metode, proizvod glikolize se sastoji iz većeg udela simetričnog PG estara tereftalne kiseline i manje frakcije asimetričnog. Metod klasične glikolize doprinosi manjoj konverziji reaktanata u proizvode i dobijanju smeše proizvoda koja sadrže u određenoj meri i slobodne glikole, EG i reaktante, bilo da se radi o depolimerizaciji u višku DPG-a ili PG-a. Odsustvo katalizatora onemogućava depolimerizaciju PET-a na temperaturama višim od 220 °C. Rezultati GC i HPLC analize potvrđuju odigravanje depolimerizacije PET-a u višku DPG i PG i određen stepen konverzije reaktanata u proizvode postupkom klasične katalitičke depolimerizacije ili sa azeotropskim izdvajanjem EG ili postupkom nekatalizovane glikolize. NMR i FTIR strukturalna analiza DPG i PG glikolizata potvrđuju da proizvodi predstavljaju

smešu simetričnih i asimetričnih dialkil tereftalata sa dominacijom onih proizvoda koji su nastali depolimerizacijom sa reaktivnijim izomerom glikola i slobodnih neproreagovanih glikola u manjoj meri. Strukturne karakteristike rastvora NZPE smola u stirenu, određene NMR i FTIR spektrometrijom, potvrđuju da postupak katalitičke depolimerizacije PET-a kao i prečišćavanje glikolizata nemaju uticaj na strukturu. Sintetisanim NZ-DPG smolama, baziranim na glikolizatima dobijenim različitim postupcima depolimerizacije PET-a, uporedno su određeni vreme i temperatura želiranja za dva redoks sistema umrežavanja: BP/DM i Co-oct/MEKP. Vreme želiranja NZ-DPG smola umreženih sistemom BP/DM kreće se u intervalu od 7,0 – 8,6 min i neznatno je duže u odnosu na vreme želiranja odgovarajućih nanokompozita. Najkraće vreme, 6,6 min, određeno je za NZ-DPG1/R812S(c). Maksimalna temperatura želiranja, $T_{\max}=90$ °C, određena je na NZ-DPG1 smolu, dok je najniža $T_{\max}=85$ °C određena za NZ-DPG5 smolu. Tokom umrežavanja nanokompozita određena je viša temperatura umrežavanja u odnosu na čiste NZ-DPG smole, a najviša $T_{\max}=98$ °C određena je za NZ-DPG1/R812S(c) nanokompozitni materijal. Primena sistema MEKP/Co-oct kao katalizatora umrežavanja izaziva skraćanje vremena želiranja, sa 7,0 na 3,2 min, uz povećanje maksimalne temperature umrežavanja sa 98 °C na 194 °C. Umrežavanje NZ-PG smola katalizovano je sistemom MEKP/Co-oct koji se pokazao kao efikasniji tokom umrežavanja NZ-DPG1 smole. Vreme želiranja NZ-PG2 smole kraće je od vremena želiranja NZ-PG1 smole, dok je T_{\max} viša (172,9 °C) u odnosu na maksimalnu temperaturu koja se razvija mrežavanjem NZ-PG1 smole. Niže vreme i maksimalne temperature želiranja određene su za nanokompozite na bazi NZ-PG1 i NZ-PG2 smoli i vinil modifikovanih nanočestica SiO₂.

Sintetisane i u potpunosti okarakterisane NZPE smole i nanočestice SiO₂ i celuloze korišćene su za pripremu nanokompozitnih materijala. Primena nanočestica SiO₂ i NC u velikoj meri je ograničena njihovom slabom disperzijom i formiranjem aglomerata u rastvaračima i polimerima. Primena NC u polimernim kompozitima dodatno je ograničena prisustvom velikog broja slobodnih OH grupa prisutnih na površini. Hemijska funkcionalizacija, kao vid uvođenja reaktivnih centara i hidrofobiziranja nanočestica, i post-tretman NK CO₂ dokazani su postupci koji poboljšavaju disperziju nanočestica SiO₂ i NC i omogućavaju njihovu primenu u kompozitima unapređenih svojstava. Funkcionalizacija nanočestica SiO₂ (komercijalna silika Aerosil® 200) izvršena je hemijskim vezivanjem organo-silana tri-metoksi-[3-(N-fenil)amino]propil-silan, dok je funkcionalizacija nanosilike Aerosil® 380 izvršena hemijskim vezivanjem (3-aminopropil)tri-metoksilana, 3-(trimetoksisilil)propil metakrilata i tris(2-metoksi -etoksi)(vinil)silana. U okviru nanočestica

BET specifične površine $220 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$, baziranih na komercijanom proizvodu Aerosil® 200, upoređen je uticaj fenil grupe koja se uvodi vezivanjem NF organo-silana sa uticajem dužine površinskih alkil lancaca na Aerosil® 812S, R805 i R816 nanočesticama na dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita. Organo-silani, APTMS, TMSPM i TMEVS, omogućavaju uvođenje vinil funkcionalizacije na površinu nanočestica SiO_2 , koje učestvuju u kopolimerizaciji sa poliestarskim lancima i stirenom tokom umrežavanja kompozita.

Nanočestice celuloze pripremljene su cepanjem celulozних mikrofibriila kiselom hidrolizom H_2SO_4 . Prinos od 32% stabilne koloidne suspenzije postignut je primenom 64% H_2SO_4 20-to minutnom hidrolizom na $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Hidrofobiziranje i funkcionalizacija površine NC izvršeno je esterifikacijom slobodnih OH grupa masnim kiselinama: oleinskom kiselinom, i nezasićenim masnih kiselina izolovanih iz suncokretovog, lanenog i sojinog ulja, kao i njihovim metil-estrima preko vinilnih reaktivnih -AMK-EDA- mostova. Nakon uvođenja vinil funkcionalnosti na površinu NC, izvršen je post tretman NK- CO_2 u cilju sprečavanja aglomeracije izazvane vakuum sušenjem i očuvanja nanodimenzija. Primenjen NK- CO_2 post-tretman smanjuje stepen kristaliničnosti nanočestica uz obezbeđenje dobre disperzibilnosti, dimenzionalne i termičke stabilnosti. Termička razgradnja NC sušene pod sniženim pritiskom ili u struji NK- CO_2 pod povišenim pritiskom odigrava se u tri koraka. Region termičke razgradnje u kome se odigrava dehidratacija nanočestica je pomeren na višoj temperaturi za NK- CO_2 sušene nemodifikovane i ME-MK modifikovane nanočestice celuloze. Tretman NK- CO_2 omogućava očuvanje nanodimenzija i homogenu raspodelu veličine čestica 93–200 nm srednjeg prečnika čestica. Rezultati FTIR, Raman, SEM i TGA analiza potvrđuju uspešnost funkcionalizacije nanočestica SiO_2 i celuloze.

