

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Vladimir B. Nikolić

**Kopolimeri dobijeni kalemljenjem
vinilnih monomera na skrob – uticaj
amina na sintezu i procesi degradacije u
životnoj sredini**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Vladimir B. Nikolić

**Copolymers obtained by grafting of
vinyl monomers on starch – influence of
amines on synthesis and degradation
processes in environment**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

dr Aleksandar Popović, vanredni profesor, Hemijski
fakultet Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

dr Sava Veličković, docent, Tehnološko-metalurški
fakultet Univerziteta u Beogradu

dr Marija Gavrović-Jankulović, vanredni profesor,
Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu

dr Petar Dvornić, distinguished research fellow, Michigan
Molecular Institute, Midland, Michigan

Datum odbrane:

***Kopolimeri dobijeni kalemljenjem vinilnih monomera na skrob – uticaj
amina na sintezu i procesi degradacije u životnoj sredini***

REZIME

U prvom delu ove doktorske disertacije sintetisani su kalemljeni kopolimeri polistirena i skroba emulzionom polimerizacijom u vodi uz korišćenje natrijum-laurilsulfata kao emulgatora. Ispitivan je uticaj različitih amina kao aktivatora polimerizacije na stepen kalemljenja polistirena na skrob, a ispitivanje ovog uticaj do sada nije zabeleženo u literaturi. Promenom reakcione temperature, koncentracije monomera i inicijatora, pH vrednosti, vremena i količine aktivatora težilo se dobijanju maksimalnih vrednosti stepena kalemljenja, a maksimalna dobijena vrednost iznosila je 32,55 %, što je za oko 8,5 % veće od najviše literaturne vrednosti.

U drugom delu ovog rada sintetisani su kalemljeni kopolimeri poli(metakrilne kiseline) i skroba u vodi kao rastvaraču uz korišćenje različitih amina kao aktivatora polimerizacije (ovaj uticaj do sada nije ispitan u literaturi), sa ciljem dobijanja što većeg stepena kalemljenja. Da bi se dobile maksimalne vrednosti za stepen kalemljenja, praćen je uticaj promene reakcione temperature, reakcionog vremena, koncentracije monomera, količine inicijatora, količine aktivatora i pH vrednosti. Dobijene vrednosti za stepen kalemljenja kod kalemljenih kopolimera skroba i poli(metakrilne kiseline) su najveće do sada publikovane u literaturi. Maksimalna vrednost stepena kalemljenja iznosila je 40,92 %, što je za oko 10 % veće od najviše literaturne vrednosti.

Dobijeni kopolimeri ispitivani su infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

U trećem delu doktorske teze praćeni su procesi degradacije dobijenih kopolimera u životnoj sredini. Degradacija kopolimera u zemljištu, tj. u tri različita tipa zemljišta, trajala je 6 meseci, a za ovu namenu korišćeni su sledeći tipovi zemljišta: zemljište bogato humusom, zemljište za uzgajanje kaktusa i zemljište za uzgajanje

orhideja. Takođe, ispitivana je degradacija kalemljenih kopolimera u veštačkoj otpadnoj vodi, dobijenoj iz reke Save. Prilikom degradacije u vodi korišćen je kontinualni protočni sistem. Gubitak mase kopolimera tokom procesa degradacije korišćen je kod obe metode za određivanje vrednosti stepena degradacije. Degradacija kalemljenih kopolimera skroba i poli(metakrilne kiseline) u zemljištu i degradacija obe vrste kopolimera u veštačkoj otpadnoj vodi do sada nije zabeležena u literaturi.

Ispitivanjem je utvrđeno da je degradacija svih uzoraka kopolimera znatno brža u veštačkoj otpadnoj vodi, gde ceo proces degradacije traje manje od mesec dana, nego u zemljištu. Rezultati degradacije u zemljištu pokazuju da je degradacija najbrža u zemljištu za uzgajanje kaktusa (kod kalemljenih kopolimera polistirena i skroba), a kod kalemljenih kopolimera skroba i poli(metakrilne kiseline) u zemljištu za uzgajanje orhideja. Statističkom obradom podataka, utvrđeno je postojanje značajne korelacije između stepena degradacije i stepena kalemljenja kod kalemljenih kopolimera skroba i polistirena, kao i udeo skroba u kopolimerima koji je neophodan da bi došlo do biodegradacije, kao i udeo polistirena u kopolimerima koji bi doveo do sprečavanja biodegradacije.

Ključne reči: skrob, stiren, metakrilna kiselina, kalemljeni kopolimeri, degradacija

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Organska hemija – Hemija makromolekula

UDK broj: 541.64

*Copolymers obtained by grafting of vinyl monomers on starch –
influence of amines on synthesis and degradation processes in
environment*

ABSTRACT

In the first part of this doctoral dissertation graft copolymers of polystyrene and starch were synthesized by emulsion polymerization in water with sodium dodecyl sulfate as an emulsifier. Influence of different amines, as activators of polymerization, on the percentage of grafting of polystyrene on starch was investigated and investigation of this influence has not been noted in the literature. Changes in reaction temperature, concentration of the monomer and initiator, pH value, time and amount of activator strive to obtain maximum value of percentage of grafting and maximal obtained value was 32.55 % which was about 8.5 % higher than maximal literature value.

In the second part of this study, graft copolymers of poly(methacrylic acid) and starch were synthesized in aqueous media using different amines as activator of polymerization (there is no literature data about this influence) with the aim to obtaining a higher percentage of grafting. Influence of temperature, reaction time, monomer concentration, amount of initiator, amount of activator and pH value were monitored to obtain maximum values for percentage of grafting. Obtained values for percentage of grafting of starch and poly(methacrylic acid) grafted copolymers were the highest ever obtained in literature. The maximum value for percentage of grafting was 40.92 % which was about 10 % higher than maximal literature value.

The obtained copolymers were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy and by scanning electron microscopy.

At the third part of this doctoral dissertation, the degradation processes of copolymers were monitored in environment. Degradation of copolymers in soil, i.e. in

three different type of soil, lasted for six months and for this study the following soil types were used: soil rich in humus, soil for cactus growing and soil for orchid growing. Also, degradation of graft copolymers in artificial wastewater obtained from River Sava was monitored. During degradation in water, the continuous flow system was used. Mass loss of copolymers during degradation was used in both methods for obtaining values for measuring the degree of degradation. Degradation of poly(methacrylic acid) and starch grafted copolymers in soils and degradation of both types of copolymers in the artificial waste water have not been noted in the literature.

Investigation has shown that the degradation of all samples of copolymers in artificial waste water was much faster, where all degradation processes lasted less than a month, than in soil. The results of degradation in soil show that degradation was fastest in soil for cactus growing (for grafted copolymers of polystyrene and starch) and for grafted copolymers of poly(methacrylic acid) and starch in soil for orchid growing. Statistical analysis of data show excellent correlation between degree of degradation and percentage of grafting for graft copolymers of polystyrene and starch and share of starch in copolymers which is necessary to biodegradation started and share of polystyrene in copolymers that prevented biodegradation.

Keywords: starch, styrene, methacrylic acid, grafted copolymers, degradation

Academic Expertise: Chemistry

Field of Academic Expertise: Organic chemistry – Chemistry of macromolecules

UDK Number: 541.64

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

AGU	Anhidroglukozidne jedinice
AIBN	2,2'-azobisizobutironitril
APS	Amonijum-persulfat
ATRP	Radikalska polimerizacija prenosom atoma
BPO	Benzoil-peroksid
CAN	Cer-amonijum-nitrat
CQ	Kamforhinon
DEEA	<i>N,N</i> -dietiletanolamin
DMEA	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksid
DMT	<i>N,N</i> -dimetil- <i>p</i> -toluidin
E_a	Energija aktivacije
ESR	Elektron Spin Rezonancija
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
G	Procenat kalemljenja
GE	Efikasnost kalemljenja
HCl	Hlorovodonična kiselina
HDPE	Polietilen visoke gustine
KOH	Kalijum-hidroksid

KPS	Kalijum-persulfat
LDPE	Polietilen niske gustine
MKK	Metakrilna kiselina
MBA	<i>N,N</i> -metilen-bis-akrilamid
MMK	Metil-metakrilat
MMK-g-SBS	Metil-metakrilat kalemljen na poli(stiren-butadien-stiren)
p	Statistička značajnost korelacije
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
PE	Polietilen
PEG	Poli(etilen-glikol)
PEO	Poli(etilen-oksidi)
PET	Poli(etilen-tereftalat)
pK _a	Logaritamska vrednost konstante disocijacije kiseline
PMKK	Poli(metakrilna kiselina)
PMKK-g-SK	Poli(metakrilna kiselina) kalemljena na skrob
PMMK	Poli(metil-metakrilat)
PP	Polipropilen
PP-g-PS	Polipropilen kalemljen na polistiren
PS	Polistiren
PS-g-SK	Polistiren kalemljen na skrob
PVC	Poli(vinil-hlorid)
R	Koeficijent korelacije

RAFT	Radikalska polimerizacija sa ravnotežnim adicione-fragmentacionim prenosom lančane aktivnosti
SBS	Stiren-butadien-stiren
SDS	Natrijum-laurilsulfat
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
SK	Skrob
TEMPO	(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil
THF	Tetrahidrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletildiamin
UV	Ultraljubičasta spektroskopija
VOV	Veštačka otpadna voda
Y	Prinos

SADRŽAJ

UVOD	1
1 TEORIJSKI DEO	3
1.1 Skrob	3
1.2 Molekulska struktura skroba	4
1.2.1 Amiloza.....	4
1.2.2 Amilopektin	6
1.3 Stiren, svojstva i primena	8
1.4 Polistiren, svojstva i primena	9
1.5 Metakrilna kiselina, svojstva i primena.....	11
1.6 Poli(metakrilna kiselina), svojstva i primena	12
1.7 Kalemljeni kopolimeri.....	14
1.7.1 Kalemljeni kopolimeri polistirena i sintetskih polimera	16
1.7.2 Kalemljeni kopolimeri polistirena i prirodnih polimera	24
1.7.3 Kalemljeni kopolimeri metakrilne kiseline i sintetskih polimera	32
1.7.4 Kalemljeni kopolimeri metakrilne kiseline i prirodnih polimera.....	39
1.8 Aktivacija polimerizacije aminima	49
1.9 Degradacija polimera.....	63
1.9.1 Tipovi degradacije.....	63
1.9.2 Biodegradacija.....	64
1.9.2.1 Biodegradacija u tečnoj sredini	65
1.9.2.1.1 Biodegradacija u prirodnim vodenim sistemima	66
1.9.2.1.2 Biodegradacija u laboratorijskim uslovima	68
1.9.2.2 Biodegradacija u zemljištu	70
2 EKSPERIMENTALNI DEO	74
2.1 Sinteza kalemljenih kopolimera	74

2.1.1	Reaktanti	74
2.1.1.1	Skrob	75
2.1.1.2	Metakrilna kiselina	75
2.1.1.3	Stiren	76
2.1.1.4	Kalijum-persulfat.....	76
2.1.1.5	Aminoaktivatori.....	77
2.1.1.6	Natrijum-laurilsulfat	78
2.1.1.7	Hloroform.....	78
2.1.1.8	Metanol.....	79
2.1.1.9	Etanol.....	79
2.1.1.10	Hlorovodonična kiselina	79
2.1.1.11	Kalijum-hidroksid.....	80
2.1.1.12	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	80
2.1.2	Sinteza kalemljenih kopolimera skroba i polistirena	81
2.1.3	Sinteza kalemljenih kopolimera skroba i poli(metakrilne kiseline).....	82
2.2	Biodegradacija kalemljenih kopolimera.....	83
2.2.1	Tipovi zemljišta.....	83
2.2.2	Biodegradacija u zemljištu	85
2.2.3	Biodegradacija u vodi	86
2.3	Karakterizacija kalemljenih kopolimera.....	88
2.3.1	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	88
2.3.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	88
3	REZULTATI I DISKUSIJA.....	90
3.1	Kalemljeni kopolimeri na bazi skroba i polistirena.....	90
3.1.1	Mehanizam nastajanja PS-g-SK kopolimera	90
3.1.1.1	Reakcija inicijacije	90

3.1.1.2	Reakcija propagacije	92
3.1.1.3	Reakcija terminacije	93
3.1.1.4	Sporedne reakcije	93
3.1.2	Karakterizacija PS-g-SK kopolimera	97
3.1.2.1	FTIR spektroskopija	97
3.1.2.2	SEM mikroskopija	101
3.1.3	Uticaj reakcionih parametara na sintezu PS-g-SK kalemljenih kopolimera	103
3.1.3.1	Uticaj temperature	103
3.1.3.2	Uticaj koncentracije monomera stirena	106
3.1.3.3	Uticaj reakcionog vremena i pH vrednosti	108
3.1.3.4	Uticaj koncentracije inicijatora	112
3.1.3.5	Uticaj vrste amina	114
3.1.3.6	Uticaj količine amina	116
3.2	Kalemljeni kopolimeri na bazi skroba i poli(metakrilne kiseline)	119
3.2.1	Mehanizam nastajanja PMKK-g-SK kopolimera	119
3.2.1.1	Reakcija propagacije	119
3.2.1.2	Reakcija terminacije	120
3.2.1.3	Sporedne reakcije	120
3.2.2	Karakterizacija PMKK-g-SK kopolimera	121
3.2.2.1	FTIR spektroskopija	121
3.2.2.2	SEM mikroskopija	124
3.2.3	Uticaj reakcionih parametara na sintezu PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera	125
3.2.3.1	Uticaj temperature i koncentracije monomera	126
3.2.3.2	Uticaj reakcionog vremena	128
3.2.3.3	Uticaj količine inicijatora	130

3.2.3.4	Uticaj pH vrednosti	132
3.2.3.5	Uticaj vrste amina.....	135
3.2.3.6	Uticaj količine amina.....	137
3.3	Biodegradacija PS-g-SK kopolimera u zemljištu.....	141
3.3.1	Karakterizacija PS-g-SK kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu	151
3.4	Biodegradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu.....	154
3.4.1	Karakterizacija PMKK-g-SK kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu	162
3.5	Biodegradacija PS-g-SK kopolimera u rečnoj vodi	165
3.5.1	Karakterizacija PS-g-SK kopolimera tokom i nakon biodegradacije u rečnoj vodi	172
3.6	Biodegradacije PMKK-g-SK kopolimera u rečnoj vodi	173
4	ZAKLJUČAK.....	179
	Literatura	186
	Biografija autora.....	215
	Izjava o autorstvu	216
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	216
	Izjava o korišćenju	218

UVOD

Sintetski polimeri se danas proizvode u ogromnim količinama koje se mere milijardama tona godišnje. Vreme raspada sintetskih polimera iznosi i po nekoliko stotina godina, tako da se oni nagomilavaju u životnoj sredini dovodeći do velikog zagađenja. Porast zagađenja životne sredine uticao je na razvoj novih materijala koji će imati bolja svojstva od konvencionalnih polimera, a koji će manje zagađivati životnu sredinu zahvaljujući mogućnosti njihove biodegradacije. Sa smanjenjem količine fosilnih goriva, tj. petrohemijskih proizvoda koji se koriste za proizvodnju sintetskih polimera, vrlo bitno je dobiti nove materijale iz prirodnih, obnovljivih izvora. Brzo se javila ideja o sintezi polimera koji će imati osobine slične ili čak bolje od sintetskih, a u kojima će deo sintetskog polimera biti zamenjen nekim prirodnim polimerom, za koji će biti vezan. Dobijeni polimeri delimično podležu biodegradaciji, usled razgradnje prirodne komponente, dok su preostali lanci sintetskog polimera znatno kraći, tj. imaju znatno manje molarne mase od sintetskih polimera bez prirodne komponente, što doprinosi smanjenju zagađenja životne sredine.

Prvi deo ovog rada imao je za cilj sintezu kalemljenih kopolimera polistirena (PS) i skroba (SK). Da bi se dobile što je moguće veće vrednosti za stepen kalemljenja (G), ispitan je uticaj temperature, reakcionog vremena, koncentracije monomera i inicijatora, pH, kao i vrste i količine aktivatora na sintezu. Različiti amini su korišćeni kao aktivatori polimerizacije i ovo je prvi put da je ispitan uticaj amina i njihove količine na dobijanje kalemljenih kopolimera PS i SK (PS-g-SK).

Drugi deo ovog rada imao je za cilj sintezu kalemljenih kopolimera poli(metakrilne kiseline) (PMKK) i SK (PMKK-g-SK), sa što je moguće većim stepenom kalemljenja. Ispitan je uticaj reakcione temperature, reakcionog vremena, koncentracije inicijatora, količine i vrste amino aktivatora, koncentracije monomera i pH vrednosti sistema na stepen kalemljenja. Kao i kod PS-g-SK kopolimera, i kod PMKK-g-SK kopolimera do sad u literaturi nije zabeleženo ispitivanje uticaja različitih amina i njihove količine na proces kalemljenja.

Treći deo ovog rada bavio se degradacijom dobijenih kopolimera (PS-g-SK i PMKK-g-SK). Za ispitivanje degradacije dobijenih kopolimera korišćene su dve metode: degradacija u zemljištu i degradacija u veštačkoj otpadnoj vodi (VOV), a oba istraživanja su izvođena u laboratorijskim uslovima. Za ispitivanje degradacije kopolimera u zemljištu korišćene su tri vrste komercijalnih tipova zemljišta: zemljište bogato humusom, zemljište za uzgajanje kaktusa i zemljište za uzgajanje orhideja. Upoređivana je i brzina degradacije u zavisnosti od tipa zemljišta, da bi se otkrilo u kojem tipu zemljišta se najbolje razgrađuju određeni kopolimeri.

Kontinualni protočni sistem je korišćen u procesu degradacije u VOV-u. Veštačka otpadna voda dobijena je iz vode reke Save, koja je prikupljena neposredno pre ušća Save u Dunav, uz dodatak nutrijenata. Ispitivanja su pokazala da je ovaj metod degradacije znatno brži od degradacije u zemljištu.

Postoji veliki broj sinteza kopolimera na bazi polistirena i skroba, ali u ovoj oblasti do sada nije praćen uticaj amina kao aktivatora polimerizacije na stepen kalemljenja PS na SK. Kada je reč o PMKK-g-SK kopolimerima, oni su znatno manje proučavani od PS-g-SK kopolimera, tako da je u ovom radu, pored ispitivanja uticaja amina, urađeno i ispitivanje uticaja reakcionih parametara, sa ciljem da se dobiju što veće G vrednosti. Dobijene vrednosti za stepen kalemljenja kod obe vrste sintetisanih kopolimera su među najvećim ili najveće do sada publikovane u literaturi.

Kod degradacionih metoda, prvi put je ispitana degradacija ovih kopolimera u VOV-u, kao i degradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu, a izvršeno je i upoređivanje degradacije kopolimera u različitim tipovima zemljišta. Dobijeni rezultati pokazali su koji tip zemljišta je najpogodniji za degradaciju sintetisanih kopolimera, dok je metoda degradacije u VOV-u bila veoma brza i završavala se za 21 ili 28 dana u zavisnosti od vrste kopolimera.

1 TEORIJSKI DEO

1.1 Skrob

Skrob je prirodni polisaharid koji se sastoji od amiloze i amilopektina, makromolekula koji predstavljaju homopolimere D-glukoze. Razlika između ovih gradivnih jedinica SK je u stepenu grananja. Amiloza je dominantno linearan molekul, dok je amilopektin razgranata komponenta SK [1].

Skrob se nalazi u svim zelenim biljkama. Fotosintezom, iz ugljendioksida i vode, nastaje glukoza koja enzimski katalizovanom polimerizacijom daje SK. U asimilacionoj fazi, kao prvi proizvod nastaje teško rastvorni, takozvani asimilacioni SK, koji se skladišti između hloroplasta u obliku sitnih, bezbojnih mikroskopskih čestica (granula), dok u tamnoj fazi fotosinteze (noću), biljka asimilacioni SK ponovo, enzimski, razgrađuje na glukozu i maltozu. Jedan deo nastalih šećera biljka koristi za formiranje novih ćelija i dobijanje energije potrebne za održavanje životnih funkcija. Drugi deo nastale glukoze i maltoze, koje su rastvorne u vodi, transportuju se u "skladišne" organe (seme, koren, lukovicu, itd.) i tamo se prevode u SK, koji se skladišti u amiloplastu u obliku granula [2]. Veličina i oblik granula, kao i svojstva SK, zavise od vrste biljke koja ga sintetiše. Oblik granula može da varira od oštrouglih u pirinčanom i kukuruznom SK, preko okruglih i ovalnih u pšeničnom i tapioka SK do jajolikih u krompirovom i sago SK [3]. Veličina granula se razlikuje od vrste do vrste i kreće se u opsegu od 3 do 100 μm . Većina granula je sačinjena od alternirajućih amorfni i kristaliničnih slojeva, koji su debljine od 100 do 400 nm [4]. Prirodni uzorci skroba se razlikuju po sadržaju vode, kao i po procentualnoj zastupljenosti amiloze i amilopektina, a pored amiloze i amilopektina, u SK se nalaze i neugljenohidratna jedinjenja, kao što su masti, proteini i fosfati, koji i u malim količinama imaju veliki efekat na funkcionalne osobine SK [5]. "Normalni" (genetski nemodifikovani) uzorci SK, kao što su kukuruzni, pšenični, krompirov i skrob iz pirinča, sadrže između 70 do 80 % amilopektina i 20 do 30 % amiloze [6]. Gustina suvog SK kreće se od 1,514 do

1,520 g/cm³, dok je gustina pri ravnotežnom sadržaju vlage od 1,468 do 1,485 g/cm³ [5].

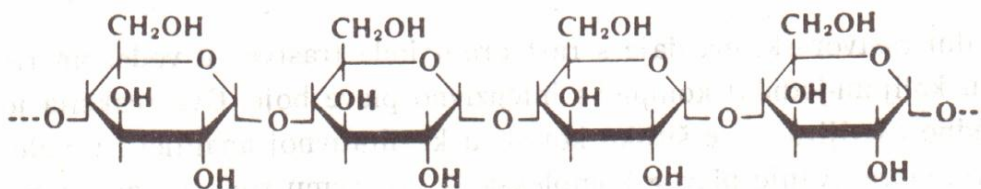
U SAD, kao i u Evropi se u početku industrijski prerađivao samo pšenični SK, ali je ubrzo počela i industrijska prerada i drugih tipova SK. Pirinčani SK je uveden u industrijsku praksu 1815. godine, krompirov 1820. godine, a kukuruzni 25 godina kasnije, 1844-1846. godine [5]. Danas se u industriji prerađuju brojni tipovi SK, koji se razlikuju po svom biološkom poreklu, a najčešće korišćene biljke su kukuruz, pšenica, pirinač, ječam, beli krompir, tapioka i sago. Dok se većina ovih biljaka mogu naći u svim predelima sveta, neke kao što su tapioka i sago su isključivo zastupljene u tropskim oblastima Azije i Južne Amerike [7].

