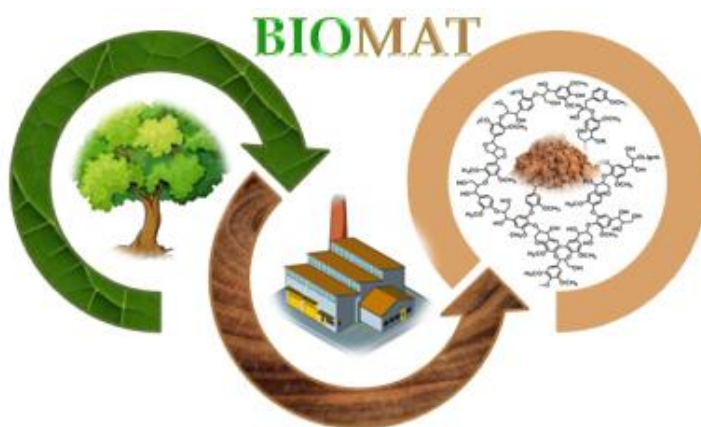


УНИВЕРЗИТЕТ Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ ВО СКОПЈЕ, МАКЕДОНИЈА



Дел 3

Зелени композити добиени со валоризација на лигнин од дрво и нивна карактеризација

автори:

ЈАДРАНКА БЛАЖЕВСКА ГИЛЕВ, МАРИЈА ПРОШЕВА, АНДРЕА ПЕТАНОВА

Скопје 2025

Е-скриптата беше креирана
како дел од проектот насловен

„Подобрување на наставните компетенции во областа на дизајнирање на биоматеријали од новата генерација од дрвен отпад “

Проект бр.: 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133
Програма Еразмус+:
KA220-HED – Соработка во високото образование.

1. Ласерска аблација

Вовед

Ласер е кратенка која означува засилување на светлината со стимулирана емисија на зрачење (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation – LASER). Ласерите се карактеризираат со монохроматност, односно се генерира зрак со една бранова должина, кохерентност, сите фотони имаат иста поларизација и колимација, односно ласерскиот зрак не се дисперзира и може да се фокусира во точка со мал дијаметар (Claverie, 2020). Под поимот аблацијата се подразбира отстранување на материјал преку топење или испарување предизвикано од апсорпција на енергија, како на пример од електрични празнења или ласерски зрак. При ласерската аблација се користи ласерска енергија за отстранување на материјал преку топење, сублимација, јонизација, ерозија или експлозија, при што се формира пареа, плазма или фини честички. Ласерската аблација може да биде термички или нетермички процес за отстранување на атоми од цврсти материји со употреба на континуиран бран (continuous wave – CW) или пулсирачки ласер. Ласерите со континуиран зрак емитираат континуиран зрак, додека пулсирачките ласери емитираат зрак со кратко времетраење (Russo et al., 2007; D. Zhang and Guan, 2014).

При ирадијација на една цврста површина со континуиран или пулсирачки ласер, материјалот почнува да се загрева поради апсорпција на ласерска енергија. Како резултат на ова топлинското движење на некои честички се забрзува. Откако апсорбираната енергија ќе ја надмине енергијата на сублимација, овие честичките на цврстиот материјал почнуваат да испаруваат или сублимираат, односно над материјалот се формира облак од „пареа“, односно дел од материјалот е аблатиран. Брзината на ласерска аблација $\dot{N}$, се дефинира како аблатирани честички по единица површина во секунда, формула 1.

$$\dot{N} = \rho d / \tau m \quad (1)$$

Каде, τ е времетраењето на ласерскиот пулс, ρ ја претставува густината на таргетот, d е дебелината на аблатираниот материјал и m е масата на аблатираните атоми (D. Zhang and Guan, 2014).

Во зависност од времетраењето на ласерскиот зрак и интеракциите меѓу фотоните на ласерот и материјалот, механизмите на ласерска аблација може да се поделат во две групи:

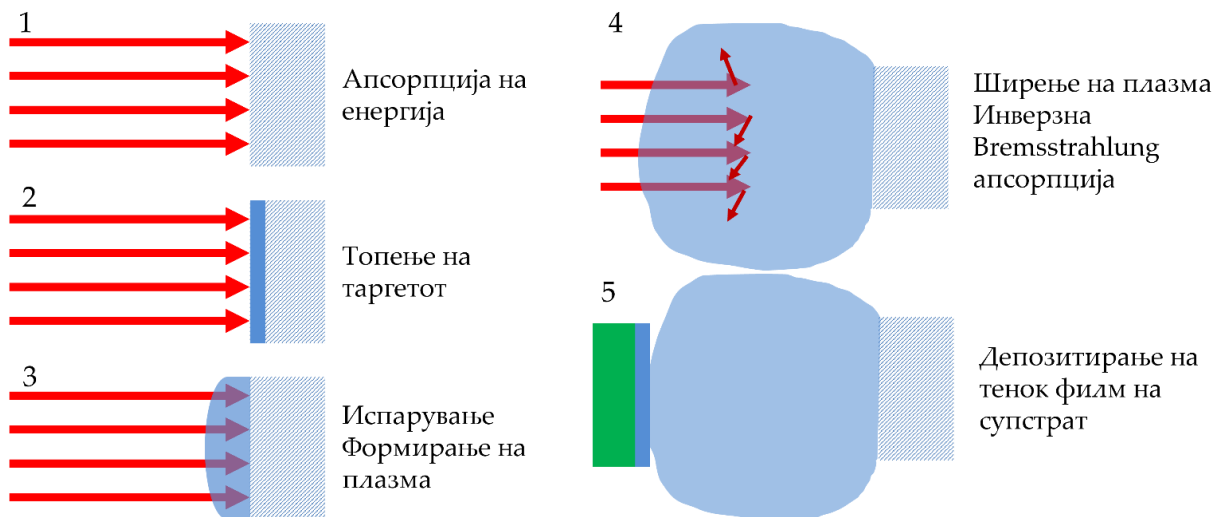
- Термичка аблација – материјалот ја апсорбира ласерската енергија и ја претвора во топлина, како резултат на ова материјалот почнува да испарува. Овој механизам зависи од термичките карактеристики на материјалот (термичка спроводливост и точка на топење). Термичката аблација главно се јавува при аблатирање со подолги ласерски пулсови (Ravi-Kumar et al., 2019).
- Фото-хемиска аблација – се јавува кога енергијата на ласерскиот зрак е доволно висока за да предизвика директно кинење на хемиските врски во материјалот без значително зголемување на температурата. Како резултат на ова, материјалот кој се аблатира претрпува незначителни термички оштетувања. Фото-хемиската аблација