U ovoj disertaciji prikazana je i uporedna analiza strukturnih, morfoloških, dinamičko-mehaničkih, termičkih i zateznih svojstava nanokompozita na bazi NZPE smola i modifikovanih neorganskih nanočestica SiO_2 i organskih nanočestica celuloze. Ispitan je uticaj tipa i udela nanočestica SiO_2 i celuloze na svojstva ispitivanih kompozitnih materijala. TEM analiza potvrdila je da nanočestice SiO_2 formiraju lančane agregate koji omogućavaju ostvarivanje interakcija sa poliestarskim lancima. Najbolja distribucija uslovljena snažnim π - π intermolekulskim interakcijama nanopunilo/poliestar sa najmanjom zastupljenošću aglomerata u polimernoj matrici postignuta je uvođenjem fenil grupe preko $\text{SiO}_2\text{R200NF}$, kod nanokompozita na bazi NZ-DPG. Kod grupe kompozita na bazi NZ-PG smole i vinil modifikovanih čestica SiO_2 najmanju tendenciju formiranja agregata pokazuju $\text{SiO}_2\text{R380V}$

modifikovane nanočestice SiO₂ sa najvišim stepenom kopolimerizacije sa poliestarskom matricom.

Poređenjem morfologije nanokompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih čestica nanokristalne celuloze uočava se da prisustvo reaktivnih vinil centara iz -AMK-EDA-mosta kod MEMK modifikovane NC, a koje dodatno kopolimerizuju sa poliestarskim lancima, u određenoj meri sprečavaju odvajanje formacija NC i formiranje agregata većih dimenzija, čime se postiže homogenija distribucija za razliku od kompozita sa ojačanjem od NC-MK čestica. Najveći doprinos vinil grupa kopolimerizaciji sa poliestarskom matricom uočava se kod NZ-PG1/NC-MESO nanokompozita.

Dobijeni rezultati DMA analize pokazuju da metod katalitičke depolimerizacije PET-a i korišćeni sistem za umrežavanje imaju izraženiji uticaj na dinamičko-mehanička svojstva NZPE smola od tipa modifikacije SiO₂ nanočestica. $T_{g(\tan\delta)}$ NZ-DPG1' i NZ-DPG1/R812S(d)' umreženih uzoraka određena je na višim temperaturama nego kod uzoraka NZ-DPG1 i NZ-DPG1/R812S(d) što ukazuje da dolazi do smanjenja rotacione pokretljivosti polimernih lanaca primenom Co-oct/MEKP sistema. Veća gustina umreženja određena je za uzorke na bazi NZ-PG2. Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje određene DMA i DSC analizama su približno iste.

U radu su prikazana izvedena statička mehanička ispitivanja na zatezanje kompozitnih materijala koji sadrže modifikovane nanočestice SiO₂ i celuloze i matrice od NZPE smola. Određeni su zatezna čvrstoća, jedinično izduženje i modul elastičnosti prema odgovarajućim standardnim ispitivanjima. Izuzetna mehanička svojstva, zatezna čvrstoća i modul elastičnosti, dobijena su za uzorak nanokompozita NZ-DPG1/R200NF(d)' sa 1,0% nanočestica SiO₂R200NF kod grupe nanokompozita bazirane na NZ-DPG smoli. Poboljšanje i mehaničkih i termičkih svojstava ostvaruje se primenom Co-oct/MEKP katalizatora umrežavanja. Zatezna svojstva svih nanokompozita na bazi NZ-PG smole i SiO₂ nanočestica bolja su od zateznih svojstava čiste smole i vrednosti σ_b , ε i E rastu sa porastom udela nanočestica do 1,0%, nakon čega zatezna svojstva opadaju usled nehomogene distribucije nanočestica. Isti trend je zapažen kod nanočestica celuloze, gde su najviše vrednosti zatezne čvrstoće zapažene kod uzoraka sa -AMK-EDA- vinilnim mostom koji učestvuje u kopolimerizaciji sa poliestarskom matricom što sprečava aglomeraciju nanočestica.

Predstavljeni rezultati pokazuju da sintetisane NZPE smole, kao i pripremljeni nanokompoziti, koji sadrže modifikovane nanočestice SiO₂ i celuloze imaju zadovoljavajuća dinamičko-mehanička i termička svojstva u poređenju sa svojsjtvima poliestarskih smola

objavljenim u literaturi. Predstavljene metodologije funkcionalizacije nanočestica SiO₂ i NC uvode površinske reaktivne centre sposobne da učestvuju u kopolimerizaciji sa poliestarskom matricom čime se ispoljava pozitivan efekat na celokupna fizičko-mehanička, morfološka i termička svojstva kompozita.

6. LITERATURA

- [1] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites, *Polym. Polym. Compos.* 21 (2013) 449–456. doi:10.1002/app.
- [2] S. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manag.* 29 (2009) 2625–2643. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [3] B. Geyer, S. Röhner, G. Lorenz, A. Kandelbauer, Synthesis of ethylene terephthalate and ethylene naphthalate (PET-PEN) block- co -polyesters with defined surface qualities by tailoring segment composition, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 8916–8930. doi:10.1002/app.40731.
- [4] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1453–1477. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [5] C. Lorenzetti, P. Manaresi, C. Berti, G. Barbiroli, Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art, *J. Polym. Environ.* 14 (2006) 89–101. doi:10.1007/s10924-005-8711-1.
- [6] S. Katoch, V. Sharma, P.P. Kundu, Water sorption and diffusion through saturated polyester and their nanocomposites synthesized from glycolyzed PET waste with varied composition, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4378–4387. doi:10.1016/j.ces.2010.03.050.
- [7] D. Suh, O. Park, K. Yoon, The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 461–466. doi:10.1016/S0032-3861(99)00168-8.
- [8] A. Atta, M. Abdel-Raouf, S. Elsaed, A.-A. Abdel-Azim, Curable resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) for coating applications, *Prog. Org. Coatings.* 55 (2006) 50–59. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.11.004.
- [9] M. Kathalewar, N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, V. Bhave, Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 147–156. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.08.023.
- [10] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 638–670. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.
- [11] C. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha, G. Lipóczy, Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface, *Mater.*