Čist SK je bela supstanca, bez mirisa i ukusa koja se rastvara u toploj vodi, a ne rastvara se u hladnoj vodi i alkoholu [8]. Bez SK se ne može zamisliti savremeni život, jer je on sastavni deo mnogih namirnica kao što su hleb, kolači, testenine, tj. svih namirnica gde se kao sastojak koristi brašno. Pored pripreme hrane za ljude, može se koristiti i za pripremu stočne hrane, ali i kao aditiv u prehrambenoj industriji, kao sredstvo za zgrušavanje, u industriji papira, u kozmetici, kao i u farmaciji za pravljenje nosača lekova [9].

1.2 Molekulska struktura skroba

1.2.1 Amiloza

Amiloza (Slika 1.1.) je dominantno linearna komponenta SK koja predstavlja homopolimer D-glukoze u kome su anhidroglukozidne jedinice (AGU), u piranoznom obliku, međusobno povezane α -(1→4) glikozidnim vezama. U svakom molekulu amiloze nalazi se po jedna neredukujuća i jedna redukujuća grupa [7].



Slika 1.1. Segment molekula amiloze

Iako se svi molekuli amiloze posmatraju kao linearni, mnogi njeni molekuli ne mogu biti potpuno hidrolizovani upotrebom β -amilaze. Naime, β -amilaza razgrađuje makromolekul počevši od neredukujuće grupe, odvajajući po dve AGU, ali isključivo u linearnom delu, jer ne može da pređe preko mesta grananja polisaharidnog niza. Smatralo se da nekompletna hidroliza potiče od retrogradacije, tj. međusobnog vezivanja SK lanaca (pogotovo amiloze) u kristale, ali najnovija istraživanja pokazuju da su i u amilozi prisutne bočne grane i da je nepotpuna hidroliza amiloze upotrebom β -amilaze posledica grananja. Neke amiloze sadrže prosečno od 2 do 8 grana, dok one velikih molarnih masa, imaju i po 10 i više grana po molekulu [10]. Kada se amiloza podvrgne dejstvu β -amilaze, razgradi se od 72 do 95 % makromolekula, dok je taj procenat kod amilopektina od 55 do 61 % [11]. Procenat razgradnje amiloze, upotrebom β -amilaze, zavisi od porekla SK iz kog je amiloza izolovana. Tako, β -amilaza može da razgradi više od 80 % amiloze izolovane iz SK žitarica, oko 72 % amiloze dobijene iz slatkog krompira i oko 95 % amiloze dobijene iz kestena [12, 13].

Amiloza i amilopektin su uniformno raspoređeni u granulama SK. Amiloza se nalazi u amorfnim oblastima, dok amilopektin čini kristalne domene. Pretpostavlja se da se granule SK sastoje od kristalnih regiona koji se smenjuju sa amorfnim regionima. Amorfnii regioni su manje gustine i pogodniji su za kiselinsku i enzimsku hidrolizu od kristalnih regiona [14]. Sadržaj amiloze i amilopektina se kreće u širokom opsegu, zavisno od tipa SK, a u većini uzoraka sadržaj amiloze je od 20 do 30 masenih % [6]. Vrste SK sa neuobičajno visokim (visokoamilozni kukuruzni SK imaju od 35 % do 70 % amiloze) ili niskim sadržajem amiloze (voskasti SK imaju manje od 1 % amiloze) izolovani su iz posebnih biljnih vrsta dobijenih genetskim inženjeringom [15].

Molarna masa amiloze, takođe, zavisi od tipa SK iz kojeg je izolovana, tj. od njegovog biološkog porekla. Amiloza izolovana iz žitarica ima manju molarnu masu od amiloze izolovane iz drugih biljaka. Molekuli amiloze žitarica mogu imati između 300 i 1000 glukoznih jedinica, dok molekuli amiloze kod drugih biljaka mogu imati višestruko veći broj (nekoliko hiljada) glukoznih jedinica [5].

Molski udeo razgranatih jedinica u amilozi dobijenoj iz žitarica je od 0,27 do 0,44, dok je kod amiloze koja se izoluje iz korena biljaka od 0,34 do 0,70 [16]. Neke amiloze, kao što su one izolovane iz kukuruza i pšenice, imaju uglavnom kratke bočne

lance sa stepenom polimerizacije od oko 18, dok amiloze izolavane iz krompira sadrže i duge i kratke bočne lance [17].

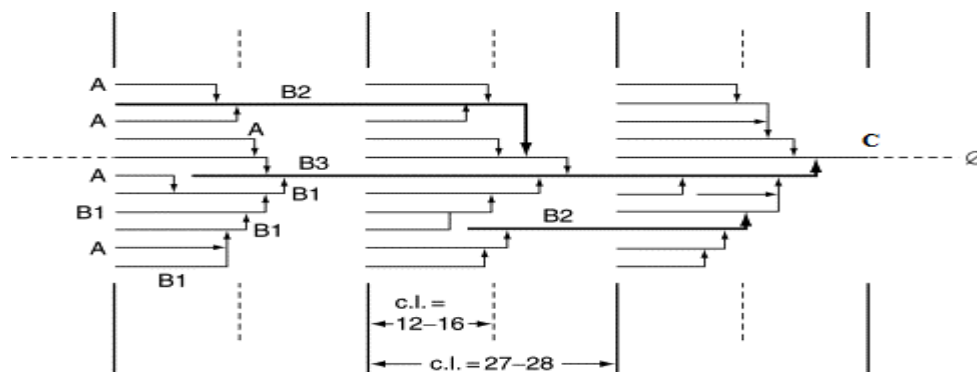
U sveže pripremljenom rastvoru amiloza se nalazi u obliku nasumičnog klupka, koji nije najstabilna konformacija [18]. U prisustvu kompleksirajućih agenasa, vrlo brzo formira jednolančani heliks [19], dok bez prisustva ovih agenasa formira dvostruki heliks [20]. U prisustvu nekih kompleksirajućih agenasa (1-butanol, masne kiseline i glicerol monostearat) amiloza formira heliks sa oko šest glukozičnih jedinica po zavoju, u prisustvu izobutanola i dimetilsulfoksida (DMSO) formira heliks sa sedam jedinica po krugu, dok u prisustvu 1-naftola, formira kompleks sa 8 jedinica po zavoju [19]. Amiloze sa veličinom manjom od 110 AGU talože se iz rastvora na svim temperaturama, amiloze veličine od 250 do 660 AGU se u zavisnosti od temperature i koncentracije talože ili formiraju gel, dok amiloze sa više od 1100 AGU isključivo formiraju gel [21].

1.2.2 Amilopektin

Druga komponenta SK, amilopektin, od amiloze se razlikuje po stepenu grananja. Iako smo videli da i kod amiloze postoji određeno grananje, ipak je taj broj grana daleko manji nego kod amilopektina. Amilopektin čini u proseku od 72 do 80 masenih % SK. Na razgranatost amilopektina ukazuje činjenica da se pod dejstvom β -amilaze amilopektin razlaže do približno 55 do 61 masenih % [11].

Srednja dužina bočnih lanaca amilopektina varira zavisno od tipa SK i iznosi od 19 do 31 glukozičnih jedinica [15]. Sekvenciona analiza makromolekula amilopektina pokazala je da makromolekuli poseduju nekoliko populacija polimernih lanaca koji se definišu kao kratki (stepen polimerizacije iznosi od 12 do 20), dugi (sa stepenom polimerizacije od 30 do 45) i vrlo dugi lanci (sa stepenom polimerizacije većim od 60). Kako bi se utvrdila dužina grana u amilopektinu, amilopektin se podvrgava dejstvu izoamilaze, pri čemu dolazi do raskidanja lanaca na mestima grananja, a nakon razgradnje uzorak se frakcioniše hromatografskim metodama. Amilopektin izolovan iz kukuruza i pšenice ima ekstremno duge lance, čija dužina iznosi od 700 do 1000 AGU [22].

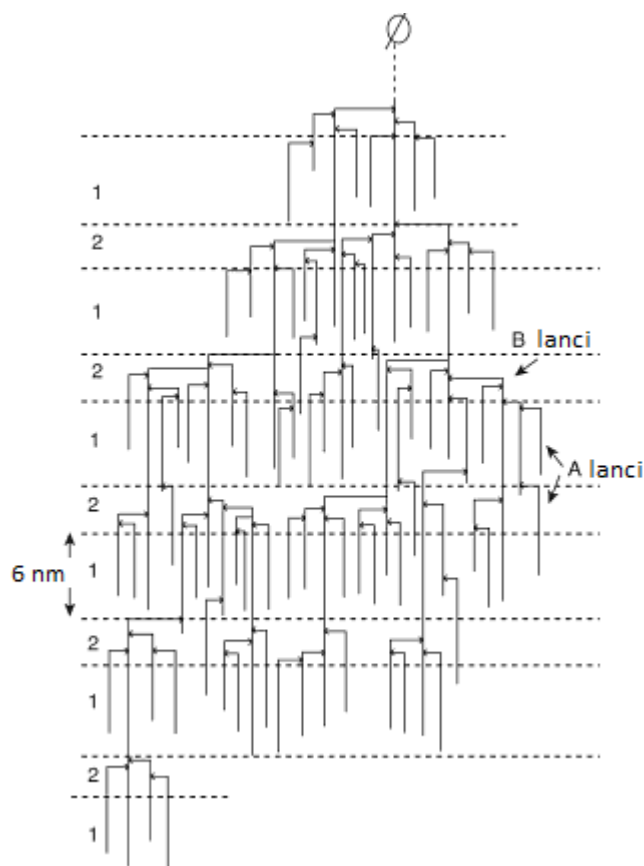
Lanci amilopektina se dele na A-, B- i C- lance. A-lanci su povezani sa drugim lancima (B- ili C-) preko redukujućih krajeva α -D-(1 \rightarrow 6) vezom, ali sami nisu razgranati. B-lanci su povezani sa drugim B- ili C- lancima, a B- lanci se granaju od A-lanaca ili drugih B-lanaca na C6 poziciji u glukozidnoj jedinici. Svaki molekul amilopektina ima samo jedan C-lanac, koji nosi redukujući kraj molekula (Slika 1.2.) [23].



Slika 1.2. Klaster model amilopektina. Na C-lancu se nalazi redukujući kraj

Najšire prihvaćen model za opisivanje strukture amilopektina je klaster (*cluster*) model [5]. U ovom modelu tačke grananja nisu nasumično raspoređene već se nalaze u klasterima. Klasteri velikog broja kratkih lanaca (stepen polimerizovanja između 12 i 70) formiraju kristalne domene (lamele) debljine 5 do 7 nm, koji su ispresecani amorfnim regionima debljine 3-4 nm u kojima se nalaze tačke grananja. Dokazano je da se B-lanci mogu nalaziti u više od jednog klastera, što je dovelo do podele B-lanaca na sledeće tipove: B1-lanci nalaze se samo u jednom; B2-lanci nalaze se u dva, B3- u tri, dok B4-lanci prožimaju 4 i više klastera [23].

Whelan je 1971. godine, predstavio strukturu amilopektina u obliku simetričnog razgranatog drveta [24]. Imajući u vidu da su rastvori amilopektina veoma viskozni kao i da postoji asimetričnost strukture i dobra kristaliničnost, *French* je već 1972. godine modifikovao *Whelan*-ov model makromolekula amilopektina (Slika 1.3.) [24].



Slika 1.3. French-ov model amilopektina krompira

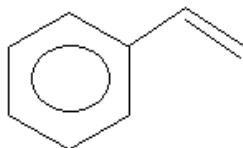
Zbog velike molarne mase, polidisperznosti i sklonosti ka degradaciji pod uticajem smicanja, određivanje molarne mase amilopektina je teško, a dobijeni rezultat zavisi od metode primenjene za određivanje. Molarna masa amilopektina se kreće od 50 do 200 miliona g/mol i on predstavlja jedan od najvećih prirodnih polimera [7].

1.3 Stiren, svojstva i primena

Stiren, stirol ili vinilbenzen je derivat benzena koji na benzenovom prstenu ima vezanu vinilnu grupu. Stiren je bezbojna tečnost, koja lako isparava i ima sladunjav miris, dok u većim koncentracijama miris postaje neprijatan.

Monomer stirena (Slika 1.4.) je prvi put izolovan početkom 19. veka destilacijom iz gume Turskog drveta (*Liquidambar orientalis*) [25]. Nemački apotekar *Eduard Simon* je 1839. godine dobio stiren destilacijom iz storaksa i novu supstancu je nazvao stirol. Već 1845. godine primećeno je da stiren za vreme izlaganja sunčevim

zracima počinje da polimerizuje [26]. Stiren je prvi put sintetski dobijen 1869. godine, a od 1929. godine se industrijski proizvodi, i koristi kao sirovina u proizvodnji gume. Današnja godišnja proizvodnja stirena iznosi oko 25 miliona tona [25].



Slika 1.4. Struktura stirena

U industriji se najčešće dobija katalitičkom dehidrogenizacijom etilbenzena. Osnovna svojstva stirena data su u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Osnovna svojstva stirena

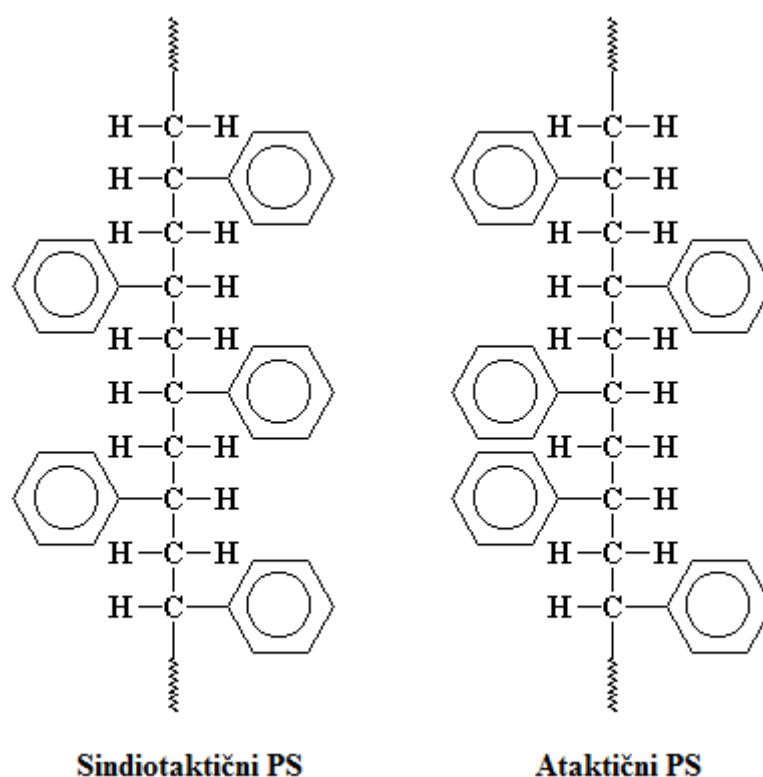
Molekulska formula	C_8H_8
Molarna masa	104,15 g/mol
Tačka topljenja	$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$
Tačka ključanja	$145\text{ }^{\circ}\text{C}$
Gustina na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,909\text{ g/cm}^3$
Rastvorljivost u vodi na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$< 1\%$
Indeks refrakcije	1,5469
Viskozitet na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,762 cP

Stiren je veoma otrovno jedinjenje, koje može dovesti do pojave kancerogenih oboljenja, pa je potreban oprez pri radu, a veoma je štetan i po životnu sredinu [27].

1.4 Polistiren, svojstva i primena

Stiren je monomer koji zagrevanjem veoma lako polimerizuje, a ta njegova osobina uticala je na rano otkriće i komercijalizaciju polistirena. Kao što je već rečeno PS je, verovatno, prvi put dobijen 1845. godine zagrevanjem monomera na vazduhu, pri čemu je ova reakcija prvo smatrana oksidacijom stirena, sve dok *Staudinger* nije zaključio da je proizvod reakcije polimerni molekul [26]. Komercijalna proizvodnja PS počela je 1930. godine [28]. PS je jedan od najčešće korišćenih termoplastičnih

materijala, odmah iza poliolefina i poli(vinil-hlorid) (PVC). Zbog krтости klasičnog PS, dalja istraživanja su vodila ka kopolimerizaciji PS sa polarnim komonomerima, kao što su metakrilati, anhidrid maleinske kiseline ili različite vrste gume (stiren-butadien blok kopolimeri). Postoje dve različite strukture PS u zavisnosti od strane lanca na kojoj su zakačene fenil grupe. Sindiotaktični polistiren ima fenilne grupe naizmenično raspoređene duž lanca, dok su kod ataktičnog PS fenilne grupe raspoređene bez ikakvog reda (Slika 1.5.) [29].



Slika 1.5. Hemijska struktura polistirena

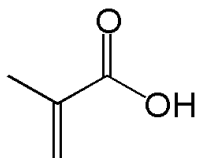
Komercijalni PS je amorfni materijal sa molarnom masom između 100 000 i 400 000 g/mol. Jedan je od najviše korišćenih sintetskih polimera, čija se proizvodnja meri u milionima tona godišnje. Ima jako dobre fizičke osobine, nisku cenu i veoma jednostavan način proizvodnje, što je uticalo da nađe primenu u svim sferama života, u kojima se javila potreba za jeftinim i izdržljivim materijalom. PS se primenjuje u različitim oblastima, kao što su proizvodnja omota za kasete i CD-ove, proizvodnja čaša, posuda za pakovanje hrane, tuš kabina, brijača, držača za tablice prevoznih sredstava, lampi, igračka, elektronike, izolatorskih materijala za nameštaj i

građevinsku industriju. Koristi se za pravljenje posuđa u biomedicini, kao i mnogim drugim oblastima gde se traže materijali sa osobinama poput onih koje poseduje PS [29].

Stiren može da polimerizuje putem slobodnih radikala, anjonski i katjonski. Ovo je polimer koji je otporan na napade mikroorganizama, a da bi se PS u prirodi razgradio, potrebno je nekoliko stotina godina. Takođe, otporan je i prema fotolizi, a zbog otpornosti na uticaje u životnoj sredini i velike količine proizvedenog polimera godišnje, PS predstavlja jednog od najvećih polimernih zagađivača životne sredine [30, 31]. Pored zagađenja zemljišta, velike količine PS dospevaju i u rečne tokove, kao i u marinske sredine gde je toksičan za organizme koji u njima žive. Da bi se sprečio dalji poguban uticaj po životnu sredinu sve više napora se ulaže u proizvodnju bioplastičnih materijala na bazi PS [32].

1.5 Metakrilna kiselina, svojstva i primena

Metakrilna kiselina (MKK) je prvi put dobijena 1865. godine iz akrilne kiseline [33]. MKK, ili po IUPAC-ovoj nomenklaturi, 2-metil-2-propenska kiselina je karboksilna kiselina neprijatnog mirisa, koja je veoma dobro rastvorna u vodi, a mešljiva je i sa velikim brojem organskih rastvarača. Struktura MKK je prikazana na Slici 1.6., a njena svojstva su data u Tabeli 1.2.



Slika 1.6. Struktura metakrilne kiseline

MKK pored karboksilne grupe sadži dvostruku vezu, što ovoj kiselini omogućava da učestvuje i u reakcijama radikalske polimerizacije. Gotovo celokupna količina dobijene MKK služi za proizvodnju poli(metil-metakrilata) (PMKK), a prva industrijska postrojenja metil-metakrilata su otvorena 30-tih godina prošlog veka, dok godišnja proizvodnja ovog estera danas iznosi oko 3 miliona tona [34]. MKK je veoma reaktivna, tako da iznad 40 °C dolazi do spontane homopolimerizacije. Ovu kiselinu treba čuvati dalje od otvorenog plamena, jer je veoma zapaljiva i eksplozivna. MKK i

njeni derivati se dobijaju najčešće iz aceton-cijanohidrina, koji nastaje u bazno katalizovanoj adiciji cijanovodonika na aceton na temperaturama ispod 40 °C [34].

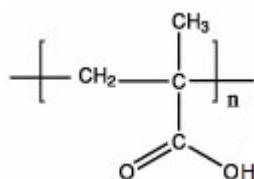
Tabela 1.2. Osnovna svojstva metakrilne kiseline

Molekulska formula	C ₄ H ₆ O ₂
Molarna masa	86,06 g/mol
Tačka topljenja	16 °C
Tačka ključanja	161 °C
Gustina na 20 °C	1,015 g/cm ³
Rastvorljivost u vodi na 20 °C	89 g/l
pH (98 g/l vode) na 20 °C	1,2-2,0
pK_a na 20 °C	4,66

MKK u dodiru sa kožom i očima izaziva iritacije, pa je potrebno biti oprezan pri njenom korišćenju, a duže izlaganje parama ove kiseline može dovesti do oštećenja jetre, pluća, očnog sočiva i rožnjače [35].

1.6 Poli(metakrilna kiselina), svojstva i primena

Poli(metakrilna kiselina) ili PMKK nastaje radikalnom polimerizacijom MKK. Dva nemačka naučnika *Fittig* i *Paul* otkrili su reakciju polimerizacije MKK 1877. godine [33]. PMKK je veoma dobro rastvorna u vodi, a njena struktura je prikazana na Slici 1.7.