е карактеристична за ултравиолетови ласери кои имаат висока фотонска енергија (Ravi-Kumar et al., 2019).

Пулсирачката ласерска аблација е често користена техника за депозитирање на тенки филмови, така што депозицијата со користење на ласер се нарекува пулсирачка ласерска депозиција и се одвива во неколку чекори:

- 1) Ласерска аблација и формирање на плазма: Пулсирачки ласерски зрак со висока енергија е фокусиран врз површината на таргетот (материјалот што се аблатира), предизвикувајќи брза апсорпција на енергија и загревање на површината до точка на испарување. Ова доведува до испарување и јонизација на материјалот од таргетот, при што се формира плазма со висока густина на површината.
- 2) Изотермска и адијабатска експанзија на плазмата: Формираниот облак од плазма продолжува да апсорбира енергија од ласерот, што доведува до зголемување на температурата и внатрешниот притисок. Како резултат на тоа, плазмата се шири нормално на површината на таргетот, формирајќи елипсовиден облак.
- 3) Депозиција на тенок филм: Плазмата се движи низ реакторот и кога ќе дојде до површината на супстрат, гасовитите честички се комбинираат и агрегираат, при што се формира тенок филм на површината на подлогата (D. Zhang and Guan, 2014).

На слика 1.1 е прикажан процесот на депозитирање тенок филм со пулсирачка ласерска аблација/депозиција.



Слика 1.1. Шематски приказ на процесот на депозитирање тенок филм со пулсирачка ласерска аблација/депозиција.

Карактеристиките на ласерскиот зрак, како што се: времетраење на пулсот, бранова должина, фреквенција на пулсови, енергетската густина, позиција на фокус и начин на скенирање имаат големо влијание врз процесот на аблација. Пократките пулсови овозможуваат поголем степен на

испарување со минимално топење, додека подолгите пулсови предизвикуваат повеќе топлинска дифузија и поголеми термички оштетувања. За поголема ефикасност на аблацијата и избегнување на големи термички оштетувања, брановата должина на ласерскиот зрак треба да се усогласи со оптичките својства на материјалот, бидејќи, различните материјали апсорбираат зраци со различна бранова должина. Брзината на повторување на пулсовите е исто така од голема важност, при што оптималната брзината на повторување на пулсовите спречува акумулација на топлина и овозможува облакот плазма да се распрсне помеѓу два пулса. Енергетската густина мора да биде над прагот на аблација за материјалот за успешно издвојување на честички. Дополнително, ласерскиот зрак потребно е да биде соодветно фокусиран со цел концентрирање на енергијата врз таргетот што овозможува успешно аблтирање на материјалот и формирање на плазма која потоа се депозитира на соодветен супстрат (Ravi-Kumar et al., 2019).

Поради релативната едноставност, брзината и можноста за прецизна контрола, ласерската аблација/депозиција има широка примена во индустријата, науката и технологијата за производство на висококвалитетни филмови и структури.

Експериментален дел

Цел на експериментот

Депозитирање на тенок филм преку ласерска аблација на лигнин.

Опрема

Пулсирачки инфрацрвен ТЕА (трансверзално возбудена атмосфера-transversely excited atmosphere)