- Des. 31 (2010) 185–193. doi:10.1016/j.matdes.2009.06.034.
- [12] G. Güçlü, Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications, *Polym. Bull.* 64 (2010) 739–748. doi:10.1007/s00289-009-0166-4.
- [13] S.S. Moorthy, K. Manonmani, Research on sliding wear behavior of TiO₂ filled glass fiber reinforced polymer composite, *Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol.* 7 (2014) 3356–3361.
- [14] M. Jastrzêbska, H. Janik, D. Paukszta, The investigation of polyester composites filled by modified bentonite, *Polymery.* 59 (2014) 656–661.
- [15] Y. Wang, Y. Guo, R.-X. Cui, Z.-M. Wang, Y.-L. Wu, Preparation and mechanical properties of nano-silica/UPR polymer composite, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 21 (2014) 471–477. doi:10.1515/secm-2013-0051.
- [16] A. May-Pat, F. Avilés, P. Toro, M. Yazdani-Pedram, J. V. Cauich-Rodríguez, Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 96–106. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.11.
- [17] H. Kargarzadeh, R. Sheltami, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite, *Polymer (Guildf).* 56 (2015) 346–357. doi:10.1016/j.polymer.2014.11.054.
- [18] H. Kargarzadeh, R. Sheltami, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, Toughened polyester cellulose nanocomposites: Effects of cellulose nanocrystals and liquid epoxidized natural rubber on morphology and mechanical properties, *Ind. Crops Prod.* 72 (2015) 125–132. doi:10.1016/j.indcrop.2014.12.052.
- [19] G. Siqueira, H. Abdillahi, J. Bras, A. Dufresne, High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado), *Cellulose.* 17 (2010) 289–298. doi:10.1007/s10570-009-9384-z.
- [20] J. Fink, *Reactive polymers fundamentals and applications*, William Andrew Publishing, USA, Norwich, New York, 2005.
- [21] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *Basics of coating technology*, 2nd ed., Bonifatius GmbH, Germany, Paderborn, 2007.
- [22] B. Dholakiya, Unsaturated polyester resin for specialty applications, in: H.E.-D. Saleh (Ed.), *Polyester*, InTech, 2012. doi:10.5772/48479.
- [23] I.V. Szmercsányi, L. Maros, A. Zahran, Investigations of the kinetics of maleate–fumarate isomerization during the polyesterification of maleic anhydride with different glycols, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 513–522. doi:10.1002/app.1966.070100401.
- [24] J. Duliban, Novel amine modifiers for unsaturated polyester resins, *Macromol. Mater. Eng.* 286 (2001) 624. doi:10.1002/1439-2054(20011001)286:10<624::AID-MAME624>3.0.CO;2-U.

- [25] B. Gawdzik, T. Matynia, J. Osypiuk, Influence of TDI concentration on the properties of unsaturated polyester resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1201–1206. doi:10.1002/1097-4628(20010214)79:7<1201::AID-APP70>3.0.CO;2-A.
- [26] K.C. Benton, R. Weinert, Suppressants for unsaturated polyester resins, US5198480 A, 1993.
- [27] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis, L. Mendrinos, Influence of residual polyesterification catalysts on the curing of polyesters, *Microchim. Acta.* 136 (2001) 171–174. doi:10.1007/s006040170049.
- [28] G. Karayannidis, A. Nikolaidis, I. Sideridou, D. Bikiaris, D. Achilias, Chemical recycling of PET by glycolysis: polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate, *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 1338–1347. doi:10.1002/mame.200600243.
- [29] L. Bartolome, M. Imran, B.G. Cho, W. a. Al-Masry, D.H. Kim, Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, *Mater. Recycl. - Trends Perspect.* (2012) 65–84. doi:10.5772/33800.
- [30] A. El Mejjatti, T. Harit, R. Khiari, I. Bouabdallah, F. Malek, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters, *Express Polym. Lett.* 8 (2014) 544–553. doi:10.3144/expresspolymlett.2014.58.
- [31] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, I. Gitsov, A novel catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2301–2301. doi:10.1002/app.12711.
- [32] W. Kern, Encyclopedia of polymer science and technology. plastics, resins, rubbers, fibers, *Chemie Ing. Tech. - CIT.* 44 (1972) 247–248. doi:10.1002/cite.330440432.
- [33] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, D.S. Achilias, Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 98 (2012) 214–220. doi:10.1016/j.jaap.2012.09.007.
- [34] P. Smithers, *The Future of Global PET Packaging to 2017*, 2012.
- [35] V. Sinha, M. Patel, J. Patel, PET waste management by chemical recycling: A review, *J. Polym. Environ.* 18 (2010) 8–25. doi:10.1007/s10924-008-0106-7.
- [36] J. Kim, D. Jeong, C. Son, Y. Lee, E. Kim, I. Moon, Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste, *Korean J. Chem. Eng.* 24 (2007) 1076–1083. doi:10.1007/s11814-007-0124-5.
- [37] N. Ikaladios, Recycling of poly(ethylene terephthalate): identification of glycolysis products, *J. Elastomers Plast.* 32 (2000) 140–151. doi:10.1177/009524430003200203.
- [38] A. Torlakoğlu, G. Güçlü, Alkyd–amino resins based on waste PET for coating applications, *Waste Manag.* 29 (2009) 350–354. doi:10.1016/j.wasman.2008.02.018.
- [39] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz,

- Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1022–1028. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007.
- [40] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2013.
- [41] M. Lu, S. Kim, Unsaturated polyester resins based on recycled PET: Preparation and curing behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 1052–1057. doi:10.1002/app.1189.
- [42] P. Spasojević, V. Panić, J. Džunuzović, A. Marinković, A.J. Woortman, K. Loos, et al., High performance alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles, *RSC Adv.* 5 (2015) 62273–62283. doi:10.1039/C5RA11777A.
- [43] A.R. Zahedi, M. Rafizadeh, S.R. Ghafarian, Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate), *Polym. Int.* 58 (2009) 1084–1091. doi:10.1002/pi.2637.
- [44] D. Nikles, M. Farahat, New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: A review, *Macromol. Mater. Eng.* 290 (2005) 13–30. doi:10.1002/mame.200400186.
- [45] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 15 (2013) 256–263. doi:10.1007/s10163-013-0117-x.
- [46] A.R. Zahedi, M. Rafizadeh, F.A. Taromi, Optimizing synthesis of PET oligomers end capped with phthalic/maleic anhydride via recycling of off grade PET using design of experiments, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 27 (2014) 1256–1277. doi:10.1177/0892705712470266.
- [47] A.R. Zahedi, M. Rafizadeh, F.A. Taromi, Optimization of phthalic/maleic anhydride-endcapped PET oligomers using response surface method, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 417–429. doi:10.1002/pen.23565.
- [48] B. Saha, M. Streat, Transesterification of cyclohexyl acrylate with n-butanol and 2-ethylhexanol: acid-treated clay, ion exchange resins and tetrabutyl titanate as catalysts, *React. Funct. Polym.* 40 (1999) 13–27. doi:10.1016/S1381-5148(98)00004-2.
- [49] M. Lu, M. Shim, S. Kim, Curing behavior of an unsaturated polyester system analyzed by Avrami equation, *Thermochim. Acta.* 323 (1998) 37–42. doi:10.1016/S0040-6031(98)00506-1.
- [50] K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala, *Polymer composites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012. doi:10.1002/9783527645213.
- [51] V. Evora, A. Shukla, Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. A.* 361 (2003) 358–366. doi:10.1016/S0921-5093(03)00536-7.