Slika 1.7. Struktura poli(metakrilne kiseline)

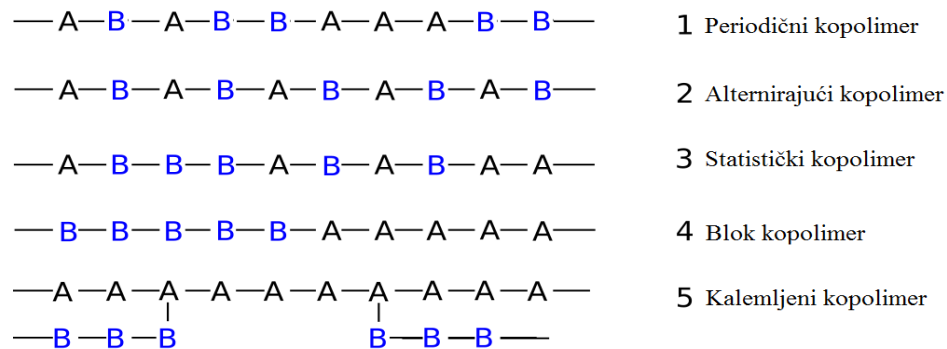
Polimerizacija MKK u vodenoj sredini u prisustvu inicijatora (2,2'-azobisisobutironitril) (AIBN) veoma zavisi od pH vrednosti rastvora. Sa povećanjem pH vrednosti od 2 do 4 zapaža se blagi pad brzine reakcije polimerizacije, a sa povećanjem pH vrednosti od 4 do 6 zapaža se dramatično smanjenje brzine reakcije od

15 puta. Može se reći da je brzina ove reakcije najmanja u opsegu pH vrednosti između 6 i 7. Rast pH vrednosti od 7 do 9 dovodi do povećanja brzine reakcije polimerizacije za dva puta. Sa daljim povećanjem pH brzina reakcije ostaje konstantna. Smanjenje brzine reakcije (pH 6-7) može se objasniti smanjenjem reaktivnosti jonizovanog monomera. Kada je sredina bazna, dolazi do potpune jonizacije monomera, povećanja jonizacije rastućeg polimernog radikala, što dovodi do uspostavljanja elektrohemijske ravnoteže na terminalnim reakcionim grupama pre dodatka nove jedinice monomera [36]. Reaktivnosti PMKK doprinosi i prisustvo karboksilnih grupa. U vodenim rastvorima moguće je formiranje vodoničnih veza, jonizacija karboksilnih grupa i ostvarivanje hidrofobnih interakcija usled prisustva metil grupa. Prilikom sinteze PMKK moguće je da se monomeri MKK postavljaju izotaktično ili sindiotaktično. Čisto sindiotaktični lanci PMKK nisu rastvorni u vodi usled stvaranja veoma povezanih aglomerata i jedini način za njeno rastvaranje je neutralizacija karboksilnih grupa. Ataktična PMKK je, sa druge strane, rastvorna u vodi, ali pri dostizanju određenih koncentracija dolazi do formiranja potpuno transparentnog, veoma krutog gela. Ovo se dešava pri niskim pH, kada je većina karboksilnih grupa nejonizovana, a umreženja se ostvaruju putem vodoničnih i hidrofobnih interakcija između sindiotaktičnih segmenata.

Najveća primena PMKK je u medicini. Tako se, na primer, polimerni materijal na bazi poli(2-hidroksi-etil-metakrilata-*ko*-N-vinilpirolidona) površinski modifikuje kalemljenjem PMKK, a postignuta biokompatibilnost i površinsko negativno naelektrisanje sintetisanih mikrosfera omogućava upotrebu ovog kompozita u prečišćavanju krvi, uklanjanjem baznih lipoproteina niske gustine [37]. Sinteza abraziva na bazi α -Al₂O₃ jezgra presvučenog PMKK izvedena aktiviranjem površine α -Al₂O₃ i kalemljenjem PMKK lanaca, daje materijal koji nije sklon aglomerizaciji i ima bolju disperznu stabilnost i performanse prilikom primene u procesu hemijsko-mehaničkog poliranja u odnosu na čist α -Al₂O₃ abraziv [38]. Sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova predstavljaju još jednu oblast primene kompozita i hidrogelova na bazi PMKK [39]. Ovi sistemi su osetljivi na promenu pH, što im daje prednost u odnosu na druge sisteme za otpuštanje lekova, poput interpenetrirajućih polimernih mreža. Kopolimeri na bazi PMKK našli su, takođe, primenu i u oblasti zaštite životne sredine, kao sistemi koji služe za fizičko-hemijski tretman otpadnih voda [39].

1.7 Kalemljeni kopolimeri

Polimerizacijom dva ili više različitih monomera nastaju kopolimeri. U zavisnosti kako su gradivne jedinice (monomeri) raspoređeni, razlikujemo periodične, alternirajuće, statističke, blok i kalemljene kopolimere [40]. Struktura ovih kopolimera data je na Slici 1.8.



Slika 1.8. Strukture različitih tipova kopolimera

Kalemljeni kopolimeri predstavljaju vrstu kopolimera koji sadrže bočne lance koji su potpuno drugačiji od glavnog lanca. Na Slici 1.8., prikazan je slučaj kada su bočni lanci homopolimeri, ali postoje kalemljeni polimeri gde su i glavni i bočni lanci sačinjeni od različitih kopolimera. Reakcije kalemljenja doprinele su velikom razvoju hemije sintetskih polimera, pošto su omogućile dobijanje polimera sa novim svojstvima, za nove primene [40].

Da bi se dobili kalemljeni ili blok kopolimeri potrebno je da reaguju prethodno formirani homopolimer ili kopolimer sa "svežim" monomerom. Shodno tome, za dobijanje polimera mogu da se koriste uobičajene metode polimerizacije. Za vinilne monomere koriste se 2 metode: (1) polimerizacija monomera u prisustvu polimera uz korišćenje inicijatora i kalemljenje rastućih lanaca na bočne grupe polimera, i (2) reakcije dva polimera od kojih jedan ima reaktivne grupe na jednom kraju lanca a drugi veći broj ortogonalnih bočnih reaktivnih grupa duž svoga lanca. Prva metoda sigurno vodi dobijanju kalemljenih kopolimera. U drugom slučaju, blok kopolimeri se formiraju od polimera sa terminalnim aktivnim mestima, dok se reakcija kalemljenja odigrava na aktivnim mestima koja se nalaze u unutrašnjosti, negde duž lanca polimera ili na bočnim grupama. U obe metode, polimerizacija monomera u prisustvu polimera vodi

stvaranju smeše proizvoda u kojoj se nalaze inicijalni polimer koji ne učestvuje u reakciji, homopolimer nastao polimerizacijom monomera, neproreagovali monomer i željeni blok ili kalemljeni kopolimer. Količina proizvoda u dobijenoj smeši, zavisi od prirode monomera, polimera i inicijatora [41].

Postoje tri pristupa za dobijanje kalemljenih kopolimera mehanizmom preko slobodnih radikala, i to:

- (1) Transferom aktivnosti lanaca na zasićeni ili nezasićeni polimer
- (2) Aktivacijom fotohemijskim ili radioaktivnim metodama
- (3) Uvođenjem i kasnijim aktiviranjem peroksidnih i hidroperoksidnih grupa

Da bi se dobili kalemljeni kopolimeri transferom lanaca, potrebne su tri komponente: monomer koji može da polimerizuje, polimer i inicijator. Uloga inicijatora je da stvori aktivna mesta na monomeru ili na polimeru, a potrebna količina inicijatora u reakcijama kalemljenja je u principu prilično mala. Stoga, ako je ovo jedini način za dobijanje mesta inicijacije (tj. slobodnih radikala) na polimeru metodom transfera lanaca, broj kalemljenih grana biće veoma mali. Da bi se dostigao očekivani stepen kalemljenja polimer mora biti sposoban da generiše radikale kroz apstrakciju vodonika i samim tim pomaže transfer lanaca i doprinosi poboljšanju kalemljenja. Reakcija kalemljenja značajno zavisi od reaktivnosti monomera. Monomer koji se koristi u reakciji mora imati sposobnost da reaguje sa radikalom koji se nalazi na polimeru. Na primer, vinil-acetat se može kalemiti na PVC ili poliakrilonitril, dok se reakcija kalemljenja ne dešava u slučaju vinil-acetata i polistirena ili stirena i PVC. Mesta koja su pogodna za transfer lanaca mogu se uvesti u polimernu strukturu tokom sinteze ili naknadnom reakcijom [42].

Kao što je ranije rečeno, aktivna mesta na polimeru se mogu dobiti inicijacijom reakcije kalemljenja UV zracima i zračenjem visoke energije. Ovaj proces može uključivati: (1) simultano ozračivanje polimera koji je u kontaktu sa monomerom; (2) ozračivanje polimera koji je prethodno "uronjen" u monomer; (3) prethodno ozračivanje polimera u odsustvu vazduha (O_2), praćeno izlaganjem monomeru; (4) prethodno ozračivanje polimera u prisustvu vazduha do formiranja peroksida i naknadni

raspad u prisustvu monomera. Prve dve tehnike su poznate kao tehnike zajedničkog ozračivanja, za razliku od druge dve tehnike koje se obično nazivaju tehnikama prethodnog ozračivanja. Fotolitička aktivacija polimera se bazira na sposobnosti određenih funkcionalnih grupa da absorbuju zračenje. Ova aktivacija generalno uključuje polimere sa halogenim atomima ili karbonilnim grupama, koje su veoma podložne aktivaciji UV zračenjem, gde pri apsorpciji dovoljne količine energije dolazi do raskidanja veze i formiranja radikala [42].

Generisanje aktivnih mesta u radikalskoj reakciji kalemljenja korišćenjem X- ili γ -zraka je manje selektivno. U ovom slučaju, raskidanje C-C veza pored reakcije kalemljenja vodi ka homopolimerizaciji vinilnih monomera i umrežavanju [42].

Nestabilna jedinjenja, kao što su peroksidi i hidroperoksidi su često inicijatori u polimerizaciji vinilnih monomera [42]. Ove grupe se mogu uvesti u polimer prethodnim zračenjem u prisustvu vazduha ili kiseonika. Termičko razlaganje ovih grupa u prisustvu monomera daje kalemljene kopolimere.

Reakcija kalemljenja predstavlja jednu od mogućih metoda za dobijanje kopolimera koji su hemijski vezani i gde je jedna od komponenata prirodni polimer, a sve u svrhu dobijanja polimera koji podležu biodegradaciji. Reakcija kalemljenja je važna tehnika za modifikovanje hemijskih i fizičkih osobina različitih polimera. PS i PMKK daju veliki broj kalemljenih kopolimera.

1.7.1 Kalemljeni kopolimeri polistirena i sintetskih polimera

PS je jedan od najčešće korišćenih polimera u procesu kalemljenja, a može se kalemiti kako na sintetske tako i na prirodne polimere. U ovom segmentu teorijskog dela doktorske disertacije biće reči o kopolimerima koji nastaju kalemljenjem PS na neki sintetski polimer. Kopolimer PS i poliuretana [43] dobijen je slobodno-radikalskom polimerizacijom uz korišćenje AIBN kao inicijatora i toluena kao rastvarača i korišćen je za razdvajenje smeša koje sadrže vodu i etanol. Utvrđeno je da je najbolje razdvajanje postignuto kada su u kopolimeru poliuretan i PS u odnosu 70:30. Uz korišćenje istog inicijatora dobijeni su kalemljeni kopolimeri PS i poliuretana sa vinilnim grupama na krajevima lanaca [44]. Dobijeni poliuretan sa terminalnim vinilnim grupama može se koristiti kao makromonomer. Reakcija dobijanja kopolimera

se odigravala u uljanom kupatilu, a reakciona temperatura je fiksirana i iznosila je 70 °C. Pored prethodno navedenog makromonomera u reakciji kalemljenja sa PS mogu se koristiti i makromonomeri poliuretana sa terminalnim vinilnim grupama nastalim u reakciji metilakrilamida i akrilamida sa poliuretanom nastalim iz poli(etilen-glikola) (PEG) i heksametilen-diizocijanata [45]. Veći stepeni kalemljenja dobijeni su kada se kao makromonomer koristio kopolimer poliuretana sa akrilamidom u količini od 30 masenih procenata. Kopolimeri PS i poliuretana se mogu koristiti kao materijali za smanjenje zagađenja nastalog izlivanjem nafte [46]. Reakcija dobijanja ovog penastog materijala izvođena je u jako kiseljoj sredini (pH između 1 i 2) u atmosferi azota uz korišćenje Ce^{4+} kao inicijatora. Utvrđeno je da ovako dobijeni materijali jako dobro i brzo sorbuju, a da sorpcija zavisi od gustine i veličine pora materijala. Dobijanje kalemljenog kopolimera PS i poli(etilen-tereftalata) (PET) može biti indukovano γ -zračenjem. Utvrđeno je da su membrane ovog kopolimera bolje od čistog PET-a kada je u pitanju razdvajanje smeša tečnosti parcijalnim isparavanjem (pervaporacija), u ovom slučaju toluen/metanol sistema [47,48]. Dobijanje kalemljenih kopolimera PS i PET može se indukovati i UV zračenjem, uz korišćenje živinih lampi, snage 1000 W, pri čemu je talasna dužina zračenja iznosila 365 nm, a rastojanje između uzoraka i izvora zračenja 10 cm [49]. Kalemljeni polimeri PS mogu se koristiti i u medicini. *Njikang et al.* [50] su sintetisali kalemljeni kopolimer PS i poli(2-vinilpiridina) koji je služio za kontrolisano otpuštanje lekova. PS predstavlja jezgro, dok poli(2-vinilpiridin) predstavlja omotač (ljusku) dobijenog kopolimerskog sistema. Postignuti rezultati u kontrolisanom otpuštanju lidokaina su bili bolji nego rezultati otpuštanja indometacina, zbog veće rastvorljivosti lidokaina u vodi na nižoj pH. Anjonskom polimerizacijom dobijeni su tzv. zvezdasti kopolimeri gde je PS kičma kopolimera, a poli(2-vinilpiridin) čini grane, tj. kaleme [51]. Zvezdasti kopolimeri sadrže više linearnih polimernih lanaca koji se spajaju u jednoj tački. U reakciji anjonske polimerizacije kao inicijator se koristio *n*-butillitijum, a reakciona temperatura iznosila je -78 °C. Dobro definisani kalemljeni kopolimeri uspešno su dobijeni reakcijom žive anjonske polimerizacije između derivata PS (poli(m-halometilstirena)) i 2-vinilpiridina na temperaturi od -40 °C u trajanju od 168 do 336 h. Najčešće korišćeni halogeni derivati PS su hloro- i bromo- derivat [52]. Dobijanje razgranatih kalemljenih kopolimera poli(2-vinilpiridina) i PS ostvaren je titracijom anjona derivata piridina sa hlorometilovanim derivatom PS

[53]. Bočni lanci imali su različite maseno usrednjene molarne mase, koje se kreću u opsegu od 5000 do 30 000, dok se razgranatost kretala u rasponu od 14 do 3880. Pored 2-vinilpiridina u reakcijama kalemljenja se može koristiti i 4-vinilpiridin, koji je u ovom konkretnom slučaju kalemljen na stiren-butadien-stiren blok kopolimer [54]. Makromonomeri na bazi poli(4-vinilpiridina) i stirena, sa stiril grupama na krajevima, iskorišćeni su za dobijanje mikrosfera kalemljenjem PS na ovaj makromonomer reakcijom disperzione polimerizacije [55]. Kao inicijator reakcije kalemljenja korišćen je AIBN, u smeši rastvarača etanol/voda. Reakcija je izvođena u atmosferi azota, na 60 °C, u trajanju od 24 h, uz konstantno mešanje brzinom 160 obrt./min, a dobijenim kopolimerima je praćena biokompatibilnost, kao i uticaj na vreme potrebno za zgrušavanje krvi. PS se takođe može kalemiti i na poli(etilen-oksid) (PEO) [56]. Pored direktnog kalemljenja PEO na PS, PEO je kalemljen i na blok kopolimere, kao što je polistiren-*blok*-poli(hidroksistiren) [57]. Tehnikom disperzione polimerizacije dobijeni su kalemljeni kopolimeri PEO i PS, pri čemu se kao makromonomer koristio metakriloil- terminovani derivat poli(etilen-oksida) [58]. Relativno nova metoda za dobijanje makrocikličnih kalemljenih kopolimera PEO sa višestrukim bočnim lancima PS zasnivala se na kombinaciji anjonske polimerizacije otvaranjem prstena i radikalne polimerizacije transferom atoma [59]. Ovako dobijenim kopolimerima ispitana je mogućnost apsorpcije uljnih boja krezol crvene, timol plave, bromofenol plave i timolftaleina. Rezultati istraživanja su pokazali da makrociklični kopolimeri bolje uklanjaju boje u poređenju sa istim kalemljenim kopolimerima koji nisu ciklične strukture. Ultrafine polimerne nano-čestice na bazi makromonomera PEO i na njega kalemljenog PS sintetisane su emulzionom polimerizacijom bez korišćenja emulgatora, a dobijene nano-čestice su dimenzija manjih od 60 nm [60]. Sa povećanjem količine makromonomera dolazilo je do sprečavanja aglomeracije primarnih čestica. Međutim, veće količine makromonomera uticale su da dođe do blagog povećanja u veličini nano-čestica, zbog manje gustine površinskog naelektrisanja uslovljene prekrivanjem jonskih grupa. PS kalemljen na poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) može da bude dobijen radikalnom polimerizacijom sa transferom atoma. Reakcijom ϵ -kaprolaktona sa α -bromo- ϵ -kaprolaktonom dobijen je makroinicijator poli(ϵ -kaprolakton-*co*- α -bromo- ϵ -kaprolakton). Reakcija polimerizacije otvaranjem prstena ϵ -kaprolaktona inicirana je aluminijum-izopropoksidom. Polimerizacija PS metodom radikalske polimerizacije sa

transferom atoma omogućila je da se sva inicijatorska mesta duž lanca makroinicijatora aktiviraju i da tako dođe do kalemljenja. ATRP polimerizacijom dobijeni su kalemljeni kopolimeri sa većim molarnim masama. Molarne mase kopolimera rastu sa porastom konverzije stirena [61]. Ovom vrstom polimerizacije, takođe se mogu dobiti, i kalemljeni kopolimeri PCL sa blok kopolimerom na bazi PS i PMMK [62]. PS i PCL mogu reagovati i takozvanom 'klik' polimerizacijom [63]. Pre same polimerizacije PS i PCL su pripremljeni dvema vrstama polimerizacije: radikalskom polimerizacijom sa transferom atoma i polimerizacijom sa otvaranjem prstena, a PS je funkcionalizovan azidnim grupama. 'Klik' reakcija je izvedena u tetrahidrofuranu (THF-u) na sobnoj temperaturi uz pomoć CuBr/PMDETA kao katalizatora, a kopolimer je dobijen nakon 24 h. Kopolimer PS i 2-hidroksietil-metakrilata je pogodan za kalemljenje poli(ϵ -kaprolaktona), pri čemu je kalemljeni kopolimer dobijen kombinacijom radikalne polimerizacije sa ravnotežnim adiciono-fragmentacionim prenosom lančane aktivnosti (RAFT) i polimerizacije sa otvaranjem prstena [64]. Kopolimerizacija PS i 2-hidroksietil-metakrilata se odvijala na 60 °C uz korišćenje AIBN kao inicijatora. Reakcija otvaranja prstena ϵ -kaprolaktona i njegovo kalemljenje na prethodno sintetisan kopolimer inicirana je hidroksilnim grupama kopolimera PS i 2-hidroksietil- metakrilata u prisustvu kalaj-oktoata, Sn(Oct)₂. PMMK može reagovati sa različitim makromonomerima i makroinicijatorima na bazi PS, pri čemu se dobijaju kalemljeni kopolimeri. U reakciji kalemljenja korišćen je metakrioloksietil polistiren, makromonomer polistirena [65]. Termoliza makroinicijatora PS sa nestabilnim grupama 1,2-bis(trimetilsililoksi)tetrafeniletana dovodi do direktne sinteze kalemljenog polimera sa PMMK. Makroinicijator je rastvoren u monomeru MMK, a zatim je ovaj rastvor prebačen u staklene ampule iz kojih je izvučen vazduh nakon čega su bile zatvorene. Tube su stavljene u uljano kupatilo i reakcija kalemljenja je izvođena na 130 °C [66]. PS sa hloroacetil grupama se, takođe, može koristiti kao makroinicijator u reakcijama kalemljenja PMMK na PS uz prisustvo CuCl kao katalizatora i bipiridina kao liganda, tehnikom ATRP polimerizacije. U sistem je dodat MMK prethodno rastvoren u toluenu. Zatim je sistem bio degasiran i zatvoren, a reakcija se odvijala na 80 °C u uljanom kupatilu u trajanju od 4 h [67]. Identični kalemljeni kopolimeri dobijeni su pod istim reakcionim uslovima, samo uz korišćenje drugog makroinicijatora PS sa *p*-vinilbenzen-sulfonilhloridnim grupama [68]. Bromovan sindiotaktični PS reagovao je sa MKK