CO₂ ласер

Хидраулична преса

Турбомолекуларна пумпа

Реагенси

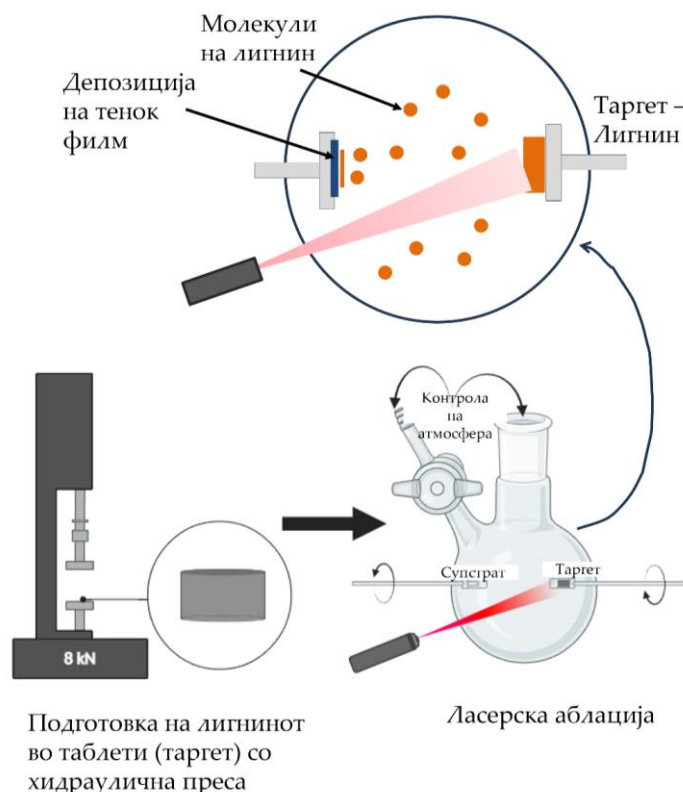
Лигнин

Изведување на вежбата

Пред започнување на депозицијата на тенок филм, лигнинот со помош на хидраулична преса беше пресуван во компактна таблета (таргет). Депозицијата на тенок филм беше изведена во стаклен реактор затворен со NaCl леќа. Таргетот и соодветните супстрати на кои се нанесуваше филмот беа поставени на растојание од околу 45 mm. Со помош на турбомолекуларна пумпа беше постигнат вакуум од 10⁻³ Pa. За да се постигне униформно депозитирање на филмот, како и да се оптимизираат својствата на материјалот, држачите на кои беше поставен таргетот и супстратите беа рачно ротирани за време на експериментот. Ласерскиот зрак на површината на таргетот беше фокусиран преку ZnSe леќа (F=500 mm) поставена на дијафрагма со отвор од 25 cm. Јачината на зракот беше 15 J/m². Фреквенцијата на пулсвите беше 1 Hz, времетраењето на експериментот беше 80

минути. Како супстрати беа користени бакарни плочи, стакло и корунд со цел депозитираниот филм биде успешно анализиран со различни спектроскопски техники.

На слика 1.2 е даден шематски приказ на процесот на депозиција на тенки филмови со ласерска аблација.



Слика 1.2. Шематски приказ на процесот на депозиција на тенки филмови со ласерска аблација

Интерпретација на резултати

- Да се испитаат оптичките својства со помош на УВ-Вис спектроскопија.
- Да се проучи морфологијата на добиениот тенок филм со скенирачка електронска микроскопија.

2. Подготовка на лигнин/полимерни композити со емулзионо мешање

Вовед

Полимеризацијата во воден медиум претставува ефикасна и еколошки прифатлива замена за традиционалните техники на полимеризација. Водата, како континуирана фаза, не само што

придонесува кон поголема безбедност при синтезата, исто така, го намалува вискозитетот на реакцискиот медиум. На овој начин се подобрува преносот на топлина, со што се овозможува поефикасна контрола на температурните услови, односно поголема флексибилност при подготовка на формулации. Во споредба со методите на полимеризација, каде што се користат органски растворувачи, при полимеризацијата во воден медиум, емисијата на испарливи органски компоненти е значително намалена, па оттука и еколошката супериорност на овие системи (Pieters and Mekonnen, 2024; Prosheva et al., 2025).

За синтеза на водени полимерни дисперзии најчесто се користи емулзиона полимеризација (Prosheva et al., 2025). Емулзионата полимеризација е процес со голема индустриска важност, со оглед на тоа дека нуди значителна контрола врз морфологијата и структурата на полимерот. Преку емулзиона полимеризација најчесто се синтетизираат полимери кои се применуваат како превлеки, атхезиви, бои и слично (Cummings et al., 2019).

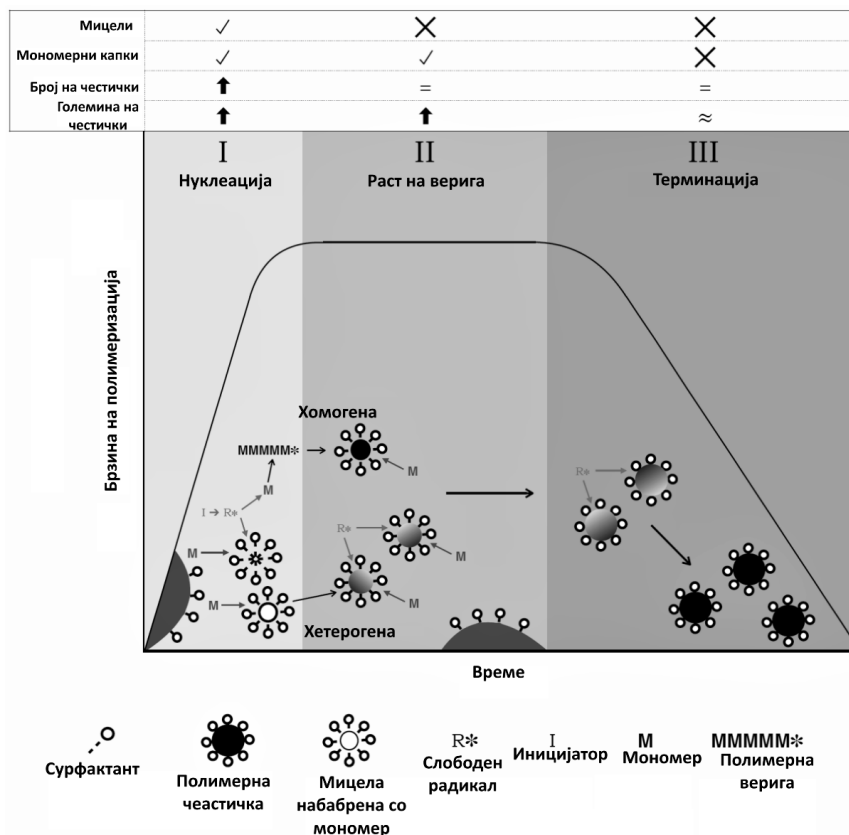
Емулзионата полимеризација е хетерогена слободно радикална полимеризација која се состои од подготовка на стабилна емулзија од хидрофобни мономерии стабилизирани во водена фаза со помош на сурфактант. Конверзијата на мономерите во полимер, започнува откако во системот ќе се додаде иницијатор од кој се генерираат слободни радикали. По завршување на реакцијата се добива стабилна дисперзија на полимерни честички во вода која се нарекува полимерна дисперзија или латекс (Cummings et al., 2019).