- [52] X. Yinghong, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude, Nanometre-sized TiO₂ as applied to the modification of unsaturated polyester resin, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 609–611. doi:10.1016/S0254-0584(02)00114-1.
- [53] S. Saravanan, S. Gupta, P. Ramamurthy, G. Madras, Effect of silane functionalized alumina on poly(vinyl butyral) nanocomposite films: Thermal, mechanical, and moisture barrier studies, *Polym. Compos.* 35 (2014) 1426–1435. doi:10.1002/pc.22795.
- [54] M. Zhang, R.P. Singh, Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL₂O₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* 58 (2004) 408–412. doi:10.1016/S0167-577X(03)00512-3.
- [55] L. Guo, X. Xu, Y. Zhang, Z. Zhang, Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylene-matrix nanocomposites, *Polym. Compos.* 35 (2014) 127–136. doi:10.1002/pc.22642.
- [56] Y. Li, C. Han, X. Zhang, J. Bian, L. Han, Rheology, mechanical properties, and biodegradation of poly(ϵ -caprolactone)/silica nanocomposites, *Polym. Compos.* 34 (2013) 1620–1628. doi:10.1002/pc.22562.
- [57] A. Kausar, Masbah-Ullah-Shah, S.T. Hussain, M.Y. Khan, Nanocomposites of poly(thioureaamide) with carbon nanotube: Influence on mechanical, thermal, and morphological properties, *High Perform. Polym.* 25 (2013) 813–821. doi:10.1177/0954008313486498.
- [58] N.M. Ahmed, M.E. Tawfik, A.A. Ward, Characterization of a polymer composite from treated kaolin and unsaturated polyester based on PET waste, *Polym. Compos.* 34 (2013) 1223–1234. doi:10.1002/pc.22529.
- [59] S. Sun, C. Li, L. Zhang, H.L. Du, J.S. Burnell-Gray, Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1643–1652. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.01.012.
- [60] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mater. Res.* 12 (2009) 1–39. doi:10.1590/S1516-14392009000100002.
- [61] L.S. Schadler, S.K. Kumar, B.C. Benicewicz, S.L. Lewis, S.E. Harton, Designed interfaces in polymer nanocomposites: A fundamental viewpoint, *MRS Bull.* 32 (2007) 335–340. doi:10.1557/mrs2007.232.
- [62] H. Zou, S. Wu, J. Shen, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3893–3957. doi:10.1021/cr068035q.
- [63] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232–1261. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.

- [64] S. Spange, Silica surface modification by cationic polymerization and carbenium intermediates, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 781–849. doi:10.1016/S0079-6700(00)00014-9.
- [65] M. Çakir, R. Simsek, A.A. Çelik, Effect of surface modification of fumed-silica on mechanical properties of unsaturated polyester composites, *Asian J. Chem.* 27 (2015) 4120–4124. doi:10.14233/ajchem.2015.19112.
- [66] S. Weis, R. Körner, M.P.M. Jank, M. Lemberger, M. Otto, H. Ryssel, et al., Conduction mechanisms and environmental sensitivity of solution-processed silicon nanoparticle layers for thin-film transistors, *Small.* 7 (2011) 2853–2857. doi:10.1002/sml.201100703.
- [67] D. Moore, S. Krishnamurthy, Y. Chao, Q. Wang, D. Brabazon, P.J. McNally, Characteristics of silicon nanocrystals for photovoltaic applications, *Phys. Status Solidi.* 208 (2011) 604–607. doi:10.1002/pssa.201000381.
- [68] N. Shirahata, Colloidal Si nanocrystals: a controlled organic–inorganic interface and its implications of color-tuning and chemical design toward sophisticated architectures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 7284. doi:10.1039/c0cp02647f.
- [69] A. De Nicola, R. Avolio, F. Della Monica, G. Gentile, M. Cocca, C. Capacchione, et al., Rational design of nanoparticle/monomer interfaces: a combined computational and experimental study of in situ polymerization of silica based nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 71336–71340. doi:10.1039/C5RA13154E.
- [70] J. Nordström, A. Matic, J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Aggregation, ageing and transport properties of surface modified fumed silica dispersions, *Soft Matter.* 6 (2010) 2293. doi:10.1039/b921488g.
- [71] R. Avolio, G. Gentile, M. Avella, D. Capitani, M.E. Errico, Synthesis and characterization of poly(methylmethacrylate)/silica nanocomposites: Study of the interphase by solid-state NMR and structure/properties relationships, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48 (2010) 5618–5629. doi:10.1002/pola.24377.
- [72] R.P. Bagwe, L.R. Hilliard, W. Tan, Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding, *Langmuir.* 22 (2006) 4357–4362. doi:10.1021/la052797j.
- [73] R. Ranjan, Surface modification of silica nanoparticles, PhD Thesis. (2008).
- [74] K. Kanimozhi, P. Prabunathan, V. Selvaraj, M. Alagar, Thermal and mechanical properties of functionalized mullite reinforced unsaturated polyester composites, *Polym. Compos.* 35 (2014) 1663–1670. doi:10.1002/pc.22819.
- [75] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich, Nanocomposites, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handb. Org. Hybrid Mater. Nanocomposites*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2003.
- [76] A. Anand Prabu, M. Alagar, Mechanical and thermal studies of intercross-linked

- networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings, *Prog. Org. Coatings*. 49 (2004) 236–243. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.09.018.
- [77] R.M. Rowell, J.P. Dickerson, *Deterioration and protection of sustainable biomaterials*, American Chemical Society, Washington, DC, 2014. doi:10.1021/bk-2014-1158.
- [78] M. Chaplin, *Cellulose, Water Struct. Sci.* (2002). <http://www1.lsbu.ac.uk/water/cellulose.html>.
- [79] P. Filson, B. Dawson-Andoh, D. Schwegler-Berry, Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp, *Green Chem.* 11 (2009) 1808. doi:10.1039/b915746h.
- [80] N. Hayashi, T. Kondo, Enzymatically produced nano-ordered elements containing cellulose I β crystalline domains of cladophora cellulose, in: *Handb. Polym. Nanocomposites. Process. Perform. Appl.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015: pp. 1–14. doi:10.1007/978-3-642-45232-1_58.
- [81] S. Pirani, R. Hashaikeh, Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production, *Carbohydr. Polym.* 93 (2013) 357–363. doi:10.1016/j.carbpol.2012.06.063.
- [82] T. Stevanović - Janežić, *Hemija Drveta sa Hemijskom Preradom*, Jugoslavija publik, Zavod za udžbenike, Beograd, 1993.
- [83] P. Gatenholm, D. Klemm, Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications, *MRS Bull.* 35 (2010) 208–213. doi:10.1557/mrs2010.653.
- [84] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3479–3500. doi:10.1021/cr900339w.
- [85] I. Siró, D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose*. 17 (2010) 459–494. doi:10.1007/s10570-010-9405-y.
- [86] S.J. Eichhorn, Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications, *Soft Matter*. 7 (2011) 303. doi:10.1039/c0sm00142b.
- [87] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, et al., Nanocelluloses: a new family of nature-based materials, *US Natl. Libr. Med. Natl. Institutes Heal.* 50 (2011) 5438–5466. doi:10.1002/anie.201001273.
- [88] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3941. doi:10.1039/c0cs00108b.
- [89] V. Favier, G.R. Canova, J.Y. Cavallé, H. Chanzy, A. Dufresne, C. Gauthier, Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers, *Polym. Adv. Technol.* 6 (1995) 351–355.
- [90] A. Dufresne, Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial, *Mater. Today*. 16 (2013) 220–227. doi:10.1016/j.mattod.2013.06.004.