ATRP polimerizacijom uz korišćenje CuBr kombinovanog sa pentametildietilentetraaminom kao katalizatorom. Reakcija se odigravala u zatvorenom sudu, u kojem je vazduh bio zamenjen atmosferom azota, u uljanom kupatilu na temperaturi od 90 °C u trajanju od 4,5 h [69]. Korišćenjem PS mediatora (poli(4-vinilbenzil-4-oksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil-*ran*-stirena) u reakciji foto-žive radikalne polimerizacije nastali su kalemljeni kopolimeri PS i PMMK. Reakcija je izvođena na sobnoj temperaturi u trajanju od 5,5 h uz korišćenje živine lampe visokog pritiska, snage 500 W [70]. Kalemljeni kopolimeri u kojima je kičma PMMK, a bočne grane PS ili neki drugi polimer mogu se dobiti i tehnikom visokog vakuma. Makromonomer MMK sintetisan je anjonskom polimerizacijom uz korišćenje metalocenskih katalizatora [71]. Korišćenjem metalocenskih katalizatora ostvaren je visok stepen konverzije makromonomera MMK, a u ove svrhe korišćeni su sledeći sistemi metalocenskih katalizatora: (1) $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{ZnEt}_2$, (2) *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{ZnEt}_2$, i (3) *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{-ZrMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-/\text{ZnEt}_2$. THF rastvor poli(glicidil-metakrilata) koji je pripremljen živom anjonskom polimerizacijom na -45 °C interagovao je sa "živim" lancima PS na -30 °C pri čemu su dobijeni kalemljeni kopolimeri u kojima je kičma kopolimera polarna (poli(glicidil-metakrilat)) a bočne grane nepolarne (PS) [72]. Upoređivanje čvrstine različitih tipova polimera na bazi PMMK i PS, uz korišćenje kalemljenih, blok i nasumičnih kopolimera pokazalo je da čvrstina kopolimera raste u sledećem redu: blok>kalemljeni>nasumični kopolimeri [73]. Blok kopolimeri PS i butadiena (SBS) su veoma značajni u industriji. Oni se koriste svuda gde je dugotrajnost najvažnije svojstvo polimera (đonovi obuće, automobilske gume...). Na ove blok kopolimere može se kalemiti metil-metakrilat (MMK-g-SBS) [74], MKK, akrilna kiselina i metil-akrilat [75]. Ispitivanjem uticaja različitih inicijatora došlo se do zaključka da se najviši stepen kalemljenja MMK na SBS ostvaruje kada se kao inicijator koristio benzoil-peroksid (BPO) u hloroformu [76]. Kada su se za kalemljenje koristile kiseline, procenat kalemljenja bio je veoma mali, ali kada se koristio metil-akrilat na svakoj jedinici stiren-butadien blok kopolimera nalazio se kalemljeni fragment poli(metil-akrilata). SBS se može koristiti za modifikovanje asfalta. SBS modifikovani asfalt ima jako dobra svojstva, ali lošu stabilnost na visokim temperaturama. Za povećanje temperaturne stabilnosti asfalta najčešće su korišćeni MMK-g-SBS i metil-akrilat-g-SBS kalemljeni blok kopolimeri. MMK-g-SBS

kopolimeri mogu se koristiti za pravljenje blendi sa drugim polimerima, kao što je najlon 6 ili PVC [77-79]. Na SBS triblok kopolimere kalemljen je 4-vinilpiridin pod uticajem UV zračenja [80, 81]. Stepen kalemljenja rastao je sa porastom koncentracije 4-vinilpiridina, u opsegu temperatura od 0 do 30 °C, a iznad 30 °C dolazilo je do pada stepena kalemljenja sa daljim povećanjem koncentracije 4-vinilpiridina. Najveći porast stepena kalemljenja u zavisnosti od koncentracije vinilpiridina zapažen je na temperaturi od 10 °C. Da bi se povećala absorpcija vode i termoosetljivost SBS blok kopolimera vršena je njihova modifikacija (kalemljenje) sa *N*-izopropilakrilamidom uz korišćenje BPO kao inicijatora [82]. Stepen konverzije monomera rastao je sa porastom koncentracije, dok je maksimalni stepen kalemljenja ostvaren posle 4 h i na temperaturama preko 65 °C. Ovako dobijeni kalemljeni kopolimeri imali su poboljšanu hidrofilnost i termoosetljivost od nekalemljenog SBS triblok kopolimera. Kalemljeni kopolimeri SBS i *N*-izopropilakrilamida ili akrilne kiseline ili *N*-vinil-2-pirolidona mogu se koristiti za različite primene u biomedicini [83]. Polietilen (PE), jedan od najčešće korišćenijih polimera, takođe, može reagovati sa PS dajući kalemljene kopolimere. Kao katalizator u reakciji kalemljenja ova dva polimer korišćen je AlCl₃/stiren sistem [84, 85]. Reakcija kalemljenja PE na PS indukovana je radioaktivnim zračenjem, a utvrđeno je da je stepen kalemljenja rastao sa povećanjem doze zračenja [86]. Na reakciju kalemljenja veliki uticaj imala je i molarna masa PE [87]. Utvrđeno je da je PE manje molekulske mase stvarao veću količinu kalemljenog kopolimera PE kratkih lanaca na PS, nego PE veće molekulske mase. Takođe, reakcija kalemljenja PE i PS može biti indukovana i UV-zračenjem, koje dovodi do samoiniciranja polimerizacije monomera stirena, na koji se može kalemiti PE [88, 89]. Kalemljeni kopolimeri PE i PS dobijeni su i tehnikom ATRP polimerizacije korišćenjem α -metakrilat-terminovanog PE makromonomera [90]. Pored ATRP polimerizacije ovi kopolimeri dobijeni su i suspenzionom polimerizacijom uz korišćenje BPO kao inicijatora [91]. Reakcija se odvijala na 90 °C u trajanju od 6 h, a u reakciji kalemljenja se koristio linearni PE niske gustine. Pored BPO, kao inicijator se može koristiti i dikumil-peroksid [92]. Reakcija se odvijala u specijalnom mikseru na temperaturi koja je varirala između 140 i 170 °C, a koji je bilo neophodno zatvoriti da bi se sprečilo isparavanje PS koje se dešavalo na 145-146 °C. U reakciji kalemljenja korišćen je i makroinicijator PE, koji je dobijen reakcijom PE sa BPO i (2,2,6,6-

tetrametilpiperidin-1-il)oksilom (TEMPO), pri čemu je dobijen PE-TEMPO makroinicijator [93]. PE-TEMPO makroinicijator dalje je reagovao sa stirenom na temperaturi od 120 °C, a molarna masa dobijenog kalemljenog kopolimera se povećavala sve dok reakciono vreme nije prešlo 20 h. Mikrosfere kalemljenih kopolimera PS i PE dobijene su u reakciji mikrosfera 4-(3-butenil) stirena i PE uz korišćenje metalocenskog katalizatora na bazi Zr. Reakcija je bila veoma brza i odvijala se na 50 °C [94]. Kalemljeni kopolimer PEG i PS je dobijen uz korišćenje praha bakra i KOH kao katalizatora u *N,N*-dimetilformamidu (DMF-u) na 140-150 °C pri trajanju reakcije od 6 h [95]. Kalemljeni kopolimeri PEG-a i PS mogu se koristiti kao smola u gel-faznoj ¹³C NMR spektroskopiji [96] i kao smola koja podržava sintezu peptida u čvrstoj fazi [97]. Pored ovih primena PEG kalemljen na PS se može koristiti i u biomedicini kao model sistem za proučavanje veštačkih ćelija [98, 99]. Za dobijanje ovog kopolimera korišćeni su aminovani PEG i derivat PS sa karboksilnim grupama [99]. Za uspešnu sintezu biomolekula, kao što su peptidi i oligonukleotidi metodom čvrste faze najvažnije je izabrati polimernu podršku, tj. polimer na kojem će se odvijati sinteza. Jedan od boljih izbora za sintezu peptida je PEG-PS kalemljeni kopolimer [100, 101]. Kalemljeni kopolimeri PEG-a i PS dobijeni su upotrebom plazma-fluidizovanog reaktora, pri čemu je PS prah stavljen u reaktor i pod uticajem plazme Ar dobijeni su PS radikali, nakon čega su ovi radikali izloženi vazduhu u trajanju od 10 min, pri čemu je dobijen PS sa peroksidnim grupama. Zatim je u reaktor dodat PEG, a pod dejstvom toplote dolazilo je do stvaranja kalemljenog kopolimera koji ima strukturu 'jezgro-omotač' (jezgro je PS, a omotač je PEG) [102]. Sindioataktični PS-g-PEG dobijen je delovanjem UV zračenja talasnih dužina većih od 340 nm [103]. Izotaktični polipropilen (*i*PP) reagovao je sa PS u reaktoru pri čemu je dolazilo do reakcije kalemljenja. Kod ove reakcije svi reaktanti su bili u čvrtom stanju, a eksperiment je započinjao dodavanjem *i*PP, koji je mešan 10 min, na pritisku od 1 bar, u atmosferi N₂, kako bi bio uklonjen zaostali kiseonik. Zatim je dodata smeša stirena i AIBN. Reakciono vreme iznosilo je 40 min, a reakciona temperatura 90 °C. Po isteku ovog vremena temperatura je podignuta na 110 °C, a reakcija je trajala još 10 min, nakon čega je dobijen željeni kopolimer [104]. *i*PP-g-PS se može dobiti i metodom ATRP polimerizacije, uz korišćenje 2-bromopropionik estera PP kao makroinicijatora sa OH funkcionalnim grupama [105]. Nova metoda dobijanja kalemljenih kopolimera PP i PS

zasnivala se na reakciji koja se odigravala u dve faze. Umesto čistog stirena koristio se njegov derivat 4-(3-butenil) stiren, koji ima dve C=C veze, od kojih je butenil C=C veza reaktivnija. Ovaj derivat, u prisustvu metalocenskog katalizatora na bazi Zr, reagovao je sa PP, pri čemu je dobijen kopolimer u kome je PP bio vezan za butenil grupu. Da bi se dobio kalemljeni kopolimer, u drugoj fazi dobijeni kopolimer je reagovao sa čistim monomerom stirena. Kod dobijenog kalemljenog kopolimera kičmu su činili lanci PS, a bočne grane lanci u kojima se nalazio *i*PP [106]. Pored metalocenskih katalizatora na bazi Zr, za ovakve sinteze korišćeni su i katalizatori na bazi Ti [107]. PP-g-PS kopolimer se može dobiti korišćenjem *tert*-butil-perbenzoata i TEMPO-a, reakcijom kalemljenja u čvrstoj fazi. U ovoj sintezi *i*PP je korišćen kao matriks. Reakcija je izvođena na 130 °C, u trajanju od 2 h [108]. PP se može kalemiti na PS u zatvorenom sistemu, korišćenjem TEMPO-a, a pre reakcije potrebno je PP funkcionalizovati peroksidnim grupama, za šta se koristilo γ zračenje ^{60}Co . Funkcionalizovani PP, stiren i TEMPO su stavljeni u ampulu, koja je degasirana i zatvorena. Zatvorena ampula je zagrevana na 95 °C u trajanju od 5 h, a zatim je reakcija izvođena na 125 °C, nakon čega je dobijen PP-g-PS kopolimer [109]. γ zračenje je iskorišćeno i kao inicijator u reakciji kalemljenja. Stiren i PP su stavljeni u ampulu, koja je degasirana 5 min u atmosferi azota, a zatim je smeša stavljena u blizinu izvora zračenja ^{60}Co . Nakon zračenja, čija je doza iznosila između 6 i 12 kGy, dobijeni kopolimer je dalje modifikovan, pri čemu je dobijen kopolimer koji u *p*-položaju benzenovog prstena kalemljenog PS ima aminometil funkcionalne grupe. Ovaj modifikovani polimer služio je kao nosač u sintezi peptida [110]. PP-TEMPO makroinicijator na temperaturi od 120 °C, pri brzini mešanja sistema od 30 obrtaja/min, reagovao je sa stirenom dajući kalemljeni kopolimer. Promenom reakcionog vremena utvrđeno je da je molarna masa kopolimera rasla sve dok reakciono vreme nije prelazilo 20 h [93]. Živa anjonska polimerizacija, uz korišćenje BuLi, predstavlja još jedan od načina dobijanja PP-PS kalamljenih kopolimera. PP je pre reakcije modifikovan, tako da je za kalemljenje korišćen PP sa *p*-metilstiren reaktivnim jedinicama. Pored PS, na ovaj način su se kalemili i drugi polimeri (polibutadien i PMMK) [111]. Umesto *p*-metilstiren derivata PP u reakciji kalemljenja može se koristiti i *p*-metilstiren-etilen derivat PP [112]. Bromovani derivat PP dobijen je reakcijom PP sa derivatom Br uz korišćenje metalocenskog katalizatora na bazi Zr. PP-Br derivat dalje je reagovao sa monomerom

stirena na 80 °C u trajanju od 6 h, pri čemu je dobijen kalemljeni kopolimer PP i PS [113].

1.7.2 Kalemljeni kopolimeri polistirena i prirodnih polimera

Polistiren, pored interakcija sa sintetskim polimerima, može reagovati i sa prirodnim polimerima, a ove reakcije imaju veliki značaj, jer takvi kopolimeri, u poređenju sa onima nastalim u reakcijama sa sintetskim polimerima, po pravilu jesu razgradivi u životnoj sredini. Naravno, prirodno-polimerna komponenta kopolimera je podložna biodegradaciji, dok se PS neće degradovati u doglednom vremenskom periodu. Značaj ovih kopolimera je i u tome, što njihova mehanička i druga svojstva mogu biti slična onima u kojima nema prirodne komponente, a količina upotrebljenog PS za sintezu je manja. Pored manje količine upotrebljenog PS, često su lanci koji se kaleme na neki prirodni polimer kraći (manje molarne mase) tako da se period za njihovu razgradnju u životnoj sredini znatno smanjuje, što dodatno doprinosi smanjenju zagađenja.

PS se može kalemiti na različite prirodne polimere među kojima su najviše korišćeni svila, prirodna guma, lignin i različiti ugljeni hidrati. Tako se PS kalemio na vlakna svile u vodi uz korišćenje amonijum-persulfata (APS) kao inicijatora, a prinos (Y, %) u ovoj reakciji se kretao oko 80 %. Utvrđeno je da je stepen kalemljenja linearno rastao sa porastom koncentracije monomera. Tokom sinteze temperatura se kretala od 30 do 80 °C, dok je pH vrednost bila podešena na pH=3 korišćenjem mravlje kiseline [114]. Termoplastični elastomer na bazi prirodne gume i PS može se dobiti reakcijom kalemljenja. PS je kalemljen na čestice prirodne gume prečnika od oko 1 µm uz korišćenje terc-butyl-hidroperoksid/tetraetilenpentamina kao inicijatorskog sistema [115]. Promenom količine inicijatora količina vezanog PS iznosila je od 1,5 do 5,5 mol/kg prirodne gume, a efikasnost kalemljenja iznosila je od 80 do 90 %. Ovako dobijeni termoplastični elastomeri nameću se kao „zeleni“ materijal koji se delimično dobija iz obnovljivih prirodnih izvora. Isti inicijatorski sistem (terc-butyl-hidroperoksid/tetraetilenpentamina) iskorišćen je i za kalemljenje PS na urea-deproteinizovanu gumu [116], proces koji je iskorišćen i za dobijanje nano-matriks strukture, polimernih materijala koji se sastoje od tankog matriksa, debljine nekoliko nm, i u njemu raspoređenog multifunkcionalnog materijala [117, 118]. Nano-matriks

struktura se može dobiti, osim reakcijama kalemljenja, i u drugim hemijskim reakcijama, kao i umrežavanjem. Da bi se kalemljenjem dobio kvalitetan proizvod, potrebno je sprečiti neželjene sporedne reakcije između monomera i proteina prisutnih u prirodnoj gumi, a za to je pre reakcije potrebno deproteinizovati gumu. Konverzija i efikasnost kalemljenja PS na urea-deproteinizovanu gumu bila je veća od 90 %. PS kalemljen na prirodnu gumu može služiti kao kompatibilizer za blende gume i PS, a njegovo dodavanje doprinosilo je poboljšanju termalnih svojstava ovih blendi, npr. termalne stabilnosti [119]. Kalemljeni kopolimeri PS i etilen-propilen gume dobijeni su reakcijom anjonskog kuplovanja između hlorovane etilen-propilen gume i PS lanca koji je nastao živom anjonskom polimerizacijom [120]. Kalemljeni kopolimeri PS i prirodne gume mogu se dobiti i emulzionom polimerizacijom uz korišćenje redoks inicijatora [121]. Pored PS, na prirodnu gumu kalemljeni su i kopolimeri PS i PMMK. U ovoj sintezi oba monomera i guma su dodati u sud, a zatim je dodat i amonijum-peroksidisulfat, koji je korišćen kao inicijator. Reakcija se odvijala u atmosferi N₂ [122]. Stiren se može kalemiti na lignin zračenjem γ zracima [123-125]. Kalemljeni kopolimer lignina i PS dobijen je u rastvoru uz korišćenje DMSO kao rastvarača [126, 127]. Ovom metodom su pripremani kopolimeri sa različitim udelima lignina, a sama sinteza je izvođena tako što se monomer stirena dodavao rastvoru lignina i kalcijumhlorida u DMSO. Pre dodatka monomera stirena u deo sa ligninom dodavao se H₂O₂, kao inicijator reakcije kalemljenja. Ovako sintetisani kopolimeri su podvrgnuti degradaciji uz pomoć različitih vrsta gljiva. Stepem degradacije praćen je gubitkom mase uzoraka, infracrvenom spektroskopijom sa Furijevom transformacijom (FTIR) i ultraljubičastom (UV) spektroskopijom. Pored čistog lignina, PS je kalemljen i na drvenu pulpu, a sadržaj lignina u ovoj pulpi kretao se od 25 do 29 masenih procenata. Reakcija se odvijala u DMSO, uz CaCl₂ i H₂O₂, kao inicijatore, na temperaturi od 30 °C. Uspešno kalemljenje je potvrđeno FTIR spektroskopijom. Kalemljenje je potpuno promenilo površinska svojstva drvene pulpe, menjajući je iz hidrofilne u hidrofobnu [128].

Hitin je po zastupljenosti drugi prirodni polisaharid. Hemijski, veoma je sličan celulozi, samo što umesto C2 hidroksil-grupa sadrži acetamido-grupe. Hitin je glavni sastojak omotača zglavkara, gljiva, lišajava i bakterija, a ima prevashodno zaštitnu ulogu jer je veoma otporan prema dejstvu mnogih rastvarača. Najčešće se koristi u

kozmetičkoj industriji, zbog svoje osobine da sprečava gubljenje vlage sa površine kože (ima hidrirajući efekat). Kalemljenje PS na hitin može se indukovati pomoću γ zračenja ^{60}Co [129]. Prah hitina je zajedno sa monomerom stirena ili rastvorom stirena u metanolu stavljen u staklenu tubu i ozračen γ zracima. Cela reakcija se odigravala na sobnoj temperaturi. Prisustvo metanola ubrzavalo je reakciju i davalo veće stepene kalemljenja, dok je prisustvo kiseonika usporavalo reakciju kalemljenja, ali je nije zaustavilo u potpunosti. PS se može kalemiti i na derivate hitina. Reakcija PS sa merkaptohitinom se odigravala u DMSO na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 48 h [130]. Prethodno je hitin prvo prevođen u tozilhitin, pomoću tozilhlorida, a tek zatim iz tozihitina u merkaptohitin. Utvrđeno je da su se pri ovoj sintezi dobijali proizvodi u kojima su se PS lanci nalazili na svakoj 45. jedinici piranoze. Jodohitin je još jedan derivat hitina koji je iskorišćen za kalemljenje PS [131]. U ovom istraživanju poređena su dva tipa reakcija kalemljenja: katjonska i radikalska reakcija kalemljenja. U prisustvu *Lewis*-ovih kiselina (SnCl_4 i TiCl_4) dolazilo je do stvaranja katjonskih vrsta na ugljenikovim atomima koji su se nalazili pored jodo-grupe, a utvrđeno je da je SnCl_4 bolji katalizator od TiCl_4 . Praćen je i uticaj rastvarača na stepen kalemljenja, pri čemu su kalemljenje i polimerizacija stirena bili bolji u nitrobenzenu nego u nitrometanu. Kod radikalne polimerizacije iniciranje reakcije je izvršeno UV-zračenjem talasne dužine od 308 nm, a kao rastvarač korišćen je DMSO. Reakcija katjonske polimerizacije davala je veće vrednosti za stepen kalemljenja od reakcija radikalne polimerizacije [131].

Hitozan je linearni polisaharid sastavljen od jedinica D-glukozoamina povezanih β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama. Hitozan je sastavni deo egzoskeleta kraba, račića, jastoga i insekata, kao i ćelijskih zidova gljivica. Hitozan ima primenu u poljoprivredi, za zaštitu biljaka od bolesti, za čišćenje zagađenog zemljišta, u tretmanu otpadnih voda, kao i za prečišćavanje pijaće vode. PS kalemljen na hitozan je dobijen na isti način kao i PS kalemljen na hitin, γ zračenjem ^{60}Co , pri čemu je sa povećavanjem doze zračenja dolazilo i do povećanja stepena kalemljenja. Za istu dozu zračenja, stepeni kalemljenja su bili veći u reakciji PS i hitozana, nego u reakciji PS i hitina [129]. PS se može kalemiti na čestice hitozana preko površinski inicirane atom transfer radikalne polimerizacije, pri čemu je kao makroinicijator polimerizacije korišćen bromo-acetil hitozan u toluenu, uz korišćenje 1,10-fenantrolina i CuBr kao katalizatora [132]. Produžavanjem reakcionog vremena povećavao se stepen konverzije monomera i stepen

kalemljenja, a najviše dostignute vrednosti iznosile su oko 5,5 % za stepen konverzije monomera i oko 19 % za stepen kalemljenja, pri vremenu reakcije od 5 h. Pored bromo-acetilhitozana, kao makroinicijator u reakcijama kalemljenja korišćen je hitozan-TEMPO makroinicijator [133]. Ovaj makroinicijator je dobijen u reakciji *N*-ftaloilhitozana i 4-hidroksi-TEMPO-a u DMF-u uz γ zračenje ^{60}Co u argonu u trajanju od 5 h. Rastvorenom hitozan-TEMPO u DMF-u dodavan je PS i reakcija kalemljenja se odigravala na 110 °C.

Pektin, polisaharid koji se sastoji od D-galakturonske kiseline, koja je povezana α -(1→4) vezama, predstavlja glavnu komponentu ćelijskih zidova kopnenih biljaka. Veoma mali broj radova u nauci je posvećen kalemljenju pektina sa sintetskim polimerima. Kalemljeni kopolimeri na bazi poli(anhidrid maleinske kiseline-stirena) i različitih polisaharida, među kojima je i pektin, su iskorišćeni za imobilizaciji proteina [134]. Da bi se svojstva dobijenog polimera poboljšala korišćen je kalcijum-pektinat, ali bez uspeha. Stiren je jedan od vinilnih monomera, čije je kalemljenje pokušano i na vodorastvorne komponente jute, među kojima je i pektin [135]. Kao inicijatorski sistem u ovoj reakciji korišćen je $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ redoks sistem, a reakcija kalemljenja je izvođena na 80 °C, uz korišćenje različitih koncentracija monomera i inicijatora kao i različitih reakcionih vremena. Utvrđeno je da je reakcija kalemljenja vinilnih monomera na pektin znatno brža od ostalih reakcija i da daje dobre stepene kalemljenja [134, 135].

Dekstran je razgranat glukukan, kod kojeg su jedinice glukoze u osnovnom lancu povezane α -(1→6) glikozidnim vezama, dok su bočne grane vezane za osnovni lanac α -(1→3) glikozidnim vezama. Dekstran se najviše koristi u medicini, kao antitrombocit, za smanjenje viskoziteta krvi i kao sastojak kapi za oči, gde služi kao lubrikant. Kao što je slučaj sa pektinom, i kalemljenje PS na dekstran je jako slabo istraženo. Kod nanočestica PS obloženih dekstranom utvrđeno je da dekstran ne prekriva samo čestice PS, već da dolazi do kalemljenja PS za dekstranski sloj [136]. PS je dobijen emulzionom polimerizacijom stirena u prisustvu dekstrana prethodno rastvorenog u vodi. Nakon dodatka monomera stirena dodavan je inicijator kalijum-persulfat (KPS) ili AIBN. Da bi do kalemljenja uopšte došlo potrebno je da se dekstran modifikuje, jer se u nativnom stanju ne može adsorbovati na PS. Kada se koristio AIBN utvrđeno je da ne dolazi ni do kakvih modifikacija dekstrana, samim tim ni do kalemljenja. Kada je

korišćen KPS dolazilo je do reakcije kalemljenja koja se odigravala po reakcionom mehanizmu u kome je dekstran prvo reagovao sa vodo-rastvornim inicijatorom, zatim sa frakcijom monomera rastvorenoj u vodi, a nakon toga i sa ostalom količinom monomera prisutnoj u emulziji. Dekstran u prisustvu inicijatora može da reaguje na različite načine, dajući blok ili kalemljene kopolimere, a u prethodno opisanom slučaju dobijeni su kalemljeni kopolimeri [136]. PS se može kalemiti na makroinicijatore dobijene modifikacijom dekstrana [137]. Dekstran je u ovom istraživanju modifikovan na tri načina, prvo sa *tert*-butilperoksi-metanolom, zatim acilovanjem sa cikličnim anhidridom koji sadrži peroksidnu grupu i na kraju oksidovan je jodnom kiselinom (dobija se dialdehid dekstrana), nakon čega aldehidne grupe reaguju sa *tert*-butilhidroperoksidom do dobijanja dekstrana sa peroksidnim grupama. Peroksidne grupe su bile nasumično raspoređene po molekulu dekstrana, a njihova količina zavisila je od odnosa reaktanata. Dobijeni makroinicijatori učestvovali su u reakcijama kalemljenja sa PS i poli(butil-akrilatom). Ovi makroinicijatori su podložni biodegradaciji, što je dodatno doprinosilo značaju ovih reakcija.