При лабораториско изведување на емулзиона полимеризација се користат неколку основни реактанти и тоа мономерии, вода, сурфактант и иницијатор. Во индустриски услови, формулациите за емулзиона полимеризација се доста покомплицирани и може да содржат и над 20 различни компоненти (Van Herk, 2013).

Како што веќе беше напоменато, водата се користи како дисперзионен медиум и ова има неколку предности, како ниска вискозност и добар трансфер на топлина, но и ниска цена на чинење и намалено негативно влијание врз животната средина (Berber, 2013). Мономерите кои се користат при овој процес се со намалена растворливост во вода, најчесто тоа се акрилатни и метакрилатни мономерии, стирен, винил хлорид и слични. Честопати се додаваат и функционални мономерии, овие мономерии се додаваат во многу мали количини и имаат некаква функција, на пример подобрување на компатибилноста, подобрување на вмрежувањето, реактивноста, стабилноста итн. (Van Herk, n.d.). Во однос на иницијаторите, се користат иницијатории растворливи во водената фаза (калиум, натриум и амониум персулфати) и иницијатории растворливи во органската (мономерна фаза) (азобисбутиронитрил). Во одредени случаи може да се користат и редокс пар иницијатории. Во однос на сурфактантите, исто така може да се користат повеќе видови и тоа ањонски, катјонски, не-јонски или амфотерични (Van Herk, 2013).

Во текстот што следи накратко ќе биде објаснет механизмот на одвивање на емулзионата полимеризација. Емулзионата полимеризација започнува со формирање на мицели во водената фаза. Мицелите претставуваат агрегати од сурфактант и тие настануваат кога концентрацијата на сурфактантот ја достигнува критичната мицеларна концентрација, притоа зачакана количина на сурфактант останува растворен во водената фаза. Со додавање на мономерите, незначителна количина се раствора во водата, додека остатокот од мономер формира големи мономерни капки стабилизирани со вишок сурфактант, а дел од мономерите, околу 1%, дифузира внатре во мицелите (Berber, 2013; Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020). Според ова, пред да се додаде иницијатор, се формира емулзија која се состои од три дела, водена фаза, големи мономерни капки дисперзирани низ водената фаза и мицели кои содржат растворени мономери. Реакцијата започнува со додавање на иницијатор кој дисоцира на слободни радикали. Слободните радикали реагираат со мономерите растворени во водата и се формираат олигомерни радикали растворливи во вода. Кога овие олигомери ја достигнат нивната критична должина стануваат хидрофобни и почнуваат да навлегуваат во мицелите набабрени со мономери, со што настанува нуклеација на полимерна честичка (Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020). Со оглед на тоа дека мицелите имаат поголема специфична површина во споредба со мономерните капки, нуклеацијата во мицелите е доминантен механизам, овој вид на нуклеација се нарекува мицеларен или хетероген и е доминантен во случаи кога концентрацијата на сурфактант е над критичната мицеларна концентрација. Хомогена нуклеација се случува при помала концентрација на сурфактант. Во овој случај слободните радикали реагираат со мономерите стабилизирани во водената фаза формирајќи олигомери. Олигомерите исто така се стабилизирани со сурфактант и тие продолжуваат да растат во водената фаза, се до одреден критичен степен на полимеризација, после кој веригите стануваат нерастворливи во вода и започнуваат да преципитираат (Cummings et al., 2019; Lovell and Schork, 2020).

На слика 2.1. се прикажани трите интервали на емулзионата полимеризација.



Слика 2.1. Шематски приказ на трите интервали на емулзиона полимеризација (Cummings et al., 2019).

Првиот интервал се однесува на нуклеацијата на полимерни честички. Во овој интервал бројот на честички се зголемува а со тоа и брзината на полимеризација со текот на времето. Мономерната конверзија при крајот на овој интервал е под 20 мас% и овој интервал се смета за завршен кога во системот ќе нема мицели набабрени со мономер (Berber, 2013; Cummings et al., 2019). Во вториот интервал, брзината на полимеризација е константна. Во овој интервал се случува дифузијата на мономерите од мономерните капки кон растечките полимерни честички, при што концентрацијата на мономер останува константна во полимерните честички. Согласно ова големината на полимерните вериги се расте, а мономерните капки се намалуваат. Вториот интервал се смета за завршен кога ќе исчезнат мономерните капки. При крајот на овој интервал мономерната конверзија е 50 до 80 мас%. Во третиот интервал брзината на полимеризација започнува да се намалува, додека концентрацијата на полимер во формираните честички се зголемува се додека не се потроши сиот мономер кој дифузираше во овие честички. На крајот од реакцијата се добива водена дисперзија на полимерни честички која се нарекува латекс (Berber, 2013; Cummings et al., 2019). Морфологијата на полимерот, како и други негови својства зависат од начинот на

иницијација, температурата на одвивање на реакцијата, додадените реагенси, присуство на полнила и слично (Cummings et al., 2019).

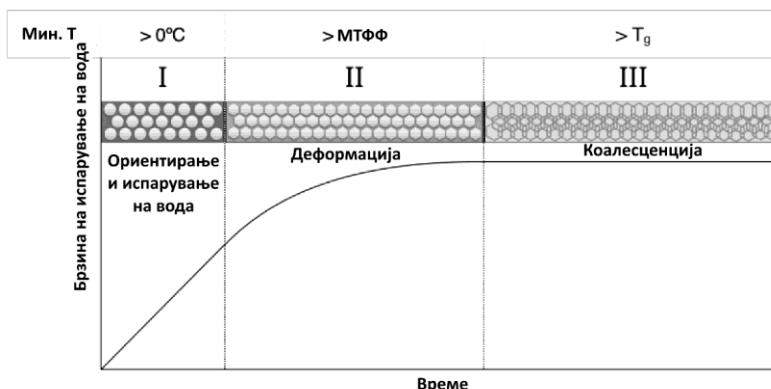
Според големината на мономерните капки и видот на нуклеација, емулзионата полимеризација се дели на три вида. Конвенционалната емулзиона полимеризација се нарекува уште и макроемулзиона полимеризација. Кај оваа полимеризација мономерните капки со димензии од 1 до 100 μm и се случува мицеларна нуклеација (хетерогена). Друг вид е микроемулзионата полимеризација кај која мономерните капки се со димензии од 10 до 100 nm и може да се јави мицеларна нуклеација (хетерогена) или хомогена во зависност од количината на сурфактант. Третиот вид е миниемулзија, мономерните капки при оваа полимеризација имаат димензии од 50 до 500 nm и се јавува хомогена нуклеација (Berber, 2013).