- [91] N. Durán, A. Lemes, M. Durán, J. Freer, J. Baeza, A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-products in biethanol production, *J. Chil. Chem. Soc.* 56 (2011) 672–677. doi:10.4067/S0717-97072011000200011.
- [92] Y. Aitomäki, K. Oksman, Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers, *React. Funct. Polym.* 85 (2014) 151–156. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.010.
- [93] K.-Y. Lee, Y. Aitomäki, L.A. Berglund, K. Oksman, A. Bismarck, On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites, *Compos. Sci. Technol.* 105 (2014) 15–27. doi:10.1016/j.compscitech.2014.08.032.
- [94] A. Dufresne, Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals, *Molecules*. 15 (2010) 4111–4128. doi:10.3390/molecules15064111.
- [95] N.S. Çetin, P. Tingaut, N. Özmen, N. Henry, D. Harper, M. Dadmun, et al., Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions, *Macromol. Biosci.* 9 (2009) 997–1003. doi:10.1002/mabi.200900073.
- [96] H.A. Silvério, W.P. Flauzino Neto, N.O. Dantas, D. Pasquini, Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites, *Ind. Crops Prod.* 44 (2013) 427–436. doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.014.
- [97] D. Le Corre, J. Bras, A. Dufresne, Starch nanoparticles: A review, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 1139–1153. doi:10.1021/bm901428y.
- [98] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, et al., Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 5438–5466. doi:10.1002/anie.201001273.
- [99] N. Lin, J. Huang, P.R. Chang, J. Feng, J. Yu, Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid), *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1834–1842. doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.047.
- [100] Y. Habibi, A. Dufresne, Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals, *Biomacromolecules*. 9 (2008) 1974–1980. doi:10.1021/bm8001717.
- [101] H. Namazi, A. Dadkhah, Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 731–737. doi:10.1016/j.carbpol.2009.09.033.
- [102] M. Labet, W. Thielemans, Improving the reproducibility of chemical reactions on the surface of cellulose nanocrystals: ROP of ϵ -caprolactone as a case study, *Cellulose*. 18 (2011) 607–617. doi:10.1007/s10570-011-9527-x.
- [103] J. Yi, Q. Xu, X. Zhang, H. Zhang, Temperature-induced chiral nematic phase changes of suspensions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals, *Cellulose*. 16 (2009) 989–997. doi:10.1007/s10570-009-9350-9.
- [104] J.O. Zoppe, Y. Habibi, O.J. Rojas, R.A. Venditti, L.-S. Johansson, K. Efimenko, et al.,

- Poly(N -isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 2683–2691. doi:10.1021/bm100719d.
- [105] C. Tan, J. Peng, W. Lin, Y. Xing, K. Xu, J. Wu, et al., Role of surface modification and mechanical orientation on property enhancement of cellulose nanocrystals/polymer nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 62 (2015) 186–197. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.11.033.
- [106] Y. Medina-Gonzalez, S. Camy, J.-S. Condoret, Cellulosic materials as biopolymers and supercritical CO₂ as a green process: chemistry and applications, *Int. J. Sustain. Eng.* 5 (2012) 47–65. doi:10.1080/19397038.2011.613488.
- [107] A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger, Ionic liquids and their interaction with cellulose, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6712–6728. doi:10.1021/cr9001947.
- [108] Q. Li, Y.-C. He, M. Xian, G. Jun, X. Xu, J.-M. Yang, et al., Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3570–3575. doi:10.1016/j.biortech.2009.02.040.
- [109] L. Li, E. Kiran, Interaction of supercritical fluids with lignocellulosic materials, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1301–1312. doi:10.1021/ie00079a035.
- [110] Z. Pakowski, Modern methods of drying nanomaterials, *Transp. Porous Media*. 66 (2007) 19–27. doi:10.1007/s11242-006-9019-x.
- [111] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method, *Cellulose*. 19 (2012) 91–102. doi:10.1007/s10570-011-9630-z.
- [112] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, A. Kiziltas, Z. Cai, M. a. Tshabalala, Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity, *Cellulose*. 20 (2013) 2379–2392. doi:10.1007/s10570-013-0019-z.
- [113] B.-G. Li, Y. Zhang, W.-J. Zhang, Z. Hua, Supercritical CO₂ spray drying of ethyl cellulose (EC) for preparing microparticles, *Dry. Technol.* 26 (2008) 464–469. doi:10.1080/07373930801929441.
- [114] F. Liebner, E. Haimer, M. Wendland, M.A. Neouze, K. Schluffer, P. Miethe, et al., Aerogels from unaltered bacterial cellulose: Application of scCO₂ drying for the preparation of shaped, ultra-lightweight cellulosic aerogels, *Macromol. Biosci.* 10 (2010) 349–352. doi:10.1002/mabi.200900371.
- [115] N.T. Qazvini, N. Mohammadi, Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 9088–9096. doi:10.1016/j.polymer.2005.06.118.
- [116] A.K. Saha, S. Das, D. Bhatta, B.C. Mitra, Study of jute fiber reinforced polyester composites by dynamic mechanical analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1505–1513. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990228)71:9<1505::AID-APP15>3.0.CO;2-1.

- [117] P. Penczek, P. Czub, J. Pielichowski, Unsaturated polyester resins: chemistry and technology, in: *Crosslink. Mater. Sci.*, 2005: pp. 1–95. doi:10.1007/b136243.
- [118] E.M.S. Sanchez, C.A.C. Zavaglia, M.I. Felisberti, Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 765–769. doi:10.1016/S0032-3861(99)00184-6.
- [119] V. Morote-Martínez, V. Pascual-Sánchez, J.M. Martín-Martínez, Improvement in mechanical and structural integrity of natural stone by applying unsaturated polyester resin-nanosilica hybrid thin coating, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3146–3155. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.07.027.
- [120] H. Kargarzadeh, R.M. Sheltami, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, Cellulose nanocrystal reinforced liquid natural rubber toughened unsaturated polyester: Effects of filler content and surface treatment on its morphological, thermal, mechanical, and viscoelastic properties, *Polymer (Guildf)*. 71 (2015) 51–59. doi:10.1016/j.polymer.2015.06.045.
- [121] Sudirman, M. Anggaravidya, E. Budianto, I. Gunawan, Synthesis and characterization of polyester-based nanocomposite, *Procedia Chem.* 4 (2012) 107–113. doi:10.1016/j.proche.2012.06.016.
- [122] Z.-Q. Yu, S.-L. You, H. Baier, Effect of organosilane coupling agents on microstructure and properties of nanosilica/epoxy composites, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1516–1524. doi:10.1002/pc.22281.
- [123] M.I. Voronova, O. V. Surov, S.S. Guseinov, V.P. Barannikov, A.G. Zakharov, Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites, *Carbohydr. Polym.* 130 (2015) 440–447. doi:10.1016/j.carbpol.2015.05.032.
- [124] S.K. Ghosh, Composite materials handbook, *J. Mech. Work. Technol.* 11 (1985) 126. doi:10.1016/0378-3804(85)90127-5.
- [125] K. Kaw, *Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed., CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [126] J. Ye, *Laminated composite plates and shells*, Springer London, London, 2003. doi:10.1007/978-1-4471-0095-9.
- [127] X. Shang, Z. Zhu, J. Yin, X. Ma, Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent, *Chem. Mater.* 14 (2002) 71–77. doi:10.1021/cm010088v.
- [128] A. Dufresne, *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*, De Gruyter Germany, 2012.
- [129] M.R. Patel, J.V. Patel, V.K. Sinha, Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 111–115. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.017.
- [130] G. Güçlü, A. Kaşgöz, S. Özbudak, S. Özgümüş, M. Orbay, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 2311–2319.

- doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2311::AID-APP2>3.0.CO;2-B.
- [131] F. Pardal, G. Tersac, Reactivity of polyesters in glycolysis reactions: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2809–2812. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.015.
- [132] R. Bhargava, S. Wang, J.L. Koenig, FTIR Microspectroscopy of polymeric systems, in: *Adv. Polym. Sci.*, 2003: pp. 137–191. doi:10.1007/b11052.
- [133] V. Cecen, Y. Seki, M. Sarikanat, I.H. Tavman, FTIR and SEM analysis of polyester-and epoxy-based composites manufactured by VARTM process, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 2163–2170. doi:10.1002/app.27857.
- [134] A.L. Smith, Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds, *Spectrochim. Acta.* 16 (1960) 87–105. doi:10.1016/0371-1951(60)80074-4.
- [135] D. Stojanović, L. Brajović, A. Orlović, D. Dramlić, V. Radmilović, P.S. Uskoković, et al., Transparent PMMA/silica nanocomposites containing silica nanoparticles coating under supercritical conditions, *Prog. Org. Coatings.* 76 (2013) 626–631. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.12.002.
- [136] K. Szwarz-Rzepka, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski, Preparation and physicochemical properties of functionalized silica/octamethacryl-silsesquioxane hybrid systems, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–15. doi:10.1155/2013/674237.
- [137] N. Joly, R. Granet, P. Branland, B. Verneuil, P. Krausz, New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives—Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 1266–1278. doi:10.1002/app.21783.
- [138] W. Hu, S. Chen, Q. Xu, H. Wang, Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1575–1581. doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.016.
- [139] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 2004.
- [140] K. Schenzel, S. Fischer, E. Brendler, New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy, *Cellulose.* 12 (2005) 223–231. doi:10.1007/s10570-004-3885-6.
- [141] M. Szymańska-Chargot, J. Cybulska, A. Zdunek, Sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by raman and FT-IR spectroscopy, *Sensors.* 11 (2011) 5543–5560. doi:10.3390/s110605543.
- [142] J.H. Wiley, R.H. Atalla, Band assignments in the Raman spectra of celluloses, *Carbohydr. Res.* (1987).
- [143] A.K.Y. Lee, T.Y. Ling, C.K. Chan, Understanding hygroscopic growth and phase transformation of aerosols using single particle Raman spectroscopy in an electrodynamic balance, *Faraday Discuss.* 137 (2008) 245–263.

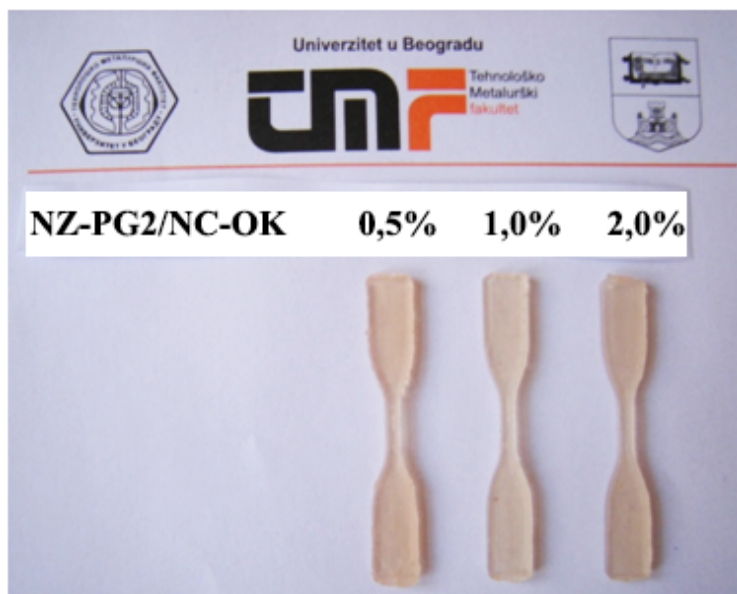
- doi:10.1039/B704580H.
- [144] K. Zhang, A. Feldner, S. Fischer, FT Raman spectroscopic investigation of cellulose acetate, *Cellulose*. 18 (2011) 995–1003. doi:10.1007/s10570-011-9545-8.
- [145] L. Heath, W. Thielemans, Cellulose nanowhisker aerogels, *Green Chem.* 12 (2010) 1448. doi:10.1039/c0gc00035c.
- [146] G. Zu, J. Shen, L. Zou, F. Wang, X. Wang, Y. Zhang, et al., Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors, *Carbon N. Y.* 99 (2016) 203–211. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.079.
- [147] T. Kulomaa, J. Matikainen, P. Karhunen, M. Heikkilä, J. Fiskari, I. Kilpeläinen, Cellulose fatty acid esters as sustainable film materials – effect of side chain structure on barrier and mechanical properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 80702–80708. doi:10.1039/C5RA12671A.
- [148] A. Junior de Menezes, G. Siqueira, A.A.S. Curvelo, A. Dufresne, Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 50 (2009) 4552–4563. doi:10.1016/j.polymer.2009.07.038.
- [149] T. Hirata, T. Nishimoto, DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants, *Thermochim. Acta.* 193 (1991) 99–106. doi:10.1016/0040-6031(91)80177-K.
- [150] M.C. Jecklin, G. Gamez, R. Zenobi, Fast polymer fingerprinting using flowing afterglow atmospheric pressure glow discharge mass spectrometry, *Analyst*. 134 (2009) 1629. doi:10.1039/b819560a.
- [151] B. Tosh, Thermal analysis of cellulose esters prepared from different molecular weight fractions of high alpha-cellulose pulp, *Indian J. Chem. Technol.* 18 (2011) 451–457.
- [152] Z. Sebestyén, E. Jakab, Z. May, B. Sipos, K. Réczey, Thermal behavior of native, washed and steam exploded lignocellulosic biomass samples, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 101 (2013) 61–71. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.011.
- [153] M.S. Amer, *Raman spectroscopy for soft matter applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009. doi:10.1002/9780470475997.
- [154] M. Skrifvars, P. Niemelä, R. Koskinen, O. Hormi, Process cure monitoring of unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, and gel coats by Raman spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1285–1292. doi:10.1002/app.20584.
- [155] S. Parnell, K. Min, M. Cakmak, Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 5137–5144. doi:10.1016/S0032-3861(03)00468-3.
- [156] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3787. doi:10.1039/b507309j.