Celuloza je linearni homopolisaharid, sastavljen od velikog broja (300-15000) glukoznih ostataka međusobno povezanih β (1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama. Celuloza je nerastvorna u vodi i organskim rastvaračima, slabo je reaktivna i ima veliku mehaničku otpornost. Mekši delovi biljaka su uglavnom sačinjeni od celuloze i zahvaljujući njoj biljke su savitljive. Celuloza je glavni sastojak ćelijskih zidova biljaka. Drvo sadrži oko 50 % celuloze, dok je pamuk gotovo čista celuloza (99,8 %). Čovekov sistem za varenje ne može da svari celulozu, jer ljudi nemaju enzim koji bi celulozu mogao razložiti do glukoze. Celuloza je našla veliku primenu u tekstilnoj industriji (veštačka svila), zatim u prošlosti kao osnova za fotografske filmove, zamena za lakove, celofan. Celuloza se koristi i u proizvodnji hartije, a modifikacijama celuloze uz pomoć azotne i sumporne kiseline može da se dobije eksploziv. Celuloza je jedan od najproučavanijih polisaharida u nauci, pa se i veliki broj radova bavi kalemljenjem raznih monomera na celulozu, a u ovom delu će biti prikazani samo oni u kojima se za kalemljenje koristio PS. Kalemljenje PS na celulozu može se inicirati na različite načine, može se indukovati γ zracima [138, 139] ili UV zračenjem [140]. Kod UV inicijacije kao foto-osetljivi inicijatori koristili su se 2-acetonafton i benzoin. Reakcija kalemljenja se odvijala u benzenu, a korišćeno je UV zračenje u opsegu od 310-460 nm. Kalemljeni kopolimeri

se mogu dobiti i korišćenjem Ce^{4+} jona kao inicijatora u atmosferi azota [141]. PS je, takođe, kalemljen na etil-celulozu [142, 143]. Za dobijanje ovih kopolimera koristila se metoda ATRP polimerizacije. Molarna masa kalemljenog kopolimera rasla je i bez prisustva makroinicijatora (etil-celuloze). Molarna masa bočnih PS lanaca zavisila je direktno od stepena konverzije monomera, dok je polidisperznost ovih lanaca bila mala. Ovako dobijeni kalemljeni kopolimeri stvarali su sferne micide u acetonu. Veličina micela rasla je sa povećanjem koncentracije kopolimera i sa povećanjem dužine PS lanaca. Kada je koncentracija kopolimera bila jako velika dolazilo je do stvaranja multimolekularne micide. Micide su imale "jezgro-omotač" strukturu, gde je omotač etil-celuloza, a jezgro micide čine bočni lanci PS. Na celulozne nanokristale mogu se kalemiti lanci PS metodom ATRP polimerizacije [144]. Za dobijanje nanokristala, prirodno dobijenu celulozu je neophodno hidrolizovati. Da bi se na nanokristalima dobila mesta za inicijaciju, površina celuloznih nanokristala se hemijski modifikovala uz pomoć 2-bromoizobutiril-bromida. Sa ovako modifikovanih nanokristala, polimerizacija stirena se odvijala uz pomoć $CuBr/N,N,N',N',N''$ -pentametildietilentriamin katalitičkog sistema, a dobijeni PS se kalemio na modifikovane nanokristale. Ovom reakcijom su uspešno dobijeni kopolimeri sa različitim dužinama PS lanaca koji su vezani za celulozu, kao i kopolimeri sa različitim brojem mesta na kojima je došlo do kalemljenja [145]. Reakcija kalemljenja se odigravala na $110\text{ }^{\circ}C$, a molarna masa bočnih lanaca rasla je sa konverzijom monomera. Kinetička ispitivanja pokazala su da je ova reakcija reakcija prvog reda. Slično istraživanje je sprovedeno na komercijalnim mikrokristalima celuloze AVICEL PH-101, sa ciljem dobijanja mikrokrokristala celuloze sa unapred poznatim brojem mesta za inicijaciju [146]. Mikrokristali su modifikovani sa 2-bromoizobutiril-bromidom. Da bi se dobio što je moguće veći broj mesta za inicijaciju, praćen je uticaj različitih metoda aktivacije celuloze na efikasnost reakcije acilovanja. Utvrđeno je da su najbolji rezultati dobijeni kada se koristila termalna aktivacija pod sniženim pritiskom. Nakon aktivacije, ovako modifikovana celuloza stupala je u reakciju kalemljenja sa PS, metodom ATRP polimerizacije, kojom se mogu dobiti krute nanošipke koje nastaju kalemljenjem amino terminovanog PS na oksidovan mikrokristal celuloze [147]. Oksidacija celuloze vodila je formiranju karboksilnih grupa na površini mikrokristala, a kovalentno vezivanje ostvareno je reakcijom amidacije između diimid grupe PS i COOH- grupa celuloze. Što

je bila veća modifikacija površine, dužina i prečnik ovih kopolimera su rasli. Komercijalna, neizbeljena, vlakna pamuka mogu reagovati sa PS dajući kalemljenje kopolimere [148]. Pre reakcije kalemljenja potrebno je modifikovati površinu pamuka pomoću etil-akrilata. Nakon površinske modifikacije, sledila je reakcija kopolimerizacije sa PS. RAFT polimerizacija je, takođe, primenjena za dobijanje kalemljenih kopolimera PS i celuloze [149]. Kao inicijalni RAFT agens, u ovoj reakciji, je korišćen kumil-fenilditioacetat. Pored ovog inicijalnog RAFT agensa može se koristiti S-metoksikarbonilfenilmetilditiobenzoat, dok je za polimerizaciju stirena korišćen AIBN [150]. Kalemljeni kopolimeri PS i celuloze korišćeni su i kao kompatibilizator PS/celuloza blendi. Njihov dodatak uticao je na termalnu stabilnost ovih blendi, ispitivanu termogravimetrijom. Termalna stabilnost blendi opadala je sa porastom sadržaja kalemljenog kopolimera, kao i njihova kristaliničnost [151]. PS se može kalemiti i na derivate celuloze sa drugim sintetskim polimerom. Diacetat-celuloza reagovala je sa ϵ -kapolaktonom, polimerizacijom sa otvaranjem prstena [152]. Na tako dobijeni kopolimer, u drugom koraku, kalemljen je PS ili neki drugi vinilni polimer ATRP polimerizacijom. Idealna struktura ovog kopolimera trebalo bi da ima oblik poput četke za pranje flaša, gde će kičmu kopolimera činiti diacetat-celuloza, a bočne grane poli(ϵ -kapolakton) i PS ili neki drugi vinilni monomer.

Skrob je prirodni polisaharid koji se najviše koristi u reakcijama kalemljenja sa PS. Kalemljeni kopolimeri PS i SK dobijeni su na nekoliko različitih načina, suspenzionom [153, 154] i emulzionom radikalskom polimerizacijom [155]. U obe polimerizacione reakcije se kao inicijator koristio KPS, a kao rastvarač voda. Kod suspenzione polimerizacije praćen je uticaj stiren/SK masenog odnosa, uticaj količine inicijatora, reakcionog vremena i temperature na stepen kalemljenja (G, %). Najviša postignuta G vrednost u reakciji suspenzione polimerizacije iznosila je 31,47 %. Kod emulzione polimerizacije kao emulgator koristio se natrijum-laurilbensulfonat, a tetraetiltiuram-disulfid je korišćen za prenos lančane aktivnost sa jednog lanca na drugi. Emulzionom polimerizacijom dobijeni su kalemljeni kopolimeri koji imaju nano dimenzije, a pripremljeni su od nanokristala SK, veličine 50 nm, koji su dobijeni hidrolizom kukuruznog SK [156]. Kalemljenjem PS na nanokristale SK, dobijene su nano čestice veličine od 80 do 100 nm. Kristalna struktura nije se narušavala, zato što je PS kalemljen na površinu nanokristala SK. Pored suspenzione i emulzione

polimerizacije, kalemljeni kopolimeri PS i SK mogu se dobiti i tehnikom simultanog zračenja γ zracima ^{60}Co , a primenjene doze zračenja su se kretale od 2,5 do 16 kGy [157-159]. Najveća efikasnost kalemljenja je ostvarena kada je doza zračenja iznosila 10 kGy.

Kalemljeni kopolimeri PS i SK mogu se dobiti uz upotrebu različitih inicijatora, kao što su KPS, cer-amonijum-nitrat (CAN), BPO, H_2O_2 , APS i redoks parova kao što je fero-amonijum-sulfat/vodonik-peroksid. U ove svrhe upotrebljen je CAN [160, 161]. Dobijanje kalemljenih kopolimera uz CAN kao inicijator izvodilo se u vodenoj sredini, u atmosferi azota, na $80\text{ }^\circ\text{C}$, uz prethodno rastvaranje CAN-a u azotnoj kiselini. Poznato je da Ce^{4+} može da formira slobodne radikale, tj. mesta za kalemljenje na SK, prvenstveno na C2 i C3 ugljenikovom atomu. Da bi se dobila aktivna mesta na SK uz Ce^{4+} korišćena je i glukoza koja trenutno reaguje sa jonima cera, a koja je služila kao intermedijer za prenos radikalske aktivnosti na SK. Radikali glukoze mogu izazvati i homopolimerizaciju monomera, tako da se dobijala glukoza sa terminovanim oligomerima stirena. Novija metoda za dobijanje oligosaharida kalemljenih na PS zasnivala se na upotrebi redoks inicijatora na bazi Ce^{4+} . Oligosaharidi sa stepenom polimerizacije oko 40 dobijali su se iz amilopektina SK enzimskim delovanjem [162]. CAN je korišćen kao inicijator i u ispitivanju zavisnosti stepena efikasnosti kalemljenja vinilnih monomera na SK od polarnosti i rastvorljivosti vinilnih monomera, među kojima je bio i stiren [163]. Pod uticajem inicijatora, radikali su se stvarali na oligosaharidima, koji su dalje reagovali sa monomerom. Stiren je kalemljen i na akrilolovani krompirov SK uz upotrebu KPS kao inicijatora [164]. SK je prethodno modifikovan akrilol-hloridom. Reakcija se odvijala u vodi, u kojoj se derivat SK potpuno rastvario, nakon čega je dodat monomer stirena i KPS. Temperature na kojima su reakcije izvođene bile su $60, 80$ i $100\text{ }^\circ\text{C}$, a reakciona vremena 2, 4 i 6 h, sa ciljem da se dobiju što je moguće veći stepeni kalemljenja. Poređenjem ova dva inicijatora (KPS-a i CAN-a), bolji rezultati su dobijani korišćenjem KPS, zato što je on mogao direktno da inicira homopolimerizaciju stirena, za razliku od Ce^{4+} . Kalemljeni kopolimeri PS i SK dobijeni su i reakcionom ekstruzijom uz korišćenje KPS i BPO kao inicijatora [165]. Emulzionom polimerizacijom uz korišćenje KPS-a i CAN-a kao inicijatora može se dobiti superabsorbent na bazi SK i već iskorišćenog (bačenog, otpadnog) PS [166]. Kao inicijatori u sintezama PS-g-SK kopolimera korišćeni su H_2O_2 [167] i APS [168].

H₂O₂ je korišćen i kao inicijator u reakciji kalemljenja PS na SK koji je sadržao tiolne grupe. Upotreba redoks parova kao inicijatora u reakcijama dobijanja PS-g-SK kopolimera je veoma značajna, a najviše je korišćen fero-amonijum-sulfat/H₂O₂ redoks par [169-171]. U sva tri navedena istraživanja stiren i butil-akrilat su kalemljeni na SK. Kalemljenje je ispitivano sa različitim masenim odnosom monomera [169], na različitim reakcionim temperaturama, sa različitom količinom inicijatora i sa različitim vrstama SK (SK modifikovan poli(akrilonitrilom) [170], SK modifikovan acetaldehidom [171]). Takođe, ozon je korišćen kao inicijator u reakciji kalemljenja poli(stiren-*co-n*-butil-akrilat) lateksa na SK [172]. Ozonolizovani amilopektin imao je uloge i inicijatora i stabilizatora u reakciji kalemljenja. Ozon je korišćen da stvori slobodno-radikalska inicijatorska mesta na amilopektinu, a simultano je stvarao i slobodne radikale na SK, sa kojih je kalemljeni lateks mogao da raste.

1.7.3 Kalemljeni kopolimeri metakrilne kiseline i sintetskih polimera

MKK, kao i PS može učestvovati u reakcijama kalemljenja, kako sa sintetskim tako i sa prirodnim polimerima. Najčešće korišćeni sintetski polimeri u reakcijama kalemljenja su PE, PP, PET, PEG i PEO. Pored ovih, ali u znatnoj manjoj meri koriste se PS, PCL, kao i različiti poliamidi.

PE-g-PMKK kopolimeri su jedni od najviše istraženih kalemljenh kopolimera MKK, a najčešći način dobijanja ovih kopolimera jeste preko UV inicijacije [173-181]. U ovim reakcijama korišćeni su PE visoke i niske gustine (HDPE i LDPE). Benzofenon je korišćen kao fotoinicijator u reakciji kalemljenja MKK na PE visoke gustine [173]. Najviši procenat kalemljenja je dobijen kada se kao rastvarač koristila smeša aceton/voda, sa zastupljenošću acetona od 40 %. Kao fotoinicijatori u reakcijama dobijanja PE-g-PMKK, korišćeni su alifatični ketoni (aceton, butanon i cikloheksanon) u sistemima gde se kao rastvarač koristi voda [174]. Ispitivan je i uticaj različitih kiselina (HCl, HNO₃ i H₂SO₄), tj. različitog pH na Y i G vrednosti [174]. Utvrđeno je da je stepen kalemljenja rastao sa opadanjem pH vrednosti. Butanon, pentan-3-on i heptan-3-on se mogu koristiti kao inicijatori u sistemima gde se kao rastvarač koristila smeša etanola i vode [175, 176]. Ukoliko se ovi inicijatori koriste u sistemu gde se kao rastvarač koristio isključivo etanol ne dolazi do započinjanja reakcije kalemljenja. Kao inicijator u reakciji kalemljenja PE i PMKK upotrebljavan je i acetaldehid, koji je

pokazao veću fotoinicijatorsku efikasnost od acetona i formaldehida [177]. Stepen kalemljenja rastao je sa povećanjem količine inicijatora, do vrednosti od 10 masenih procenata u rastvoru, nakon koje je procenat kalemljenja opadao. Utvrđeno je da je lakoća kalemljenja zavisila i od poliolefina. MKK je najlakše interagovao sa PE niske gustine, zatim PE visoke gustine i na kraju sa PP [178]. U svim prethodno navedenim reakcijama kalemljenja iniciranim UV zračenjem korišćene su lampe talasnih dužina 254 ± 10 nm. Pored ovih lampi u reakcijama kalemljenja upotrebljavane su i živine lampe, koje su emitovale zračenje veće talasne dužine [179, 180]. U sistemima u kojima je korišćena živina lampa ispitivan je uticaj temperature, koncentracije monomera i vremena zračenja na stepen kalemljenja. Utvrđeno je da je stepen kalemljenja rastao na kraćim vremenima zračenja, sa povećanjem koncentracije monomera i reakcione temperature. Ovako dobijeni polimerni filmovi mogu adsorbovati Cu^{2+} jone u zavisnosti od pH vrednosti sistema. Sa povećanjem pH vrednosti rasla je i količina adsorbovanih jona, a maksimum je dostignut na $\text{pH} = 5$ [180]. Reakcijom fotokalemljenja ($\lambda > 300$ nm) uz korišćenje ksantona kao inicijatora na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dobijeni su PMKK-g-LDPE kopolimeri. Dodatak polifunkcionalnih monomera (*N,N*-metilen-bis-akrilamida (MBA) i trimetilolpropan-triakrilata) sistemu, dovodio je do naglog ubrzanja fotokalemljenja, a veći stepeni kalemljenja su postignuti pri korišćenju trimetilolpropan-triakrilata [181]. Pored ovih polifunkcionalnih monomera korišćen je i etilen-glikol-dimetakrilat [182]. Takođe, praćen je i uticaj različitih organskih rastvarača (acetona, metanol, THF i dioksan) u smeši sa vodom na stepen kalemljenja u reakciji MMK i LDPE na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ uz korišćenje ksantona kao fotoinicijatora uz zračenje živine lampe talasne dužine > 290 nm [183]. Utvrđeno je da je stepen kalemljenja veći ukoliko je korišćen organski rastvarač u smeši sa vodom u poređenju sa samom vodom i da je sa povećanjem količine organskog rastvarača (do neke određene granice koja je karakteristična za svaki rastvarač) u smeši rastao G. Najveće povećanje G vrednosti javilo se sa korišćenjem acetona, zatim dioksana, metanola, dok se najmanje povećanje stepena kalemljenja javilo pri korišćenju THF-a. Pored običnog PE u reakcijama kalemljenja koristio se i PE sa peroksidnim grupama. PE sa peroksidnim grupama dobijen je UV zračenjem (živina lampa, 400 W) u prisustvu kiseonika [184]. Iako se gotovo sve reakcije kalemljenja ovih reaktanata odvijaju u atmosferi azota, u ovom slučaju je utvrđeno da je kiseonik poboljšao i ubrzao reakciju kalemljenja, pošto su radikali koji su nastali iz PE sa

peroksidnim grupama bili znatno reaktivniji od onih kod običnog PE. Dobijeni radikali dalje je reagovao sa monomerom MKK nakon čega je dobijen željeni kalemljeni kopolimer. PE sa peroksidnim grupama može nastati i delovanjem γ zračenja ^{60}Co . Dobijenom PE sa peroksidnim grupama dodat je monomer MKK i na temperaturi od 50 do 70 $^{\circ}\text{C}$ u vodenom kupatilu u atmosferi azota se odigrao proces kalemljenja [185].

Kalemljeni kopolimeri etilen-glikola i MKK dobijeni su slobodno-radikalskom polimerizacijom MKK sa makromonomerom PEG-a (metoksi-poli(etilen-glikol)-metakrilatom) u reaktoru, na temperaturi od 75 $^{\circ}\text{C}$, u atmosferi azota. Prosečan broj kalema po lancu iznosio je od 0,3 do 18. Pri konstantnoj koncentraciji inicijatora, broj kalema rastao je sa povećanjem količine makromonomera PEG-a. Ukoliko je količina makromonomera bila konstantna, sa porastom količine inicijatora prosečan broj kalema po lancu je opadao [186]. Takođe, moguće je dobiti i hidrogelove na bazi kalemljenog kopolimera PEG i PMKK [187, 188]. Ovi hidrogelovi su dobijeni slobodno-radikalskom polimerizacijom MKK u prisustvu PEG-monometakrilata (makromonomer PEG). Kao umreživač, u količini od 2 masena procenta u odnosu na monomer, korišćen je tetraetilenglikol-dimetakrilat. Reakcija se odigravala u atmosferi azota, a kao rastvarač je korišćena smeša etanola i vode u zapreminskom odnosu 1:1. U identičnom odnosu korišćeni su i redoks inicijatori APS i natrijum-metabisulfit [187]. PEG-PMKK hidrogelovi se mogu dobiti i uz korišćenje manje umreživača (0,2 masena procenta u odnosu na monomer) i uz različiti redoks par inicijatora, kao što je APS i natrijum-bisulfit [188].

PMKK kalemljena na PET vlakna ima veliku primenu u uklanjanju boja iz životne sredine. Ovi kalemljeni kopolimeri dobijeni su veoma jednostavno reakcijom PET vlakana sa monomerom MKK, u prisustvu BPO kao inicijatora, na temperaturi od 85 $^{\circ}\text{C}$ [189]. Dobijenim kalemljenim kopolimerima su uklanjane boje metilen plavo i osnovna crvena 9. Utvrđeno je da su kalemljeni kopolimeri bili mnogo delotvorniji u uklanjanju boja od čistih PET vlakana. Rezultati istraživanja su pokazali da se kalemljenim vlaknima ukloni 99 % navedenih boja iz rastvora koncentracije 400 mg/L u roku od 45 min. Takođe, stepen adsorpcije rastao je sa povećanjem G vrednosti, pH, vremena tretiranja i adsorpcione temperature. Pored spomenutih boja ovaj sistem poslužio je i za uklanjanje rodamin crvene i astrazonrot ljubičaste, a kopolimeri su

sintetisani uz pomoć γ zračenja ^{60}Co , a doza zračenja je iznosila 1,98 Gy/s [190]. Za uklanjanje metilen plavog iz vodenog rastvora poslužili su i kopolimeri nastali kalemljenjem smeše glicidil-metakrilata i MKK na PET [191]. I ovako modifikovana PET vlakna su se pokazala bolja za adsorpciju boja nego čista PET vlakna. Na PET vlakna može se kalemiti i smeša MKK i akrilamida, ali su se tako dobijeni sistemi pokazali kao lošiji u odnosu na PMKK-g-PET u procesu adsorpcije boja [192]. Pored uklanjanja boja iz vodenih rastvora PMKK-g-PET kopolimeri su korišćeni i za uklanjanje Cu^{2+} jona iz vodenih rastvora. Rezultati sprovedenog istraživanja pokazali su da je proces adsorpcije zavisio od stepena kalemljenja, a da nije zavisio od temperature kada je koncentracija Cu jona mala, ali da je adsorpcija opadala sa porastom temperature kada su koncentracije jona visoke. Vlakna kalemljenog kopolimera su bila veoma stabilna i mogla su se regenerisati pod uticajem kiselina, bez gubitka aktivnosti, a imala su veliku moć adsorpcije, pa su se mogla primenjivati i kao materijal za uklanjanje Cu^{2+} jona iz otpadnih voda [193]. Kalemljeni kopolimeri PET-a i smeše MKK i akrilamida mogu uklanjati jone Cu^{2+} , Ni^{2+} i Co^{2+} iz vodenog rastvora. Ovi kopolimeri imali su najveći afinitet u adsorpciji Cu, zatim Ni i na kraju Co jona. Adsorpcija je rasla sa povećanjem stepena kalemljenja i pH vrednosti sistema. Sa porastom temperature rasla je adsorpcija jona Ni i Co, dok temperatura nije imala uticaja na adsorpciju Cu jona [194]. Metoda za dobijanje kalemljenih kopolimera PET-a i smeše MKK i akrilamida zasnivala se na upotrebi plazme Ar na niskoj temperaturi [195]. Korišćen je plazma reaktor oblika zvona sa frekvencijom od 13,56 MHz. Delovanje talasa na reaktante bilo je veoma kratko i izosilo je 3 min, dok se reakcija kalemljenja nastavljala još nekoliko sati. Stepent kalemljenja rastao je sa porastom temperature, reakcionog vremena i sa porastom koncentracije monomera. Veliki uticaj na stepent kalemljenja imao je i rastvarač. Ovde su korišćene 3 različite smeše rastvarača: voda/metanol, voda/etanol i voda/izopropanol. Utvrđeno je da je sa porastom količine vode u smeši, rastao i stepent kalemljenja, a i bez prisustva vode u smeši dolazi do kalemljenja [195]. Reakcija kalemljenja PMKK na PET može se indukovati i UV zračenjem. Kao inicijator je korišćen NaIO_4 , koji je pored započinjanja reakcije imao i ulogu da ukloni kiseonik iz sistema. Za zračenje se koristila živina lampa snage 1000 W, koja je davala talasne dužine od 254 do 579 nm i koja se držala na rastojanju od 7,5 cm od reakcionog suda. Gustina grananja, kao i stepent kalemljenja

rasli su sa porastom koncentracije monomera i dužine zračenja, a karakterizacijom ovog kopolimera utvrđeno je da lanci formiraju klustersku strukturu [196].