Дополнителна поделба на емулзионата полимеризација може да се направи според степенот на континуитет на процесот, односно се разликуваат шаржен процес, семи-континуиран и континуиран. Кај шаржниот процес сите реактанти се мешаат во реактор се загреваат и по додавање на иницијаторот започнува полимеризацијата. Семи-континуираниот процес нуди поголема контрола врз реакцијата на полимеризација со оглед на тоа што дел од реактантите (мономер, иницијатор или вода) континуирано се додаваат во реакцискиот систем. Кај континуираниот процес, континуирано се додаваат реактанти во реакцискиот систем и истовремено се издвојува продукт. При тоа волуменот на реактанти во реакторот останува константен (Berber, 2013).

Преминот од латекс во цврст филм се случува низ три етапи прикажани на слика 2.2. Првата етапа се состои од сушење, односно испарување на водата при константна брзина. Со сушење полимерните вериги почнуваат да се ориентираат. Кога поголемата количина на вода ќе испари започнува втората етапа, деформација. Во овој период полимерните вериги се густо распоредени една до друга и ова се случува над минималната температура на формирање на филм (МТФФ). Најпрво многу тенок филм е формиран на површината и останатата вода испарува преку дифузија низ овој тенок филм. Полимерните вериги кои се во контакт една со друга започнуваат да се деформираат. Во третата етапа, полимерните вериги дифундираат преку границите на честичките за да ја намалат површинската енергија, а сферите се спојуваат во континуиран филм (коалесценција) (Cummings et al., 2019).

Добивањето на композити со емулзиона полимеризација може да се изведе преку in-situ реакција или преку емулзионо мешање. Кај in-situ полимеризацијата на композит, полнилото се додава во реакторот заедно со мономерите и останатите реактанти потребни за одвивање на реакцијата, при што конверзијата на мономерите во полимери се одвива во присуство на полнилото. При оваа синтеза доаѓа до формирање на стабилни врски меѓу полнилото и полимерот, како водородни, поларни, а во некои случаи и ковалентни врски (Prosheva et al., 2023). Емулзионото мешање

претставува метод кој нуди поголема контрола врз карактеристиките на полимерот со оглед на тоа дека прво се синтетизира полимерната матрица, а потоа со континуирано мешање се инкорпорира полнитото (Prosheva et al., 2025).



Слика 2.2. Шематски приказ на механизмот на формирање на филм (Cummings et al., 2019).

Експериментален дел

Цел на експериментот

Целта на овој експеримент е добивање на лигнин/полимерни композити преку емулзионо мешање.

Опрема

Лабораториски чаши
 Магнетна мешалка
 Тип-соникатор
 Реактор
 Механичка мешалка
 Водена бања
 Кондензатор
 Термометар
 рН метар
 Лабораториска вага

Реагенси

Мономер – Бутил акрилат (ВА)
 Мономер – Метил метакрилат (ММА)

Ко-стабилизатор – Октадецил акрилат (ODA)

Сурфактант – Dowfax 2A1 45% раствор (алкилдифенилоксид дисулфонат)

Иницијатор – Калиум персулфат (KPS)

Лигнин

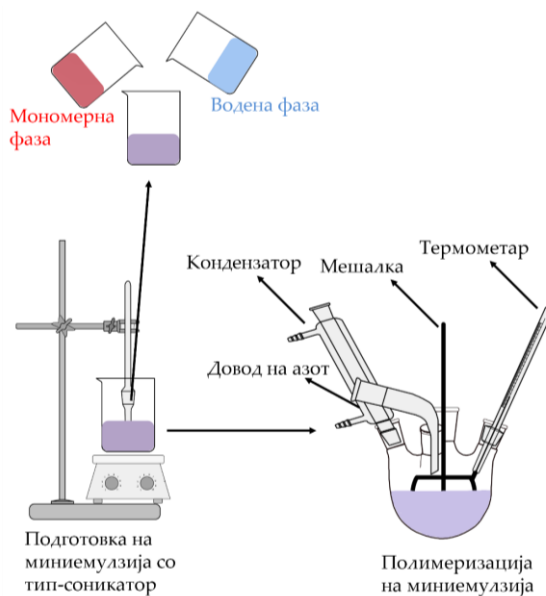
0,1 M NaOH

Дејонизирана вода

Изведување на вежбата

Синтеза на полимерната матрица

Во чаша се мерат 10 g BA и 10 g MMA, кон нив се додаваат 1,2 g ODA, по што реагенсите се мешаат со магнетна мешалка за да се раствори ODA (мономерна фаза). Во меѓувреме во посебна чаша се мерат 0,4 g Dowfax и 75 g дејонизирана вода и се мешаат кратко (водена фаза). Потоа мономерната и водената фаза се мешаат со магнетна мешалка (200 rpm) и се хомогенизираат со тип-соникатор. Хомогенизирањето се изведува при континуирано мешање и во ледена бања. Параметрите за соницирање се: 15 минути ефикасно време при 70% амплитуда и 50% работен циклус. На овој начин се добива миниемулзија. Миниемулзијата потоа се преместува во реактор опремен со механичка мешалка, термометар и довод на азот. Реакторот беше загреван со помош на водена бања. Кога температурата во реакторот достигна 70°C, кон миниемулзијата се додаваат 0,1 g KPS растворен во 5 g дејонизирана вода. Потоа миниемулзијата беше оставена на полимеризира 60 минути на 70°C. Вкупно додадената вода треба да резултира во полимерна дисперзија (латекс) со цврста компонента од 20%. На слика 2.3 е даден шематски приказ на постапката за синтетизирање полимерна матрица.