- [157] F. Caruso, M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, G. Decher, et al., *Nanocomposite science and technology nanocomposite*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2003.
- [158] Y. Chen, S. Zhou, G. Chen, L. Wu, Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins, *Prog. Org. Coatings*. 54 (2005) 120–126. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.03.013.
- [159] Y.C. Ou, Z.Z. Yu, A. Vidal, J.B. Donnet, Effects of alkylation of silicas on interfacial interaction and molecular motions between silicas and rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 59 (1996) 1321–1328. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19960222)59:8<1321::AID-APP16>3.0.CO;2-8.
- [160] I. Kvien, B.S. Tanem, K. Oksman, Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy, *Biomacromolecules*. 6 (2005) 3160–3165. doi:10.1021/bm050479t.
- [161] P. Krishnamachari, R. Hashaikeh, M. Tiner, Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis, *Micron*. 42 (2011) 751–761. doi:10.1016/j.micron.2011.05.001.
- [162] E.A. Osman, A. Vakhguelt, I. Sbarski, S. Mutasher, Curing behavior and tensile properties of unsaturated polyester containing various styrene concentrations, *Malaysian Polym. J.* 7 (2012).
- [163] J.M. Ferreira, O.A.Z. Errajhi, M.O.W. Richardson, Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fibre reinforced unsaturated polyester composites, 25 (2006) 1091–1094. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.07.012.
- [164] S.A. Al Bayaty, A.J. Farhan, Thermal decomposition kinetics unsaturated polyester and unsaturated polyester reinforcement by toner carbon nano powder (TCNP) composites, *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.* 4 (2015) 139–146.
- [165] K.S. Muralidhara, S. Sreenivasan, Thermal degradation kinetic data of polyester, cotton and polyester-cotton blended textile material, *World Appl. Sci. J.* 11 (2010) 184–189.
- [166] A. Baudry, J. Dufay, N. Regnier, B. Mortaigne, Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene, *Polym. Degrad. Stab.* 61 (1998) 441–452. doi:10.1016/S0141-3910(97)00230-9.
- [167] J. Eric McIntyre, T. Rieckmann, S. Volker, D. Brunelle, B. Culbert, A. Christel, et al., *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons, 2003.
- [168] D.M. Crawford, J.A. Escarsega, Dynamic mechanical analysis of novel polyurethane coating for military applications, *Thermochim. Acta.* 358 (2000) 161–168. doi:10.1016/S0040-6031(00)00385-3.
- [169] E.S. Džunuzović, S. Tasic, B. Bozic, K. Jeremic, B. Dunjic, Photoreactive

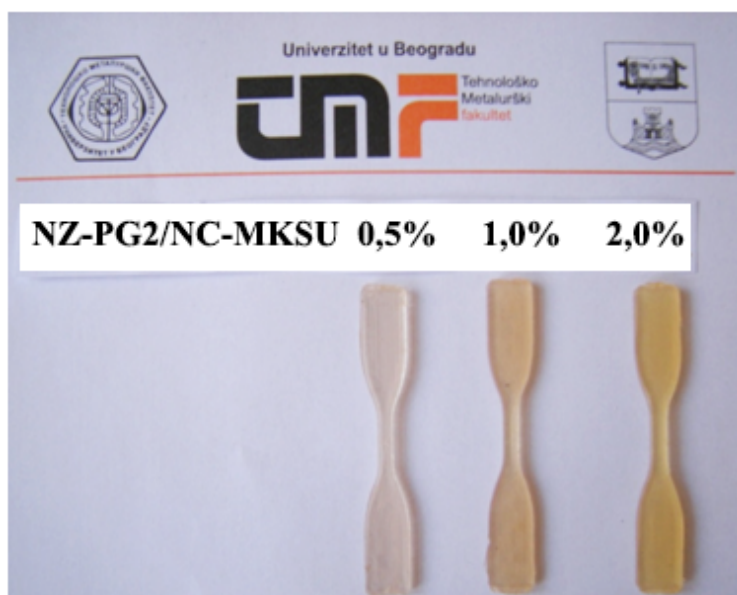
- hyperbranched urethane acrylates modified with a branched saturated fatty acid, 66 (2006) 1097–1105. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.01.016.
- [170] A.R. Kannurpatti, J.W. Anseth, C.N. Bowman, A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 2507–2513. doi:10.1016/S0032-3861(97)00585-5.
- [171] D. Haamann, H. Keul, D. Klee, M. Mo, J. Majer, P. Krajnc, et al., Star shaped polyglycidols end capped with vinyl sulfonate groups and conjugation reaction with dodecylamine, *Macromol. Symp.* 296 (2010) 1–4. doi:10.1002/masy.201051001.
- [172] J. Džunuzović, M. Pergal, R. Poręba, S. Ostojić, N. Lazić, M. Špírková, et al., Studies of the thermal and mechanical properties of poly(urethane–siloxane)s cross-linked by hyperbranched polyesters, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10824–10832. doi:10.1021/ie300927z.
- [173] J. Rusmirović, T. Radoman, E. Džunuzović, J. Džunuzović, J. Markovski, P. Spasojević, et al., Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate, *Polym. Compos.* (2015). doi:10.1002/pc.
- [174] J. Rusmirović, K. Trifković, B. Bugarski, V. Pavlović, J. Džunuzović, M. Tomić, et al., High performances unsaturated polyester based nanocomposites: Effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties, *Express Polym. Lett.* 10 (2016) 139–159. doi:10.3144/expresspolymlett.2016.14.
- [175] Z. Guo, T. Pereira, O. Choi, Y. Wang, H.T. Hahn, Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2800–2808. doi:10.1039/b603020c.
- [176] K. Kanimozhi, P. Prabunathan, V. Selvaraj, M. Alagar, Vinyl silane-functionalized rice husk ash-reinforced unsaturated polyester nanocomposites, *RSC Adv.* 4 (2014) 18157. doi:10.1039/c4ra01125b.
- [177] K. Miyazaki, Y. Takahashi, M. Terano, H. Nakatani, Additive effects of tripalmitin on morphologies and tensile properties of polybutene-1 and its composite with micro fibrous cellulose, *Polym. Bull.* 70 (2013) 1383–1395. doi:10.1007/s00289-013-0911-6.
- [178] P. Zadorecki, P. Flodin, Surface modification of cellulose fibers I: Spectroscopic characterization of modified-cellulose fibers and their copolymerization with styrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 2419–2429.

PRILOG

Slike uzoraka kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze podvrgnutih testivima jednoosnog istezanja.