Pored prethodno navedenih, i drugi vinilni monomeri, kao što je PP, mogu stupati u reakciju kalemljenja sa MKK. MKK se može kalemiti na PP na nekoliko načina. Tako, MKK se može kalemiti na PP pod uticajem UV zračenja [197]. PP je stavljen u rastvor acetona, koji je sadržao BPO, kao fotoinicijator, a zatim je dodat vodeni rastvor monomera MKK. Pre reakcije kalemljenja potrebno je bilo podesiti vrednost pH na 8,0. Reakcija fotokalemljenja se odigravala na 60 °C, pod uticajem UV zračenja emitovanog iz živine lampe visokog pritiska i snage od 400 W. Vreme ozračivanja imalo je veliki uticaj na stepen kalemljenja, a utvrđeno je da je stepen kalemljenja rastao sa produžavanjem vremena ozračivanja. Osim reakcijom fotokalemljenja, PMKK-g-PP kopolimeri se mogu dobiti i pod uticajem γ zraka, gde stepen kalemljenja zavisi od toga da li se zračenje primenjuje pre reakcije kalemljenja, gde se ozračuje PP (preiradiaciona metoda), u toku reakcije kalemljenja ili i pre i u toku reakcije (dvostruki iradiacioni metod) [198]. Kod preiradiacione metode prvo je ozračen PP dodat u smešu voda/metanol, a odmah zatim i monomer MKK. Posuda sa reaktantima u kojoj se odigravala reakcija kalemljenja smeštena je u uljano kupatilo, koje je tokom cele reakcije bilo na konstantnoj temperaturi. Kada je primenjivana druga metoda, PP i MKK su stavljeni u smešu voda/metanol i takav sistem je zračen γ zracima ^{60}Co , pri čemu je dolazilo do reakcije kalemljenja. Dvostruka iradiaciona metoda se zasniva na kombinaciji prve dve metode; prvo je PP prethodno ozračen γ zracima, a zatim je po dodatku MKK ceo sistem ponovo zračen. Poređenjem stepena kalemljenja za ove tri metode utvrđeno je da su najviše vrednosti dobijene korišćenjem preiradiacionog metoda. Sa porastom temperature dolazilo je i do porasta G vrednosti, a najveći stepen kalemljenja je zabeležen na 110 °C. Sa porastom doze zračenja, vremena zračenja i koncentracije monomera do neke određene vrednosti, rastao je i G, nakon čega je dolazilo do njegovog opadanja. Vreme zračenja koje je dalo najbolje rezultate iznosilo je 180 min. Derivati dobijeni reakcijom PMKK-g-PP kopolimera (dobijenih preiradiacionom metodom), sa (3-hloro-2-hidroksipropil)amin- ili diamin-hloro derivatom poslužili su za uklanjanje boja iz životne sredine [199]. PMKK-g-PP kopolimeri dobijeni su slobodno-radikalskom reakcijom u kojoj su PP, MKK i ksilen zagrevani do 120 °C u atmosferi azota, a kada je čvrsta supstanca (PP) rastvorena, dodat

je rastvor inicijatora (BPO) u acetonu. Reakcija kalemljenja je trajala još 2 h na temperaturi od 120 °C u atmosferi azota [200].

Tehnika kalemljenja PS i PMKK zasnivala se na reakciji poli(*terc*-butilmetakrilata) sa bromometilovanim PS [201, 202]. *Terc*-butilmetakrilat je prvo polimerizovan u prisustvu 1,1-difenil-2-metilpentilitijuma u THF-u, na temperaturi od -78 °C, a zatim je sistem zagrejan do 0 °C i ovako dobijenom živom makroanjonskom rastvoru dodat je bromometilovani PS, pri čemu je nastao kalemljeni kopolimer. Reakcija je prekinuta nakon 12 h, a broj funkcionalnih grana varirao je od 9 do 4500. Da bi se dobio željeni PS-g-PMKK kopolimer, hidrolizom su uklonjene *terc*-butilmetakrilatne jedinice [201]. *Terc*-butilmetakrilat je dobijen i korišćenjem drugih inicijatora (2-etilheksilitijum i kalijum-*terc*-pentoksid) na istoj temperaturi, dok se glavna reakcija odigravala na temperaturama od -60 do -78 °C u trajanju od 24 h [202]. PMKK je kalemljena na PS u PS/SiO₂ kompozitu, dajući karboksilovane nano čestice [203]. Površinski aktivna supstanca natrijum-laurilsulfat (SDS) je dodat u destilovanu vodu prethodno zagrejanu na 40 °C, a nakon mešanja u trajanju od 20 min, temperatura je podignuta na 50 °C, nakon čega je dodata smeša SiO₂ i stirena. Posle 10 min mešanja, temperatura je podignuta na 60 °C nakon čega je dodat APS (inicijator) koji je započeo polimerizaciju. Reakcija je trajala 1 h i odvijala se na 82 °C. Nakon dobijanja SiO₂/PS kompozitnih nanočestica, sistemu je dodat monomer MKK, brzinom od 5 mL/h, a po dodatku monomera reakcija je vođena 30 min na istoj temperaturi, nakon čega je temperatura podignuta na 90 °C, a reakcija dodatno vođena još 30 min. Kod ovako dobijenih nano čestica, SiO₂ se nalazio u unutrašnjosti, kao jezgro, dok je omotač bio od PS. Na PS omotače je kalemljen PMKK dajući nanočestice sa karboksilnim funkcionalnim grupama.

Kalemljeni kopolimeri SBS i PMKK mogu se dobiti običnom slobodno-radikalskom reakcijom i radikalnom reakcijom iniciranom γ zračenjem. U prvom slučaju, SBS je rastvoren u hloroformu, nakon čega je dodat inicijator AIBN ili BPO (BPO rastvoren u acetonu) i na kraju monomer MKK, a reakcija je izvođena na 63 °C, u trajanju od 2 h, uz stalno mešanje [204]. U drugom slučaju, MKK je rastvorena u vodi uz dodatak površinski aktivne supstance i cikloheksana, a zatim je ovom rastvoru dodat

SBS. Ceo sistem je mešan 24 h, tj. dok nije napravljena uniformna smeša, koja je premeštena u staklene ampule i podvrgnuta γ zračenju ^{60}Co doze 0,606 kGy/h [205].

MKK se može kalemiti na poliuretanske membrane u reakciji fotokalemljenja [206, 207]. Da bi došlo do reakcije kalemljenja poliuretanske membrane su prethodno fotooksidovane u 30 % rastvoru H_2O_2 uz zračenje živinom UV lampom (snage 250 W) na temperaturi od 35 $^{\circ}\text{C}$, uz stalno mešanje. Dobijene membrane su pre reakcije kalemljenja ispirane vodom i sušene na sobnoj temperaturi. Fotooksidovane membrane, zajedno sa vodenim rastvorom monomera i Fe(II)-amonijum-sulfat-heksahidratom, su stavljene u staklene tube u kojima je vazduh zamenjen azotom, a reakcija kalemljenja se odvijala pod uticajem UV zračenja sa razdaljine od 12,5 cm, na temperaturi od 35 $^{\circ}\text{C}$. Rezultati su pokazali da je količina hidroperoksidnih grupa na poliuretanskoj membrani zavisila od vremena fotooksidacije, gde je maksimum dostignut za 8 h. Stepem kalemljenja rastao je sa porastom količine hidroperoksidnih grupa, vremena zračenja i količine monomera.

Reakcija kalemljenja MKK na poliamid-6 (najlon 6) izvedena je uz korišćenje različitih inicijatora, kao što su H_2O_2 , AIBN ili BPO [208]. Kada je kao inicijator korišćen H_2O_2 , njegovo dodavanje se moglo obaviti na 2 različita načina. U prvom slučaju, poliamidni film je suspendovan u vodenom rastvoru, koji je sadržao i monomer i inicijator, a u drugom slučaju je pre reakcije kalemljenja poliamidni film natapan vodenim rastvorom vodonik peroksida na 90 $^{\circ}\text{C}$, zatim je ovaj rastvor ohlađen, a poliamidni film prebačen u vodeni ili metilcikloheksanski rastvor monomera. U oba slučaja reakcije kalemljenja su se odigrale na 100 $^{\circ}\text{C}$. Kada su kao inicijatori korišćeni AIBN ili BPO, reakcija je izvođena u vodi ili hloroformu. Kada je kao rastvarač korišćena voda, inicijatori su dodavani u obliku acetonskog rastvora, dok je u slučaju hloroforma, poliamidni film uranjan u hloroformski rastvor monomera, a zatim su dodavani inicijatori. Reakcije su se, takođe, odigravale na 100 $^{\circ}\text{C}$. Stepem kalemljenja rastao je sa porastom količine inicijatora, koncentracije monomera i temperature, dok je sa produženjem reakcionog vremena do određene vrednosti, rastao i stepen kalemljenja, nakon čega je opadao. Reakciono vreme za koje je zabeležen najveći stepen kalemljenja bilo je 2,5 h. Takođe, G je zavisio i od vrste inicijatora, a najveće G vrednosti su zabeležene kada je kao inicijator korišćen BPO, zatim AIBN i na kraju H_2O_2 . Da bi se

poboljšala antimikrobna svojstva i povećala dugotrajnost pri pranju, vlakna najlona 6 su morala biti modifikovana. Za modifikovanje je korišćena MKK (reakcija kalemljenja), a zatim je sledila reakcija sa dimetilalkilbenzenil-amonijum-hloridom. Prvo su vlakna najlona 6 tretirana 2 % rastvorom KPS na sobnoj temperaturi, a nakon tretmana KPS-om, vlakna su ispirana i sušena. Karakterizacijom je utvrđeno da su persulfatne grupe zaostajale na najlonskim vlaknima, kojima je dodavana MKK i CuSO_4 , pri čemu je ceo sistem zagrevan u vodenom kupatilu, uz povremeno mućkanje. Na kraju reakcije dobijeni su kalemljeni kopolimeri PMKK i najlona 6, koji su dalje mogli reagovati sa dimetilalkilbenzenil-amonijum-hloridom na temperaturama od 70 do 90 °C, pri visokim pritiscima [209]. Pored najlona 6, MKK se može kalemiti i na najlon 6,6 kombinovanjem fotooksidacije i reakcije kalemljenja pod uticajem UV zračenja [210]. Fotooksidacija najlona 6,6 je izvedena u 30 % rastvoru H_2O_2 , uz ozračivanje živnom UV lampom, na temperaturi od 40 °C, nakon čega su fotoksidovane membrane ispirane vodom da bi se uklonio zaostali peroksid. Dobijene membrane su prebačene u staklene tube u kojima se nalazio vodeni rastvor monomera MKK, a zatim je sistem ispunjavan atmosferom azota i zračen živinom UV lampom, sa udaljenosti od 15 cm, na temperaturi od 40 °C.

1.7.4 Kalemljeni kopolimeri metakrilne kiseline i prirodnih polimera

MKK, pored reakcija sa sintetskim polimerima, može stupati i u reakcije sa prirodnim polimerima. Od prirodnih polimera u reakcijama kalemljenja sa MKK najčešće su korišćena različita prirodna vlakna, kao što su pamučna i jutana vlakna, zatim različite vrste prirodnih aditiva (guar i ksantan guma), mlečna kiselina i različite vrste ugljenih hidrata.

Jedna od najviše proučavanih sinteza u hemiji polimera je reakcija između MKK i pamučnih vlakana, gde su se kao inicijatori koristili metal jon-celuloza-tiokarbonat redoks sistemi [211-213]. Prvi korak u ovoj sintezi bila je tiokarbonacija pamučnih vlakana koja je obavljena u prisustvu rastvora NaOH (1 % w/v) i ugljen-disulfida (1 % v/v). Reakcija se odvijala na temperaturi od 30 °C, a odnos pamuka i količine rastvora bio je 1:50. Uz povremeno mućkanje, reakcija je trajala 1 h, nakon čega je tiokarbonovani pamuk odvojen i ispiran, a zatim su modifikovana pamučna vlakna tretirana rastvorom koji je u sebi sadržao metalni jon (aktivator), koji je imao

sposobnost redukcije (u konkretnom slučaju $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$), u trajanju od 30 min na $30\text{ }^\circ\text{C}$, uz konstantno mućkanje, a nakon ovog tretmana odigrala se reakcija kalemljenja. Rastvoru je dodat i peroksidifosfat (kao inicijator) i monomer MKK. Utvrđeno je da je optimalno vreme reakcije iznosilo 2 h, a temperatura $70\text{ }^\circ\text{C}$. Sa porastom količine inicijatora do određene vrednosti rastao je i stepen kalemljenja, nakon čega je dolazilo do naglog pada stepena kalemljenja. Porastom pH vrednosti do 2, rastao je i G, a sa daljim porastom pH vrednosti do 3, G je opadao, da bi iznad $\text{pH} = 3$ G vrednost ostala nepromenljiva. Sa porastom koncentracije MKK dolazilo je do porasta G, dok G opada sa porastom koncentracije Fe^{2+} jona [211]. Kalemljeni kopolimeri MKK i Fe(II) tiokarbonovanih pamučnih vlakana se mogu dobiti uz identične reakcione uslove, ali uz korišćenje *N*-bromosukcinimida kao inicijatora [212]. Pored Fe(II)-celuloza-tiokarbonat redoks sistema u reakcijama kalemljenja korišćen je i Ce (IV)-celuloza-tiokarbonat redoks sistem [213], u kom su tiokarbonovana pamučna vlakna dobijana na isti način kao i u prethodnim slučajevima. Tiokarbonovanim pamučnim vlaknima dodavan je rastvor Ce(IV)-sulfata i monomer MKK, nakon čega je nastupala reakcija kalemljenja. Optimalni uslovi za izvođenje reakcije kalemljenja su bili: $\text{pH} = 2$, reakciono vreme 2 h, a reakciona temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$. Sa porastom koncentracije monomera i Ce^{4+} jona dolazilo je do povećanja G vrednosti. Pored gore navedenih redoks sistema, kao inicijator u reakciji kalemljenja korišćen je i KPS [214]. U sistemu sa KPS-om kao inicijatorom, praćen je uticaj predtretmana pamuka sa aminom (etilendiamin) na Y, G, sorpciju vlage i čvrstoću dobijenih vlakana. Vlaknima pamučne tkanine u vodi ili aminu dodat je KPS, pri čemu su vlakna natapana u KPS u trajanju od 10 min, a zatim su prebačena u posudu sa monomerom i CoSO_4 , koji je služio kao katalizator, dok se reakcija kalemljenja odvijala u atmosferi azota. Reakciona temperatura je postepeno podizana sa sobne na $60\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 30 min, nakon čega se reakcija na ovoj temperaturi odvijala još 120 min, a zatim još 30 min do hlađenja sistema na sobnu temperaturu. Y i G, kao i sorpcija su bili veći kod kopolimera gde je pamuk bio tretiran aminom, ali je čvrstoća vlakana manja nego kod kopolimera gde pamučna vlakna nisu bila tretirana aminom. Bifunkcionalna pamučna vlakna, koja sadrže trietilamin i karboksilne grupe, pripremljena su reakcijom kalemljenja (iniciranom γ zračenjem) glicidil-metakrilata i MKK na pamučna vlakna, a zatim modifikacijom ovih vlakana trietilaminom [215]. Prvo su u reakcionim sudovima dodata pamučna vlakna, a zatim

glicidilmetakrilat i MKK u različitom odnosu, rastvoreni u smeši metanola i vode. Kao izvor zračenja korišćen je ^{60}Co . Dobijeni kopolimeri sadržali su karboksilne (iz MKK) i epoksi grupe (iz glicidil-metakrilata). Epoksidne grupe su modifikovane u reakciji sa trietilaminom rastvorenim u DMF-u na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, u trajanju od 72 h. Dobijena bifunkcionalna pamučna vlakna su veoma uspešno primenjena za uklanjanje Co^{2+} i NO_3^- jona iz vodenih rastvora. MKK je u prisustvu inicijatora na bazi KMnO_4 /limunska kiselina kalemljenja i na derivate pamuka, kao što je dietilaminoetil derivat pamuka, koji je dobijen u reakciji pamučnih vlakana i dietilamin-hidrohlorida u prisustvu 8 % rastvora NaOH, na $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 10 min [216]. Modifikovana vlakna su tretirana rastvorom KMnO_4 , 30 min na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a zatim je dodavana limunska kiselina, a polimerizacija se odvijala na $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trajanju od 60 min. G je rastao sa porastom količine azota u modifikovanom pamuku, koncentracije inicijatora i monomera, kao i sa produženjem reakcionog vremena i porastom temperature. Dobijeni kopolimeri upotrebljeni su kao katjonski i anjonski jono-izmenjivači, a primena je nađena i u adsorpciji boja.

Pored pamučnih vlakana MKK se može kalemiti i na jutana vlakna. Reakcija kalemljenja jutanih vlakana i MKK indukovana je UV zračenjem (preiradiaciona metoda), uz korišćenje 1-hidroksicikloheksil-fenilketona kao fotoinicijatora [217]. Reakcija je započeta natapanjem vlakana jute u rastvoru metanola i 1-hidroksicikloheksil-fenilketona, u trajanju od 48 h, kako bi se keton inkorporirao u vlakna jute. Vlažan uzorak je ozračivan u prisustvu vazduha živinom lampom snage 400 W, a ovim postupkom je dobijen celuloza-diperoksid i hidroperoksid, koji su inicirali reakciju kalemljenja i homopolimerizacije MKK. Da bi se sprečila homopolimerizacija dodavana je 2-metil-2-propen-1-sulfonska kiselina, a zatim i rastvor monomera. Reakcioni sud je zatvoren, azot je uduvavan 2 h, nakon čega je reakcioni sud premešten u vodeno kupatilo, gde se reakcija kalemljenja odigravala u trajanju od 3 h na temperaturi od $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pored preiradiacione metode kalemljeni kopolimeri PMKK i jutanih vlakana mogu se dobiti i metodom simultane iradiacije i kalemljenja [218]. Za razliku od preiradiacione metode gde su se vlakna jute natapala samo metanolnim rastvorom fotoinicijatora, kod ove metode vlakna jute su se natapala u reakcionom rastvoru, koji se sastojao od fotoinicijatora, inhibitora homopolimerizacije, monomera, metanola i dejonizovane vode, u trajanju od 48 h, a

zatim su natopljena vlakna zračena UV zračenjem živine lampe, snage 400 W na rastojanju od 25 cm. Poređenjem dobijenih G vrednosti u ove dve metode, utvrđeno je da se veći stepen kalemljenja dobijao korišćenjem preiradiacione metode.

Prirodni aditivi, kao što su guar i ksantan guma korišćeni su za dobijanje kalemljenih kopolimera sa MKK. Guar i ksantan guma se koriste kao pojačivači ukusa u gotovo svim proizvodima (mlinski i pekarski proizvodi, suhomesnati proizvodi, supe, začini, itd.) i kao sredstva za sprečavanje topljenja sladoleda. Kalemljeni kopolimer ksantan gume i MKK sintetisan je u inertnoj atmosferi uz korišćenje Fentosovog reagensa ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), a reakcija je započeta dodavanjem malih količina ksantan gume u destilovanu vodu, nakon čega su dodati Fe(II)-sulfat, sumporna kiselina i MKK, uz stalno proticanje azota [219]. Zatim je dodat H_2O_2 , koji je inicirao reakciju kalemljenja. Najveći G je dobijen kada je reakciono vreme iznosilo 150 min, a temperatura $45\text{ }^\circ\text{C}$. PMKK-g-guar guma kopolimer se može dobiti slobodno-radikalskom reakcijom u prisustvu KPS kao inicijatora reakcije [220]. Guar gumi dispergovanoj u vodi dodavan je vodeni rastvor MKK uz stalno mešanje u trajanju od 1 h, a potom i inicijator, KPS. Najbolji Y i G su dobijeni na reakcionoj temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$ i reakcionom vremenu od 3 h. MKK je kalemljena i na karboksimetilovani derivat guar gume [221]. Derivatu guar gume dodata je MKK, MBA, kalijum-peroksimonosulfat (kao inicijator), AgNO_3 i sumporna kiselina uz stalan protok azota. Reakcija se odvijala na $40\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h, a prekinuta je puštanjem vazduha u sistem. Iz ovog kopolimera je dobijen superapsorbujući polimer alkalnom hidrolizom sa NaOH.

Membrane poli(L-laktidne kiseline) se mogu modifikovati MKK, reakcijom kalemljenja. Membrane laktidne kiseline su dodate u kvarcnu tubu u kojoj se nalazio 30 % rastvor H_2O_2 . Kvarcne tube su zatim izložene UV zračenju (živina lampa, snage 250 W) u trajanju od 2 h na $25\text{ }^\circ\text{C}$, kako bi se dobile fotooksidovane membrane, koje su posle zračenja ispirane vodom, da bi se uklonio zaostali peroksid, a zatim je dodavana MKK. Kiseonik je zamenjen azotom i reakcija kalemljenja je indukovana UV zračenjem sa razdaljine od 12,5 cm u trajanju od 30 min [222].