Слика 2.3. Миниемулзиона полимеризација.

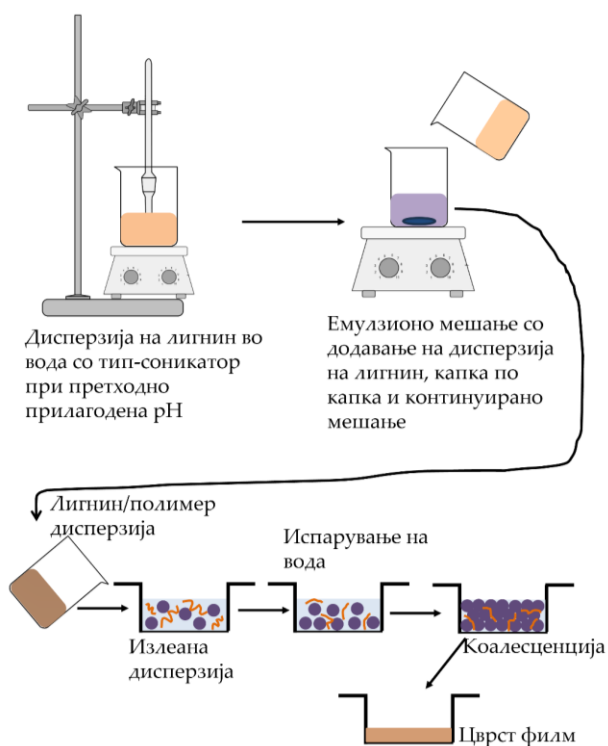
Дисперзија на лигнин

Во чаша се мерат 2 g лигнин и 50 g дејонизирана вода. При континуирано мешање со магнетна мешалка (200 rpm) се додава 0,1 M NaOH се додека pH не достигне 10. Дисперзијата со лигнин дополнително се хомогенизира со тип-соникатор при континуирано мешање и при следниве услови: 10 минути ефикасно време при 70% амплитуда и 50% работен циклус.

Емулзионо мешање

За да се добие лигнин/полимерен композит со 2 мас% лигнин во однос на полимерот, во чаша се мерат 50 g полимерна дисперзија. Во друга чаша се мерат 5,2 g дисперзија на лигнин. Во полимерната дисперзија, при континуирано мешање, се додава лигнинот, капка по капка. Откога ќе се додаде лигнинот, полимерната дисперзија, сега веќе композит, се остава да се меша уште 10 минути.

Дисперзијата потоа се претура во силиконски калапи и се остава да се суши пет дена на 23°C и 55% релативна влажност. По сушењето се добива цврст филм кој се подвргнува на соодветна карактеризација. На слика 2.4 е даден шематски приказ на добивање лигнин/полимерни композити со емулзионо мешање.



Слика 2.4. Добивање лигнин/полимерни композити со емулзионо мешање.

Интерпретација на резултатите

- Да се пресмета конверзијата на мономери.

3. Карактеризација на лигнин/полимерни композити

3.1 Инфрацрвена спектроскопија со Фуриева трансформација - ФТИР

Вовед

Инфрацрвена спектроскопија со Фуриева трансформација – ФТИР е техника која се користи за идентификација на хемиски врски и функционални групи во материјали преку апсорпција на инфрацрвена (IR) светлина. Кога IR зрачење поминува низ примерокот, молекулите апсорбираат енергија на специфични фреквенции кои кореспондираат на нивните вибрации. Резултатот од мерењето претставува спектар кој ја прикажува апсорпцијата како функција на фреквенцијата и служи како „молекуларен отпечаток“ на примерокот.

ФТИР спектрофотометар опремен со атенуирачка тотална рефлексија (ФТИР-АТР) се базира на техника која овозможува анализа директно на површината на примерокот без посебна подготовка (Liu and Kazarian, 2022; Tiernan et al., 2020). IR зрачењето се рефлектира од површината преку кристал со висок индекс на рефракција, при што длабочината на пенетранција е мала, обично само неколку микрометри (Tiernan et al., 2020). Ова го прави АТР особено погоден за испитување на тенки слоеви, како што се филмови или полимери, како и за следење на одредено модификации на површината. Добиените спектри може лесно да се споредат со стандардни ФТИР библиотеки за идентификација на функционални групи, што ја прави техниката брза и практична алатка за контрола на квалитетот и чистотата на материјалите, како и за следење на хемиски реакции и промени во структурата.

Експериментален дел

Цел на експериментот

Потврдување на успешното инкорпорирање на лигнин во полимерната матрица, преку споредување на инфрацрвените спектри на лигнин, полимер и лигнин/полимер композит.

Опрема

ФТИР спектрофотометар

Реагенси

Лигнин

Полимер

Лигнин/полимер композит

Изведување на вежбата

Карактеризацијата на композитот се изведува со ФТИР спектрофотометар опремен со атенуирачка тотална рефлексија (АТР). Мерењето се изведува преку поставување на примерокот

врз АТР кристалот. Инструментот е поврзан со соодветен софтвер преку кој се задаваат параметрите за изведување на анализата. Освен спектар на лигнин/полимер композитот, се снимаат и спектри на лигнинот користен за добивање на композитот, како и полимер добиен според постапката опишана во **Синтеза на полимерната матрица**. Снимените спектри се обработуваат во соодветен софтвер.