Slika P 1. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-OK)



Slika P 2. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-MKSU)



Slika P 3. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-MKLU)



Slika P 4. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-MESU)



Slika P 5. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-MELU)



Slika P 6. Umreženi uzorak kompozita na bazi NZ-PG2 smole i modifikovanih nanočestica celuloze (NC-MESO)

Biografija

Jelena Rusmirović, mast. inž. tehnologije, rođena je 14. 05. 1987. godine u Sokobanji. Osnovnu školu završila je u Sokobanji, a srednju medicinsku školu u Zaječaru. Godine 2006. upisala je studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijska tehnologija, studijsko područje Farmaceutsko inženjerstvo i diplomirala 31. 08. 2011. godine, sa prosečnom ocenom 8,29. Završni rad na temu „Ispitivanje uticaja jona srebra na morfologiju srebro/poli(2-hidroksietil metakrilat/poli(etilen glikol) monoakrilat/itakonska kiselina) hibridnih hidrogelova“ odbranila je sa ocenom 10. Master studije završila je 2012. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom 9,25. Završni master rad na temu „Kontrolisano otpuštanje jona srebra(I), bakra(II) i cinka(II) iz hibridnih hidrogelova na bazi (met)akrilata“ odbranila je 28. 09. 2012. na katedri za Hemijsko inženjerstvo sa ocenom 10. Doktorske studije upisala je školske 2012/2013. godine na istom fakultetu - smer Hemijsko inženjerstvo. Ispite na doktorskim studijama je položila sa prosečnom ocenom 10. Završni ispit (pristupni rad za izradu doktorske disertacije) pod nazivom „Uticaj SiO₂ čestica na mehanička svojstva nanokompozitnih materijala baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama dobijenih iz otpadnog PET-a“ je odbranila u oktobru 2013. godine sa ocenom 10,0.

Jelena Rusmirović je od 01. 10. 2014. zaposlena u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu kao istraživač pripravnik, a od 05. 10. 2015. stiče zvanje istraživač saradnik. Trenutno je angažovana na projektu Ministarstva nauke, prosvete i tehnološkog razvoja Republike Srbije: OI 172057 „Usmerena sinteza, struktura i svojstva multifunkcionalnih materijala“, period 2011.–2015., čiji je rukovodilac dr Vladimir Pavlović. Takođe je bila angažovana na projektima „Razvoj novih tehnologija proizvodnje poliola različitih svojstava iz otpadne polietilentereftalatne ambalaže i alkidnih, poliestarskih i poliuretanskih proizvoda baziranih na tim poliolima“ – III i IV faza (2013.–2014.), koji su realizovali Sekretarijat za zaštitu životne sredine grada Beograda i Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Jelena D. Rusmirović je kao koautor i autor do sada učestvovala u izradi i publikaciji ukupno 28 radova u kategorijama: M21-3, M23-1, M24-2, M33-19, M34-2, M52-1, kao i 4 nova tehnološka postupka (oznaka grupe M82-4 tehnološka postupka) i odbranila je Master tezu, kategorija: M72-1. Iz oblasti istraživanja kojoj pripada predložena tema doktorske

disertacije, kandidat je autor 2 naučna rada objavljena u vrhunskom međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M21-2 rada) i 8 saopštenja prikazanog na međunarodnom skupu (oznaka grupe M30: vrsta rezultata M33-8 saopštenja).

Spisak objavljenih radova i saopštenjaKategorija M₂₁:

1. **Jelena Rusmirović**, Tijana Radoman, Enis Džunuzović, Jasna Džunuzović, Jasmina Markovski, Pavle Spasojević, Aleksandar Marinković, Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate, *Polymer Composites*, (2015), *early view*. DOI 10.1002/pc.23613 (IF=1,634). ISSN: 1548-0569
2. **Jelena Rusmirović**, Kata Trifković, Branko Bugarski, Vladimir Pavlović, Jasna Džunuzović, Miloš Tomić, Aleksandar Marinković, High performance unsaturated polyester based nanocomposites: Effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties, *Express Polymer Letters*, (2016), 10 (2), 139-159, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.14 (IF=2,761). ISSN 1788-618X

Kategorija M₂₄:

1. **Jelena Rusmirović**, Aleksandra Božić, Marina Stamenović, Pavle Spasojević, Milica Rančić, Ivana Stojiljković, Aleksandar Marinković, Alkyd nanocomposite coatings based on waste PET glycolyzates and modified silica nanoparticles, *Zaštita Materijala*, (2016), 57 (1), 47–54, DOI: 10.5937/ZasMat1601047R.

Kategorija M₃₃:

1. **Jelena Rusmirović**, Nevena Prlainović, Ivana Popović, Milena Milošević, Jasmina Markovski, Anđela Živković, Aleksandar Marinković, Techno-economic analysis of unsaturated polyester production from waste PET, 5th International Conference "Economics and Management-Based on New Technologies" EMoNT 2015, Vrnjačka Banja, Serbia (2015), A-46, 460-466, ISBN 978-86-6075-055-8.
2. **Jelena Rusmirović**, Aleksandra Božić, Dominik Brkić, Marina Stamenović, Vladimir Pavićević, Emilia Rajčić, Ivana Stojiljković, Aleksandar Marinković, Alkyd coatings based on waste PET glycolyzates, X International Symposium on Recycling Technologies and Sustainable Development, Bor, Serbia (2015), 159-165, ISBN:987-86-6305-037-2.
3. **Jelena Rusmirović**, Vuk Tomić, Jasmina Markovski, Milica Rančić, Aleksandar Marinković, Mechanical properties of nanocomposite materials based on unsaturated polyester resin obtained from waste pet and nanocellulose, 14th international conference "Research and development in mechanical industry" - RADMI, Application of mechanical engineering in other industrial fields, Topola, Serbia (2014), E-25, 919-926, ISBN 978-86-6075-048-0.
4. **Jelena Rusmirović**, Vuk Tomić, Luka Milošević, Ismail Ajaj, Ivana Popović, Jasmina Markovski, Aleksandar Marinković, The effect of SiO₂ nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled pet, Proceedings Vol., 4th International Conference "Economics and Management-Based on New Technologies" EMoNT, Vrnjačka Banja, Serbia (2014).
5. **Jelena Rusmirović**, Aleksandra Vojvodić-Ostojić, Janković M.D., Jasmina Markovski, Enis Džunuzović, Pavle Spasojević, Aleksandar Marinković, Production of unsaturated polyester resin from polyethylene terephthalate (PET) and composite materials used in construction and industry, 13th international conference "Research and development in mechanical industry" - Application of mechanical engineering in other industrial fields, Kopaonik, Serbia (2013), D-33, 948 – 953, ISBN 978-86-6075-042-8.

Kategorija M₆₄:

1. **Jelena Rusmirović**, Milica Rančić, Vladimir Pavlović, Aleksandar Marinković, Chemical modification of cellulose nanocrystals for high-performance reinforced composites, Third Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade, Serbia (2015), Book of abstracts p.76, ISBN 978-86-7132-059-7.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Јелена Русмировић

Број индекса

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Динамичко-механичка и термичка својства композита базираних на незасићеним полиестарским смолама и модификованим наночестицама силицијум-диоксида и целулозе“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 13.06.2016. године

Јелена Русмировић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена Русмировић

Број индекса 4012/12

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада „Динамичко-механичка и термичка својства композита базираних на незасићеним полиестарским смолама и модификованим наночестицама силицијум-диоксида и целулозе“

Ментор др Александар Маринковић, доцент

Потписани Јелена Русмировић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 13.06.2016. године

Јелена Русмировић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Динамичко-механичка и термичка својства композита базираних на незасићеним полиестарским смолама и модификованим наночестицама силицијум-диоксида и целулозе“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 13.06.2016. године

Јелена Русмировић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.