Kalemljeni kopolimeri sojinog proteina izolata i MKK su pripremljeni u rastvoru uree uz APS kao inicijator i β -merkaptoetanol kao sredstvo za odmotavanje proteina i agensa za prenos lančane aktivnosti [223]. Protein je prvo dispergovan u

rastvoru uree u atmosferi azota uz konstantno mešanje u trajanju od 30 min na temperaturi od 60 °C, a onda je dodat β-merkaptoetanol koji je raskidao disulfidne veze u proteinu, u trajanju od 1 h. Nakon odmotavanja proteina, dodat je inicijator i MKK, a reakcija kalemljenja se odvijala 2 h na temperaturi od 60 °C. Sa porastom koncentracije inicijatora i temperature do određenih vrednosti (16 mmol/L i 80 °C) G je rastao, a iznad ovih vrednosti G je počeo da opada.

Pored svih do sada navedenih kalemljenih kopolimera MKK i prirodnih polimera, ipak su najznačajniji oni kopolimeri gde je prirodna komponenta ugljeni hidrat. Ugljeni hidrati koji se najčešće koriste u ove svrhe su karagenan, amiloza, hitin, celuloza, hitozan i skrob.

Karagenani su polisaharidi koji se izdvajaju iz crvenih algi i koriste u industriji kao sredstva za zgušnjavanje i stabilizirajući agensi, a njihovo najznačajnije svojstvo je elastičnost koja im omogućava da se nakon prestanka delovanja pritiska vraćaju u prvobitno stanje. Postoje tri klase karagenana: kapa, lota i lambda. Sve vrste karagenana se rastvaraju u toploj vodi, dok se lambda oblik rastvara i u hladnoj vodi. Ovi polisaharidi imaju vrlo široku primenu u prehrambenoj industriji u proizvodnji dezerata, sladoleda, mleka, piva, pašteta, mesnih preradevina, itd., a našli su primenu i u farmaceutskoj industriji. U reakcijama kalemljenja sa MKK najviše je korišćen kapa karagenan (*k*-karagenan), koji pravi jake, krute gelove sa kalijumovim jonima. Kalemljeni kopolimeri *k*-karagenana i PMKK su dobijeni slobodno- radikalskom polimerizacijom iniciranom kalijum-peroksimonosulfat/glikolna kiselina redoks parom, u atmosferi azota [224]. *K*-karagenan je rastvaran u destilovanoj vodi, a ovom rastvoru je dodata određena količina metakrilne, glikolne i sumporne kiseline, uz uduvavanje azota u trajanju od 30 min. Nakon toga je dodat kalijum-peroksimonosulfat, koji inicira reakciju polimerizacije. Rezultati polimerizacije pokazali su da su najveće G vrednosti dobijene kada je reakcija izvođena u trajanju od 2 h i na temperaturi od 40 °C. Reakcijom *k*-karagenana i MKK dobijeni su i hidrogelovi. Kao inicijator u sintezi hidrogelova korišćen je APS, a kao umreživač MBA. Reakcija je izvođena na 70 °C u trajanju od 60 min, a dobijeni hidrogelovi su pokazali veliku osetljivost na promene pH vrednosti, tako da ih pH reverzibilnost čini veoma dobrim kandidatom za potencijalne nosače bioaktivnih agenasa ili lekova [225].

Jedan od najvećih izazova u polju dostavljanja i kontrolisanog otpuštanja lekova je dobijanje sistema koji u ustima mogu oslobađati peptide i proteine. Kalemljeni kopolimeri (hidrogelovi) amiloze i MKK mogu biti korišćeni u ove svrhe. Na konkretnom primeru je ispitivano otpuštanje bovin seruma iz albumina [226]. Hidrogelovi su sintetisani slobodno-radikalnom reakcijom uz korišćenje KPS kao inicijatora i MBA kao umreživača. Reakcija se odvijala u atmosferi azota uz stalno mešanje na temperaturi od 43 °C u trajanju od 4 h. Da bi se pratilo otpuštanje seruma korišćena je simulacija uslova gastro-intestinalnog trakta, na temperaturi od 37 °C, u 3 različita puferovana rastvora na pH = 1,5 (želudačna tečnost); pH = 6,8 i pH = 8 (crevna tečnost). Otpuštanje je praćeno UV spektrofotometrom, a rezultati su pokazali da na kiselom pH (pH = 1,5) ne dolazi do otpuštanja proteina u roku od 2 h koliko bi se tableta zadržala u stomaku, a kada tableta dostigne baznije pH vrednosti (debelo crevo) dolazi do otpuštanja leka u željenoj meri. Takođe, kontrolisanjem količine umreživača bilo je moguće menjati dozu otpuštenog proteina.

Hitin je kalemljen na PMKK slobodno-radikalnom reakcijom uz korišćenje Ce^{4+} kao inicijatora. Hitin je umešavan u dejonizovanu vodu na temperaturi od 60 °C i u ovaj sistem je uduvavan azot u trajanju od 30 min, nakon čega je u sistem dodat monomer MKK i CAN. Reakcija kalemljenja trajala je još 1 h, a dobijeni kopolimeri hitina i PMKK su korišćeni za adsorpciju parakvata, jednog od najčešće korišćenih herbicida na svetu, a maksimalni adsorpcioni kapacitet iznosio je 147,0 mg/g adsorbenta. Ostvareni rezultat je veoma značajan, jer je ova vrednost premašila vrednosti dobijene primenom najkorišćenijih vezujućih agenasa za parakvat [227].

Kalemljeni kopolimeri celuloze i MKK najčešće se primenjuju kao adsorbenti metalnih jona iz vodenih rastvora. U ove svrhe najčešće se primenjuju acetat celuloze i derivati kalemljenih kopolimera MKK i celuloze sa bentonitom. Membrane acetata celuloze kalemljene su na PMKK u prisustvu Ce^{4+} (CAN) kao inicijatora. Membrane su prvo uronjene u vodeni rastvor MKK u prisustvu sumporne kiseline i inicijatora, a reakciona smeša je zatim prođuvavana azotom i zagrevana u uljanom kupatilu na 80 °C, uz konstantno mešanje u trajanju od 3 h [228]. Dobijeni kopolimeri su primenjeni kao adsorbenti teških metala (Cu^{2+} , Hg^{2+} i Cd^{2+}) iz vodenih rastvora, a rezultati su pokazali da sa porastom pH vrednosti raste i adsorpcioni kapacitet, koji je najveći za Hg^{2+} jone.

Otpuštanje adsorbovanih metalnih jona i ponovno aktiviranje kalemljenih kopolimera za novu adsorpciju, izvršeno je u zasićenom rastvoru etilen-dinitrilo-tetrasirćetne kiseline. Fabrički celulozni otpad je, takođe, iskorišćen za kalemljenje na PMKK, a ovako dobijeni proizvod je iskorišćen za uklanjanje dvovalentnih jona (Cu, Co i Ni) iz vodenih rastvora. Celuloza je prvo izbeljena, za šta se koristio KMnO_4 , a pored ove uloge, kalijum-permaganat je, zajedno sa natrijum-hloritom, činio i redoks inicijatorski par. Sa povećanjem pH vrednosti vodenog rastvora rastao je i adsorpcioni kapacitet, koji je dostigao maksimum na $\text{pH} = 7$. Sa povećanjem temperature i vremena adsorpcije povećavao se i adsorpcioni kapacitet, pri čemu su najbolji rezultati ostvareni održavanjem konstantne temperature od $50\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 60 minuta [229]. Za uklanjanje urana (VI) iz vodenih rastvora može se koristiti derivat kalemljenog kopolimera celuloze i PMKK i bentonita. Ovaj superabsorbent je dobijen korišćenjem kalijum-peroksidisulfata kao inicijatora i MBA kao umreživača, na temperaturi od $70\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 h [230]. Maksimalno uklanjanje jona U^{6+} ($> 99\%$) iz vodene sredine postignuto je na $\text{pH} = 6$, a vreme kontakta koje je potrebno da bi se ostvario ovaj rezultat iznosilo je 180 min. Desorpcija U^{6+} jona ostvarena je u 0,1 M rastvoru HCl. Proces adsorpcije/desorpcije se može ponoviti više od 6 puta bez ikakvog smanjenja adsorcionog kapaciteta, što pokazuje potencijalno veliki značaj ovih materijala za komercijalnu primenu pri uklanjanju U^{6+} jona iz vodenih rastvora. Derivati kalemljenog kopolimera celuloze i PMKK i bentonita našli su primenu i u uklanjanju govedeg seruma albumina iz vodenih rastvora. Sinteza kopolimera se odvijala na već navedeni način [230], sa razlikom da se umesto kalijum-peroksidisulfata, kao inicijator koristio KPS. Maksimalna adsorpcija ($> 99\%$) postignuta je na pH vrednosti 4,5, dok je ravnotežno adsorbujuće vreme, tj. vreme kontakta pri kojem je ostvarena adsorpcija veća od 99 %, iznosilo 3 h [231].

Hitozan je jedan od najčešće korišćenih prirodnih polimera u reakcijama kalemljenja sa MKK. Ovi kopolimeri su dobijeni na veoma jednostavan način, tako što je rastvoru hitozana u sirćetnoj kiselinu dodavan rastvor inicijatora (CAN), a nakon 30 min i monomer MKK, a reakcija je izvođena na temperaturi od 50 do $55\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 h u inertnoj atmosferi [232]. U reakciji kalemljenja je kao inicijator korišćen i redoks sistem kalijum-peroksimonsulfat/cikloheksanon [233]. Parametri kalemljenja rasli su sa povećanjem koncentracije monomera MKK, hitozana i inicijatora do

određenje granice, nakon čega je dolazilo do pada njihovih vrednosti. G vrednost je rasla sa povećanjem temperature, a maksimum je postignut na temperaturi od 35 °C, a za reakciono vreme od 120 min je utvrđeno da daje najviše G vrednosti. Pored prethodno dva navedena inicijatora, u reakcijama kalemljenja je korišćen i 2,2-azobis(2-metilpropionitril). Najbolji stepeni kalemljenja su ostvareni na temperaturi od 80 °C pri reakcionom vremenu od 2 h. Kalemljeni kopolimeri sintetisani u prisustvu 2,2-azobis(2-metilpropionitrila) su umreženi korišćenjem epihlorhidrina u baznoj sredini, gde je rastvoru NaOH dodat kalemljeni kopolimer, a dobijenoj suspenziji ohlađenoj u ledenom kupatilu dodavan je, u kapima, epihlorihidrin. Smeša je zatim zagrevana na 50 °C i reakcija se odvijala u trajanju od 2 h, nakon čega su dobijeni umreženi kopolimeri. Ovako dobijeni umreženi kopolimeri su korišćeni kao adsorbenti Cu²⁺ jona, virusa hepatitisa A i tripsina [234, 235]. Maksimalna adsorpcija tripsina na ove kopolimere ostvarena je na pH = 7, a ravnotežno vreme, nakon kojeg se adsorpcija dalje ne povećava, iznosilo je 150 min. Sa povećanjem temperature, dolazilo je i do povećanja adsorpcionog kapaciteta, koji je bio maksimalan na 37 °C. Više od 97 % adsorbovanog tripsina se može desorbovati sa kopolimera korišćenjem 0,5 M rastvora glutaminske kiseline na pH = 4. Da bi se ispitala mogućnost višestrukog korišćenja ovih kopolimera, proces adsorpcije/desorpcije je ponovljen 6 puta, a ostvareni rezultati se nisu značajno razlikovali, što upućuje da se ovi sistemi mogu posmatrati kao potencijalni jonoizmenjivački adsorbenti u razdvajanju osnovnih proteina iz bioloških tečnosti. Pomoću ovih kopolimera se može uklanjati i lizozim, a adsorbovane količine lizozima su bile manje nego adsorbovane količine tripsina [236]. Prilikom adsorpcije lizozima ravnotežno vreme iznosilo je 180 min. Kao i u slučaju tripsina adsorpcioni kapacitet dosta zavisi od pH vrednosti, a ispitivanjem u intervalu pH od 4 do 8, utvrđeno je da je adsorpcija najveća na pH = 6. Svojstvo ovog kopolimera da vezuje lizozim, iskorišćeno je za uklanjanje lizozima iz belanceta jajeta, a količina preostalog lizozima iznosila je oko 3,4 %. Desorpcija lizozima se odvijala korišćenjem 1 M rastvora KSCN, na pH = 8, u trajanju od 120 min, pri čemu je desorbovano više od 98 % adsorbovanog lizozima. Derivati hitozana, a među njima najviše karboksimetil hitozan, mogu biti kalemljeni na PMKK. Reakcija kalemljenja je izvođena u inertnoj atmosferi azota uz korišćenje CAN kao inicijatora, pri optimalnoj reakcionoj temperaturi od 40 °C, i reakcionom vremenu od 4,5 h [237]. Sa porastom koncentracije

inicijatora i MKK do određene vrednosti rastao je stepen kalemljenja, nakon čega je dolazilo do njegovog opadanja. Kao inicijator je korišćen i APS, pri reakcionoj temperaturi od 60 do 70 °C i reakcionom vremenu od 120 min, u inertnoj atmosferi azota [238]. Kompoziti PMKK-g-hitozan/bentonit dobijeni su u reakciji kalemljenja MKK i hitozana u prisustvu bentonita i MBA kao umreživača, gde se hitozan i destilovana voda prvo dodaju u reakcionu sud, a nakon 15 min mešanja se dodaje monomer, pa bentonit, umreživač i inicijator (KPS). Reakcija je izvođena na 60 °C u trajanju od 6 h u atmosferi azota, uz stalno mešanje. Ovako dobijeni kompoziti su iskorišćeni za uklanjanje uranovih (VI) [239] i torijumovih (IV) [240] jona iz vodenih rastvora. Za jone U (VI) maksimalna adsorpcija je ostvarena na pH = 5,5 i na temperaturi od 30 °C, a ravnoteža je uspostavljena nakon 3 h, bez obzira na koncentraciju jona, dok se kod jona Th (IV) maksimalna adsorpcija javljala na pH vrednostima između 5 i 6, na temperaturi od 30 °C, a ravnoteža je uspostavljena nakon 2 h. Prilikom desorpcije koja se odigrala u 0,1 M rastvoru HNO₃, obe vrste ispitivanih jona su oslobođene u količinama od preko 97 % u odnosu na količinu vezanu prilikom adsorpcije. Adsorpcioni kapacitet nije se menjao u većoj meri ni nakon 4 ciklusa adsorpcije/desorpcije, što ove kompozite svrstava u red potencijalnih materijala za uklanjanje U (VI) i Th (IV) jona iz otpadnih voda.

SK je polisaharid koji se najviše upotrebljava u reakcijama kalemljenja sa MKK, pa će zato posebna pažnja biti posvećena načinima sintetisanja i primeni ovih kalemljenih kopolimera. Sinteza kalemljenih kopolimera može biti inicirana različitim inicijatorima među kojima je i redoks par KMnO₄/limunska kiselina. SK je prvo tretiran ovim redoks parom u trajanju od 20 min na temperaturi od 30 °C, nakon čega je SK odvojen i ispran destilovanom vodom kako bi se uklonio preostali KMnO₄. SK je zatim dodat monomer MKK i reakcija je vođena 1 h na 50 °C, a dobijeni proizvod je kalemljeni kopolimer PMKK-g-SK [241]. Pored KMnO₄/limunska kiselina redoks sistema, korišćen je i KPS/TMEDA inicijatorski redoks sistem, a u ovom slučaju, u reakcionu sud su prvo dodati SK i vodeni rastvor MKK, koji su u inertnoj atmosferi azota termostatirani u vodenom kupatilu do postizanje reakcione temperature, nakon čega je dodata određena količina redoks inicijatora [242]. Dobijeni rezultati pokazali su da je sa produženjem reakcionog vremena od 15 do 60 min zapaženo povećanje G, a iznad ove vrednosti vreme nije uticalo na G. Optimalna temperatura na kojoj je

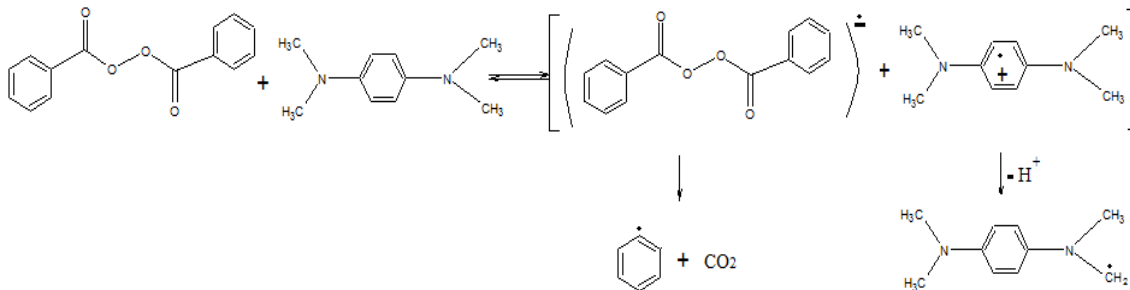
predmetna reakcija davala najveće prinose iznosila je 60 °C. Na ovom sistemu ispitan je uticaj prisustva katjona (Li^+ , Cu^{2+} i Fe^{3+}) na Y i G vrednosti. Utvrđeno je da je sa porastom koncentracija katjona u sistemu rastao Y i G, a da je najveći uticaj imao Fe^3 , a najmanji Li^+ . KPS/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je još jedan redoks sistem koji je našao primenu u sintezi PMKK-g-SK kopolimera, a umesto običnog SK, korišćen je SK koji je prethodno skuvan na 95 °C u trajanju od 30 min, uz stalno mešanje brzinom od 400 obrt./min [243, 244]. Posle hlađenja, ovako pripremljenom SK dodati su MKK i inicijator, nakon čega je reakcija vođena 2 h, na temperaturi od 70 °C. Korišćenje prethodno modifikovanog SK odrazilo se na povećanje stepena konverzije MKK, a samim tim i na Y i G vrednosti. Stepenn konverzije MKK kod običnog SK naglo je rastao sa vremenom, ali je već posle 30 min dostigao svoj maksimum koji je bio nešto ispod 50 %. Kod modifikovanog SK, stepenn konverzije u prvih 20 min sporije je rastao, da bi zatim naglo porasto do 60 %, nakon čega nije zabeležen dalji rast. Reakcije kalemljenja sa prethodno skuvanim SK se mogu odvijati i na vazduhu [244]. MKK se može lako kalemiti na skrob korišćenjem Ce^{4+} inicijatora (CAN) u vodenoj sredini [245]. SK je dodat u reakcioni sud u kome se nalazila destilovana voda, vazduh je zamenjen azotom, nakon čega je dodat inicijator rastvoren u azotnoj kiselini. Monomer je dodat 10 min nakon inicijatora i reakcija je izvođena 2,5 h na temperaturi od 50 °C. Najčešća primena PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera je u farmaceutskoj industriji, gde mogu služiti kao nosači lekova, a mogu biti iskorišćeni i za prečišćavanje otpadnih voda. PMKK-g-SK kopolimeri se mogu koristiti za kontrolisano otpuštanje paracetamola u organizmu, pri čemu je ispitan uticaj pH na otpuštanje ovog leka, a vrednosti na kojima su vršeni eksperimenti bile su 1,2 i 7,4, što odgovara pH vrednostima u želucu i debelom crevu [246]. Veoma bitno je da ne dođe do prevelikog otpuštanja u prva 3 sata, jer je to vreme koje je potrebno da se prođe želudac i tanko crevo, a da do naglog otpuštanja dođe nakon 24 h jer je to vreme kada se lek nalazi u debelom crevu. U prva 3 sata na pH = 1,2 količina otpuštenog leka iznosila je manje od 5 %, a zatim dolazi do većeg otpuštanja, koje je nakon 5 h iznosilo 30 %. Narednih 20 sati nije bilo nekih većih promena, da bi nakon 25 h (kada je lek u debelom crevu) došlo do naglog otpuštanja, gde bi za narednih 5 h došlo do celokupnog otpuštanja preostale količine leka. Na pH 7,4 dolazilo je do naglog otpuštanja leka u prvih 5 h, gde je količina otpuštenog leka varirala u zavisnosti od uzorka od 65 do 100 %. Sa daljim povećanjem vremena nije

bilo većih promena u otpuštenoj količini leka. PMKK-g-SK kopolimeri su korišćeni i za uklanjanje dvovalentnih jona Cu, Pb, Cd i Hg iz vodenih rastvora [247]. Sistem koji će uklanjati ove jone pripremljen je kalemljenjem MKK na SK koji je prethodno geliran i umrežen epihlorhidrinom. Rastvoru monomera u vodi dodati su umrežen SK i inicijator (KPS). Reakcija kalemljenja trajala je 2 h i odvijala se na temperaturi od 60 °C. Cu, Pb, Cd i Hg joni su efikasno uklonjeni iz vodenih rastvora pomoću PMKK-g-SK kopolimera na pH = 8 u trajanju od 20 min. Da bi se metalni joni uklonili u dovoljnoj meri potrebno je da pH vrednost sredine bude bazna, a kopolimer može da se regeneriše ispiranjem slabom kiselinom. Sa porastom G vrednosti rasla je i aktivnost polimera, a samim tim i količina adsorbovanih jona, koji su adsorbovani po sledećem opadajućem redosledu: Hg, Cd, Pb i Cu. Kopolimeri pripremljeni na isti način upotrebljeni su u tekstilnoj industriji, gde su korišćeni za uklanjanje boja (safranin T, metilensko plavo i kristal ljubičasta) iz otpadnih voda [248]. Eksperimentalno je potvrđeno da se najbolje uklanja metilensko plavo, a najslabije kristal ljubičasta. Dobijeni rezultati su pokazali da količina uklonjene boje raste sa porastom njene koncentracije, porastom pH vrednosti u opsegu od 1 do 10, brzine mešanja do 40 obrt./min, količine polimera u rastvoru (do 3,0 g/L) i vremena kontakta (do 60 min), nakon čega vrednosti za adsorpciju opadaju.