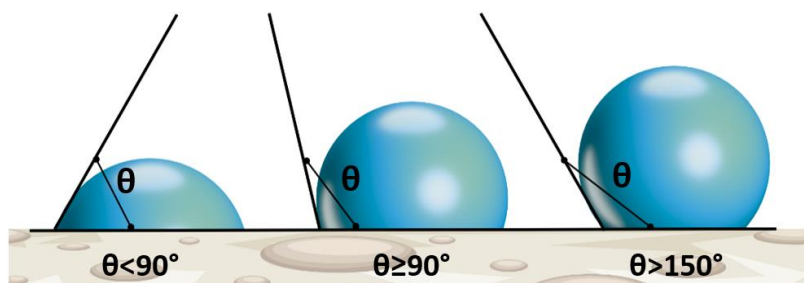
Интерпретација на резултатите

- Да се направи споредба меѓу спектрите на лигнин, полимер и лигнин/полимер композит.
- Со помош на соодветна база/литература, да се одреди на кои функционални групи припаѓаат карактеристичните спектрални ленти кои се јавуваат во спектрите на лигнин, полимер и лигнин/полимер композит.
- Дали се јавуваат нови спектрални ленти кај лигнин/полимер композитот? Дали инкорпорацијата на лигнин е успешна?

3.2 Одредување на контакттен агол

Вовед

Контактен агол е термин кој се поврзува со аголот кој се формира на местото на контакт на течноста, цврстата површина на која е поставена течноста и амбиенталниот медиум (гасот), земајќи во предвид дека течноста се наоѓа на хоризонтално поставена цврста површина. Формираниот интерфејс помеѓу трите фази уште е познат како „трофазна контактна линија“ (Akbari and Antonini, 2021; Torbus et al., 2019). При мерење на контактниот агол, се забележуваат три можни случаи, како што е прикажано и на слика 3.1.



Слика 3.1. Илустрација на контактни агли формирани од течност на хомогена цврста површина.

Може да се заклучи дека:

- 1) Ако аголот е помал од 90° , течноста се разлева и површината е добро наковасена.
- 2) Ако е поголем од 90° , течноста останува во форма на капка и квасењето е слабо.
- 3) Кај суперхидрофобични површини аголот е $>150^\circ$, речиси без контакт со површината („лотус ефект“ – (Farzam et al., 2022)). Обликот на капката која се формира врз цврстата површина директно зависи од површинскиот напон. Молекулите во внатрешноста на

капката постигнале баланс, но оние на површината се афектирани од соседните молекули, создавајќи внатрешен притисок. Благодарение на појавата на внатрешниот притисок, капката тежнее кон намалување на површината, како би се оддржала ниска слободна енергија, со што се објаснува зошто капките и меурчињата завземаат сферичен облик (Torbus et al., 2019).

Во реалност, надворешни сили (главно гравитацијата) ја деформираат капката, па може да се каже дека контактниот агол е резултат на комбинација од површински напон и надворешни сили. Од теоретски аспект, тој е карактеристичен за конкретен систем течност–цврсто тело во одредена средина.

Експериментален дел

Цел на експериментот

Проучување на влијанието на лигнинот врз хидрофилноста/хидрофобноста на лигнин/полимер композитите преку одредување на контактен агол со вода и споредба на контактните агли на полимер и лигнин/полимер композит.

Опрема

Инструмент за мерење на контактен агол со софтвер SEE System

Реагенси

Полимер

Лигнин/полимер композит

Дејониизирана вода

Изведување на вежбата

Примерокот се мести на држачот пред камерата. Со дигитална микропипета се капнува 0,5 μ l од дејонизираната вода на примерокот. Се слика капката вода, а потоа се анализира со соодветен софтвер SEE System. За определување на контактниот агол се користи метод со три точки. На сликата на капката се поставуваат две точки на течно-цврстиот интерфејс со цел да се дефинира базната линија на супстратот, а третата точка се нанесува на контурата на капката (на средина на врвот на капката). По кликање на третата точка контактниот агол веднаш се пресметува.

- За полимерот и за лигнин/полимер композитот се прават по десет мерења од кои се одредува средна вредност со цел постигнување на поголема точност.

Интерпретација на резултатите

- Каково влијание има лигнинот врз хидрофилноста/хидрофобноста на лигнин/полимер композитите? Зошто?

3.2 Испитување на издолжување

Вовед

Механичките својства се дел од параметрите кои ја определуваат употребата на материјалите. Тие го опишуваат отпорот кон деформација (цврстина, еластичност) и способноста за деформирање (пластичност). Ако силата е доволно голема, може да предизвика и прелом кај испитуваните материјали, па затоа е важно да се познава односот меѓу силата и деформацијата.

Кај полимерите, механичките својства зависат од видот на силата, па така се разликуваат издолжување (tensile), потиснување (compression) и смолкнување (shear), а познати се и одредени покомлексни сили, како свивање (bending) и торзија (torsion).

Клучни параметри со чија помош се опишуваат механичките својства се:

- 1) Модул на еластичност (E) – Young-ов модул,
- 2) Јачина на издолжување ($\sigma_{\max}$) – максимално напрегање пред прекин,
- 3) Граница на издолжување (σ_y) – точка кога започнува трајна деформација.

Овие својства и нивното развивање се дадени на кривата напрегање–деформација, која најчесто се добива со тест на издолжување. Стандарден примерок, наречен епрувета (во форма на „коска“), се истегнува до прекин, а резултатите се мерат со инструмент (кидалка) кој ја регистрира силата и издолжувањето. Епруветата чии димензии се пропишани со стандард (мора да се наведат бидејќи директно влијаат врз резултатите, (G. Zhang et al., 2023), се прицвстува соодветно во склоп на инструментот и се издолжува со константна вредност за брзината. За време на истегнувањето, т.н. Екстензиометар се следи издолжувањето, како и применетата сила за истото.

За да се елиминира влијанието на геометријата, се користат нормализирани параметри (Faridmehr et al., 2014):

- 1) Инженерско напрегање: $\sigma = F/A_0$ (N/m² или МПа),
- 2) Инженерска деформација: $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ (бездимензионална или во %).

Соодносот на овие два параметри, напрегање и деформација, го дава модулот на еластичност (E).

Експериментален дел

Цел на експериментот

Проучување на влијанието на лигнинот врз механичките својства на лигнин/полимер композитите преку испитување на издолжување и споредба на механичките својства меѓу полимер и лигнин/полимер композит.

Опрема

Shimadzu универзален инструмент за испитување механички својства

Хидраулична преса
Шублер

Реагенси

Полимер
Лигнин/полимер композит

Изведување на вежбата

Пред да се започне со мерењето полимерот и лигнин/полимер композитот се исекуваат во примероци со соодветен облик и димензии со помош на хидраулична преса. Универзалниот инструмент за испитување механички својства е поврзан со соодветен софтвер преку кој се внесуваат податоци кои се однесуваат на дебелината, ширината и должината на примерокот. Исто така се внесуваат податоци за условите на изведување на мерењето, како што е брзина на издолжување. Примерокот се мести на соодветните држачи, исто така, се фиксира и екстензиометарот по што мерењето може да отпочне.

Интерпретација на резултатите

- Со користење на соодветен софтвер се исцртува напрегање-издолжување график и се отчитуваат податоците поврзани со модулот на еластичност, јачина на истегнување, граница на издолжување и издолжувањето.
- Да се направи споредба меѓу графикот и отчитаните податоци за полимерот и лигнин/полимер композитот.
- Како инкорпорацијата на лигнин влијае врз механичкото однесување на добиениот композит?

Користена литература:

Akbari, R., Antonini, C. (2021). Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. *Adv. Colloid Interface Sci.* 294, 102470. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470>.

Berber, H. (2013). Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, in: Yilmaz, F. (Ed.), *Polymer Science*. InTech, Rijeka. <https://doi.org/10.5772/51498>.

Claverie, F. (2020). Laser ablation, in: Beauchemin, D. (Ed.), *Sample Introduction Systems in ICPMS and ICPOES*. Elsevier, Amsterdam, pp. 469–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59482-2.00010-5>.

Cummings, S., Zhang, Y., Smeets, N., Cunningham, M., Dubé, M.A. (2019). On the use of starch in emulsion polymerizations. *Processes* 7, 140. <https://doi.org/10.3390/pr7030140>.

Faridmehr, I., Osman, M.H., Adnan, A.B., Nejad, A.F., Hodjati, R., Azimi, M.A. (2014). Correlation between Engineering Stress-Strain and True Stress-Strain Curve. *Am. J. Civ. Eng. Archit.* 2, 53–59. <https://doi.org/10.12691/ajcea-2-1-6>.

Farzam, M., Beitollahpoor, M., Solomon, S.E., Ashbaugh, H.S., Pesika, N.S. (2022). Advances in the fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces inspired by the lotus leaf. *Biomimetics* 7, 196. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7040196>.

Liu, G.L., Kazarian, S.G. (2022). Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Analyst* 147, 1777–1797. <https://doi.org/10.1039/d2an00005a>.

Lovell, P.A., Schork, F.J. (2020). Fundamentals of emulsion polymerization. *Biomacromolecules* 21, 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00769>.

Pieters, K., Mekonnen, T.H. (2024). Progress in waterborne polymer dispersions for coating applications: commercialized systems and new trends. *RSC Sustain.* 2, 3704–3729. <https://doi.org/10.1039/d4su00267a>.

Prosheva, M., Ehsani, M., Joseph, Y., Tomovska, R., Blazhevskia Gilev, J. (2023). Waterborne polymer composites containing hybrid graphene/carbon nanotube filler: Effect of graphene type on properties and performance. *Polym. Compos.* 44, 5188–5200. <https://doi.org/10.1002/pc.27483>.

Prosheva, M., Ozmen-Monkul, B., Gumus, G., Taskin, D.K., Trajcheva, A., Blazevska-Gilev, J., Tomovska, R. (2025). Waterborne advanced optical coatings based on polymer composite with hybrid graphene–metal phthalocyanine nanofiller. *Prog. Org. Coat.* 204, 109260. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109260>.

Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H., Qin, H. (2019). Laser ablation of polymers: A review. *Procedia Manuf.* 34, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>.

Russo, R.E., Mao, X.L., Yoo, J.H., Gonzalez, J.J. (2007). Laser ablation, in: Singh, J.P., Thakur, S.N. (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 41–70. ISBN 978-0-12-818829-3.

Tiernan, H., Byrne, B., Kazarian, S.G. (2020). ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 241, 118636. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118636>.

Torbus, S., Dolata, M., Jakiela, S., Michalski, J.A. (2019). Analysis of existing thermodynamic models of the liquid drop deposited on the substrate – a sufficient condition of the minimum free energy of the system. *Coatings* 9, 791. <https://doi.org/10.3390/coatings9120791>.

Van Herk, A.M. (2013). Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, 2nd ed. Wiley-Blackwell, Oxford. ISBN 978-1-118-63836-1.

Zhang, D., and Guan, L. (2014). Laser Ablation. In Comprehensive Materials Processing: Thirteen Volume Set (Vol. 4, pp. V4-125-V4-169). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00406-4>

Zhang, G., Wang, Q., Ni, Y., Liu, P., Liu, F., Leguillon, D., Xu, L.R. (2023). A systematic investigation on the minimum tensile strengths and size effects of 3D printing polymers. Polym. Test. 117, 107845. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107845>.