1.8 Aktivacija polimerizacije aminima

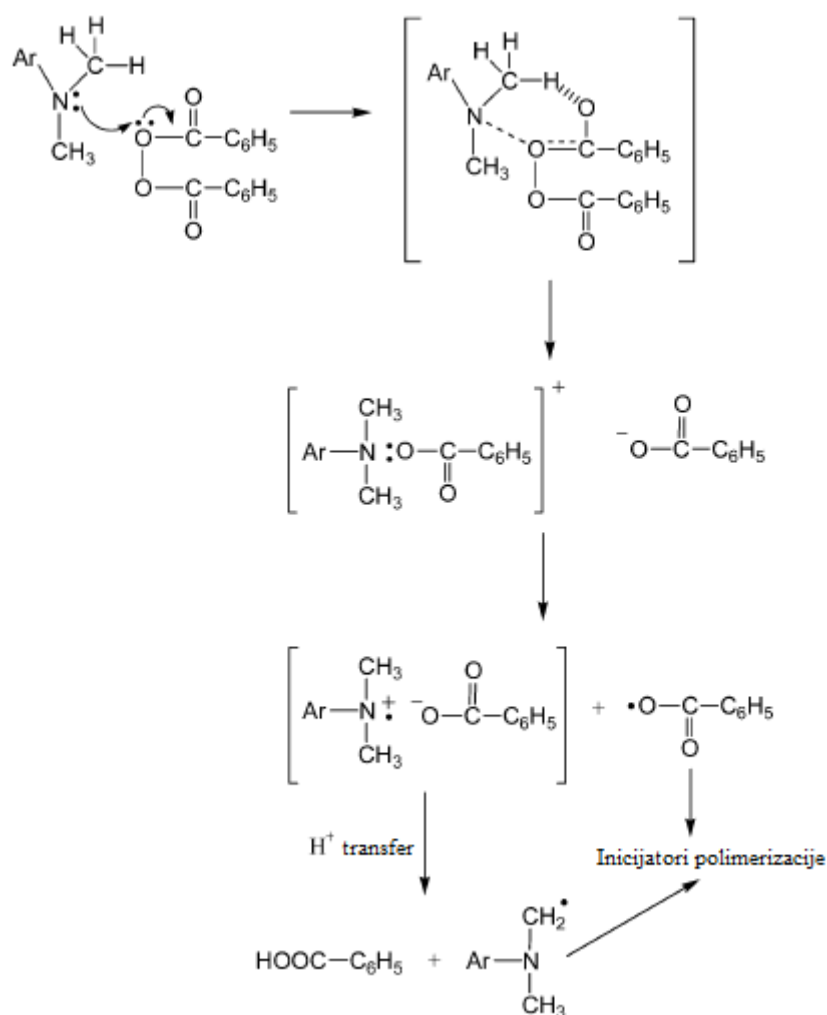
Tercijarni amini i kvaternarne amonijumove soli se koriste kao katalizatori u reakcijama polimerizacije u vodenoj sredini. Kombinacija amina i peroksida kao inicijatorskog sistema korišćena je za polimerizaciju vinilnih monomera i to najčešće MMK i stirena. Kao peroksidne komponente ovih inicijatorskih sistema najviše su se koristili diacil-peroksidi. Ispitivanja su pokazala da su kod polimerizacije MKK najveće Y vrednosti polimerizacije ostvarene kada se kao peroksidna komponenta koristio BPO [249]. Kaoaminska komponenta, u ovim reakcijama korišćen je *N,N*-dimetil-*p*-toluidin (DMT). Redosled korišćenih peroksida po opadajućim prinosima polimerizacije bio je sledeći: BPO-DMT > lauril-peroksid-DMT > kumen-hidroperoksid-DMT > *terc*-butil-hidroperoksid-DMT. Ispitivanjem energija aktivacije (E_a) utvrđeno je da se korišćenjem tercijarnih amina E_a smanjuje i do 55 %. Tako je E_a kod polimerizacije MMK, kada je kao inicijator korišćen samo BPO, iznosila 79,9 KJ/mol, dok u slučaju kada je za

iniciranje polimerizacije korišćen sistem BPO/DMT, E_a iznosila samo 35,9 KJ/mol. Pored DMT ispitan je uticaj njegovih derivata, metakrilatnih i alkoholnih derivata, na iniciranje reakcije polimerizacije MMK u sistemu sa BPO [250]. Polimerizacija MMK uz korišćenje ova dva inicijatorska sistema vođena je na temperaturama između 30 i 40 °C. Poređenjem E_a sistema BPO/derivat DMT sa BPO/DMT sistemom utvrđeno je da su sistemi sa derivatom DMT-a imali veće E_a . Međutim, sistem sa metakrilnim derivatom DMT može služiti ne samo kao aktivator, već i kao reaktant sa rastućim polimernim lancem, čime je izbegnuto otpuštanje derivata amina iz reakcionog sistema, što je našlo primenu u biomedicinske svrhe, zbog velike toksičnostiaminske komponente. Korišćenjem amina uz nekonvencionalne inicijatore na bazi pigmenata TiO_2 , dobijeni su polimeri MKK i stirena sa znatno većim molarnim masama nego kada su korišćeni konvencionalni inicijatori sa ili bezaminske komponente [251]. Inicijatorski sistem TiO_2 /amin davao je bolje rezultate kod PMMK, kod kojeg je stepen polimerizacije bio 2 puta veći nego kod PS. Korišćenjem nekonvencionalnih inicijatora velike molarne mase, znatno veće od TiO_2 , dobijani su proizvodi sa velikim molarnim masama u poređenju sa molarnim masama proizvoda dobijenih kada su korišćeni konvencionalni peroksidi male molarne mase i TiO_2 /amin inicijatorski sistem. Radikalna polimerizacija koja se dešava pod uticajem donor-akceptor sistema ima brojne prednosti u odnosu na klasične metode inicijacije. Da bi bio utvrđen tačan mehanizam inicijacije radikalne polimerizacije korišćena je metoda Elektron Spin Rezonancije (ESR) [252]. Ova metoda je korišćena za ispitivanje BPO-*N,N*-tetrametil-*p*-fenilendiamin inicijatorskog sistema, gde je u ESR spektru zapaženo prisustvo katjon radikala amina. Prisustvo katjon radikala potvrdilo je teoriju da prilikom inicijacije dolazi do transfera elektrona između inicijatora i amina, gde amin služi kao donor elektrona. Naravno, pored katjon radikala zapaženo je i prisustvo anjon radikala BPO, koji je nastao doniranjem elektrona saaminske komponente. Mehanizam ove inicijacije predstavljen je na Slici 1.9.:



Slika 1.9. *Mehanizam inicijacije sistema BPO-N,N-tetrametil-p-fenilendiamin*

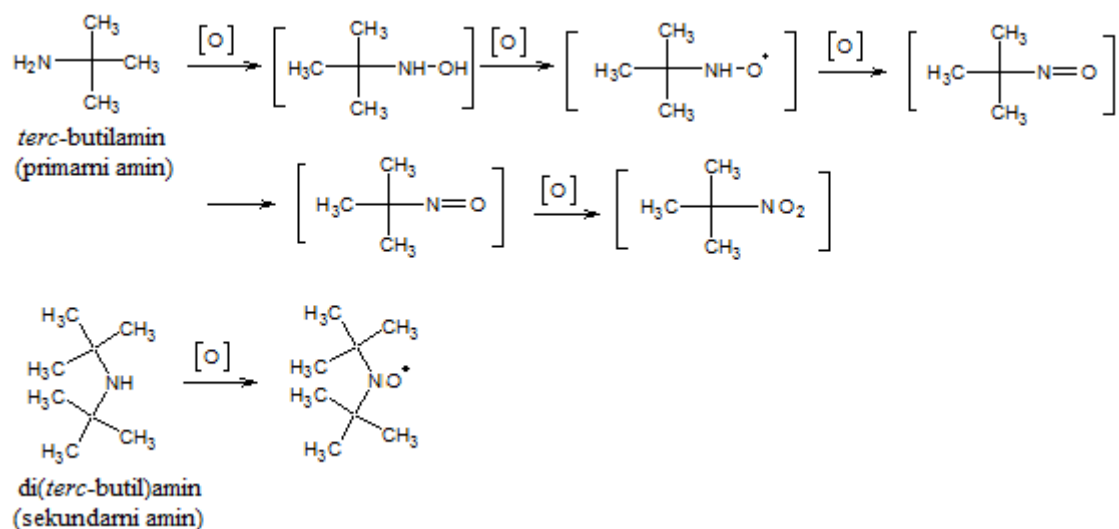
Kao rezultat ove reakcije, fenil i katjon radikal mogu da se pojave u reakcionoj sredini i da započnu polimerizaciju. Nakon toga, dešavao se proces deprotonovanja katjon radikala i nastanka reaktivnog C radikala amina, koji bi inicirao rast polimernih lanaca, ako bi monomer bio prisutan u sistemu. Fenil radikali nastali su dekompozicijom anjon radikala BPO. Na kraju, može se reći da u BPO-amin inicijatorskom sistemu, kao rezultat transfera elektrona u donor-akceptorskom paru i dalje dekompozicije, nastaje katjon radikal amina, fenil radikal BPO i radikal amina. BPO-amin inicijatorski sistemi korišćeni su i za dobijanje stomatoloških i ortopedskih materijala na bazi dimetakrilata [253, 254]. Mehanizam inicijacije kod ovih sistema predstavljen je na sledeći način (Slika 1.10.).



Slika 1.10. Mehanizam inicijacije sistema BPO-amin

Po mehanizmu sa Slike 1.10. prvo, dolazi do formiranja kompleksa BPO i amina, a u narednom koraku i do dekompozicije u aminium radikal, benzoilatni anjon i benzoiloksi radikal. Dugo je smatrano da reakciju polimerizacije isključivo inicira benzoiloksi radikal. Međutim, utvrđeno je da u reakciji iniciranja učestvuje i C-radikal amina, koji je nastao deprotonovanjem radikal katjona [253]. *Sideridou et al.* [253] su ispitali uticaj različitih amina na polimerizaciju dimetakrilatnih monomera na temperaturi od 37 °C, koristeći derivate *N,N*-dimetilanilina supstituisane u *p*-položaju sa: -CH₃, -CH₂CH₂OH, -CH₂COOH i -COOCH₂CH₃. Svi derivati, osim -COOCH₂CH₃, su inicirali polimerizaciju dentalnih materijala na 37 °C, a sa porastom temperature je i ovaj derivat anilina inicirao polimerizaciju dimetakrilatnih monomera.

Reakcije polimerizacije se mogu odvijati ne samo u prisustvu tercijarnih amina, već i u prisustvu primarnih i sekundarnih amina. Za razliku od inicijatorskog sistema peroksid-tercijarni amin, gde su reakciju polimerizacije inicirali peroksidni i C-radikal amina, kod primarnih i sekundarnih amina uz peroksidni inicijator, reakciju polimerizacije aktivira nitroksil (aminoksil) radikal. Ovaj radikal je efikasni akceptor slobodnih radikala, uključujući i onaj polimerni, u širokom opsegu temperatura. Polimerizacija u prisustvu nitroksil radikala omogućavala je kontrolisanje kinetičkih parametara reakcije i pripremanje polimera kontrolisanih molarnih masa i blok kopolimera [255]. Ovaj radikal nastao je oksidacijom primarnih i sekundarnih amina peroksidnom komponentom inicijatorskog sistema. Uticaj primarnih i sekundarnih amina pokazan je na polimerizaciji stirena uz korišćenje BPO kao inicijatora [255, 256]. U prvom slučaju praćen je uticaj primarnih i sekundarnih alifatičnih amina na dobijanje PS, odnosno *terc*-butilamina i di(*terc*-butilamina), a reakcija je praćena ESR spektroskopijom [255]. Posmatrenjem ESR spektra sistema koji se sastoji od stirena, BPO i sekundarnog amina, zapaženo je prisustvo di(*terc*-butil)aminoksil radikala, na osnovu čega je zaključeno da dolazi do formiranja aminoksil radikala *in situ*, koji direktno utiče na fazu propagacije. Teoretski, primarni amin bi takođe trebao da proizvede nitroksil radikal tokom oksidacije, ali ovaj radikal nije zapažen u ESR spektru sistema koji se sastoji od stirena, BPO i primarnog amina. Verovatno se neki drugi proces koji uključuje amin i BPO kao oksidant dešavao pod izabranim uslovima, tako da formiranje aminoksil radikala nije bio glavni reakcioni put. Korišćenjem primarnih i sekundarnih amina, ostvarena je sinteza PS sa kontrolisanim molarnim masama bez pojave gel efekta. Mehanizam oksidacije primarnih i sekundarnih amina prikazan je na Slici 1.11..



Slika 1.11. Oksidacija primarnih i sekundarnih amina

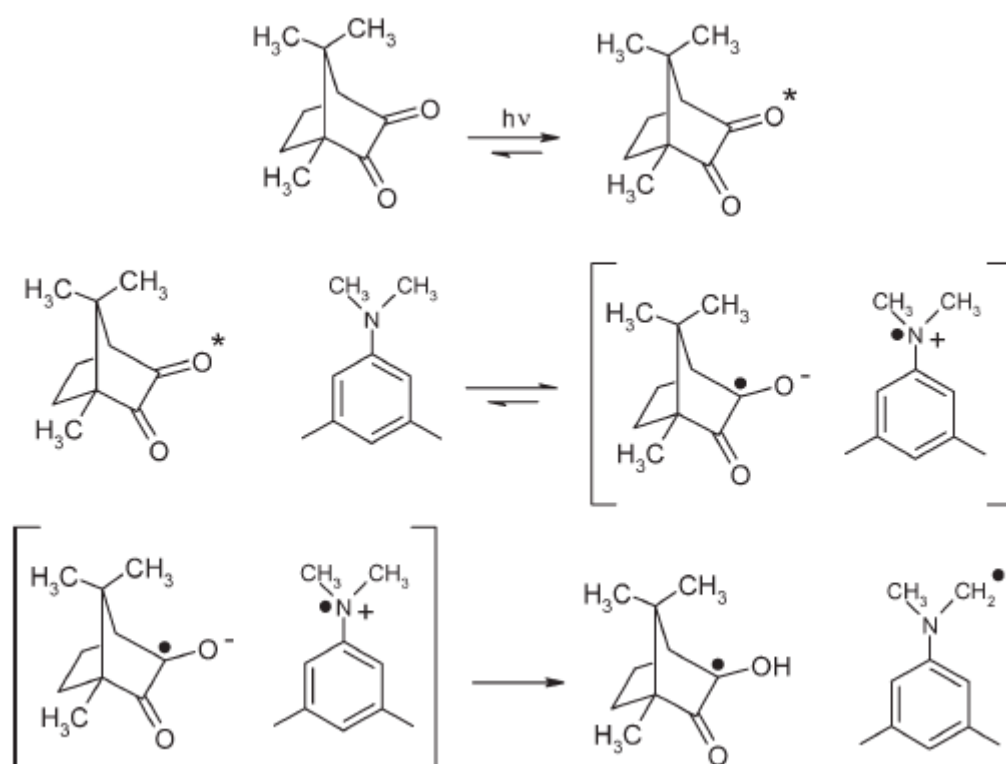
Pored alifatičnih su, u reakcijama polimerizacije, kao aktivatori, korišćeni i ciklični sekundarni amini, derivati TEMPO [256]. Korišćeni su 2,2,6,6-tetrametilpiperidin i 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-oksopiperidin uz upotrebu BPO kao inicijatora. Ovi amini mogu biti korišćeni, ne samo u polimerizaciji stirena, već i za dobijanje blok kopolimera stirena i akrilonitrila. Utvrđeno je da su amini na bazi piperidina manje efikasni kao aktivatori u BPO iniciranoj kopolimerizaciji stirena i akrilonitrila, nego u homopolimerizaciji stirena.

Pored sekundarnih amina male molekulske mase, kao aktivatori reakcija polimerizacije upotrebljavani su i oligomerni sekundarni amini [257]. Za dobijanje aminoksil radikala nije korišćen inicijator, već obično oksidaciono sredstvo, u konkretnom slučaju peroksisirćetna kiselina. Razlog za korišćenje oligomernih sekundarnih amina je povećanje labilnosti C-ON veze alkoksiamina, koji se formirao tokom procesa, i samim tim ubrzanje reakcije polimerizacije, kao rezultat veće sterne smetnje. Reakcija je izvođena tako što su svi reaktanti dodati u reakcioni sud, nakon čega je sistem degasiran argonom na sobnoj temperaturi u trajanju od 1 h, do dobijanja svetlo žutog rastvora, čija obojenost je poticala od stvaranja oligomernog nitroksida. Reakcija polimerizacije je dalje izvođena na 110 °C u trajanju od 5 do 50 h [257].

Kao aktivatori reakcije polimerizacije MMK, korišćeni su inicijatorski sistemi na bazi BPO i kompleksnih jedinjenja (*N,N*-dimetil-*N*-(metilferoceni)amin) [258, 259].

Ispitivani su uticaji ferocena i amino grupe na kinetiku polimerizacije i mikrostrukturu dobijenog polimera. Dobijeni rezultati za kinetiku sistema BPO/ *N,N*-dimetil-*N*-(metilferocenil)amina razlikovali su se od sistema BPO-ferocena i BPO-amin. Sa povećanjem koncentracije *N,N*-dimetil-*N*-(metilferocenil)amina, vreme potrebno za završetak polimerizacije bilo je duže [258]. Obe funkcionalne grupe aktivatora imale su uticaj na polimerizaciju, pri čemu je ferocenski deo aktivatora igrao značajnu ulogu pri niskim konverzijama monomera, a kinetički parametri polimerizacije su bili slični parametrima za sisteme BPO-ferocena. Sa povećanjem koncentracije aktivatora u toku polimerizacije, inhibitorski efekat amino grupe je rastao [259]. Prilikom korišćenja ovog inicijatorskog sistema, zapažen je oštar pad u srednjem stepenu polimerizacije koji je karakterističan za dobijanje polimera uz korišćenje ferocena. PMMK sintetisan u prisustvu BPO/*N,N*-dimetil-*N*-(metilferocenil)amin inicijatorskog para imao je dominantno sindiotaktičnu strukturu, ali je postojao i značajan deo izotaktičnih sekvenci, a sa porastom temperature, dolazilo je do smanjenja udela sindiotaktične strukture. Tokom polimerizacije MMK, utvrđeno je da je mikrostruktura polimernih lanaca potpuno nezavisna od stepena konverzije monomera [259].

Reakcije polimerizacije, u kojima se amin nalazi kao sastavni deo inicijatorskog sistema, mogu biti i fotoinicirane. Kamforhinon (CQ) je u ovim reakcijama jedan od najviše korišćenih fotoinicijatora. Kada govorimo o CQ-amin inicijatorskom sistemu, reaktivni radikali koji iniciraju polimerizaciju formirani su mehanizmom fotoindukovanog transfera elektrona, praćenog doniranjem vodonikovog atoma sa amina na tripletno stanje CQ [260]. Efikasnost polimerizacije ne zavisi samo od interakcije tripletnog stanja CQ sa aminom, nego i od procesa koji su vodili formiranju radikala koji su sposobni da iniciraju polimerizaciju i procesa koji vode gašenju ili sprečavanju nastajanja radikala. Reaktivnost radikala nastalih iz aromatičnih amina zavisila je od broja metil grupa koje su vezane za N atom, tj. njihova aktivnost, kao koinicijatora, zavisila je od njihove strukture tako da su aromatični amini mogli jako da ubrzaju, ali i da potpuno spreče reakciju polimerizacije. Mehanizam fotoinicijacije CQ i tercijarnog amina prikazan je na Slici 1.12..



Slika 1.12. Mehanizam fotoinicijacije CQ-amin inicijatorskog sistema

Uz CQ, kao koinicijator pri polimerizaciji dentalnih materijala, korišćen je i alkoholni derivat aromatičnog amina (*N,N*-dimetilaminobenzil alkohol) [261]. Ovaj amin je jako efikasan koinicijator za CQ, zato što su brza reakcija i visoka konverzija monomera ostvareni sa koncentracijom amina manjom od 0,25 masenih % u odnosu na CQ. Visoka efikasnost ovog amina pripisana je karakteru $-CH_2OH$ grupe, koja se nalazi u *p*-položaju i koja stvara visoko reaktivne amino radikale. Pored CQ-amin inicijatorskog sistema, u reakcijama polimerizacije može se upotrebiti i trokomponentni sistem, koji pored CQ i amina sadrži i jodonijum so [262]. Ovaj trokomponentni sistem dovodio je do povećanja stepena polimerizacije u odnosu na inicijatorski sistem koji se sastoji samo od CQ i amina. Takođe, i CQ-jodonijum so inicijatorski sistem inicirao je reakciju polimerizacije, a dobijeni su manji stepeni polimerizacije u odnosu na CQ-amin inicijatorski sistem i veći stepeni polimerizacije u odnosu na reakcije gde se koristio samo CQ kao inicijator. Utvrđeno je da su pri korišćenju trokomponentnog inicijatorskog sistema dobijeni isti rezultati nezavisno od toga da li se koristio aromatični ili alifatični tercijarni amin, a samim korišćenjem ovog sistema postignuto je

povećanje stepena polimerizacije za faktor 5 ili više. Značaj povećanja stepena polimerizacije ogledao se u tome što je povećanje stepena proporcionalno kvadratnom korenu koncentracije inicijatora (CQ), tj. da bi se ostvario isti rezultat u dvokomponentnom sistemu potrebno je povećati koncentraciju CQ 25 ili više puta. Ovakvi sistemi našli su primenu u dentalnoj industriji gde brzina polimerizacije ne utiče samo na komfor pacijenata, nego i na dubinu na koju se lek mora postaviti da bi dospelo do mesta na kome treba da iskaže svoju aktivnost.

Umesto CQ, u inicijatorskim sistemima sa tercijarnim aminima kao inicijatori se mogu koristiti *o*-benzohinon i njegovi derivati [263]. Mehanizam reakcije *o*-benzohinona sa tercijarnim aminima je veoma sličan mehanizmu reakcije CQ sa aminima, i zasniva se na transferu elektrona amina na tripletno stanje *o*-benzohinona, pri čemu se dobijaju radikali amina. Količina amin-radikala zavisi od veličine supstituenata u položajima 3 i 6 na prstenu hinona. Talasna dužina fotoinicijacije, pri kojoj su dobijani najbolji rezultati polimerizacije, je bila $\lambda < 450$ nm. Inicijatorski sistemi *o*-benzohinon-amin mogu inhibirati reakciju radikalne polimerizacije MMK, a da bi se ostvario inhibitorski uticaj ovog sistema, potrebno je fotoinicijaciju izvršiti talasnim dužinama višim od 500, a manjim od 650 nm, jer se između ovih talasnih dužina dešavala 'tamna' polimerizacija [264]. Proces inhibicije uključivao je oksifenoksil radikal, koji nastaje reakcijom *o*-benzohinona i proizvoda njegove fotoredukcije pirokatehola u prisustvu amina. Inhibitorski efekat zavisi od odnosa koncentracija benzohinona i pirokatehola i prirode amina. Pod inhibitorskim uslovima priroda *o*-benzohinona i amina manifestuje se dva puta: kroz fazu iradijacije, gde od redukcionih svojstava *o*-benzohinona i amina zavisi fotoredukcija hinona i količina stvorenog pirokatehola, i u 'tamnoj' fazi kada nastaje inhibitorski oksifenoksil radikal, gde baznost amina utiče na ravnotežu između *o*-benzohinona i pirokatehola sa jedne i oksifenoksil radikala sa druge strane.

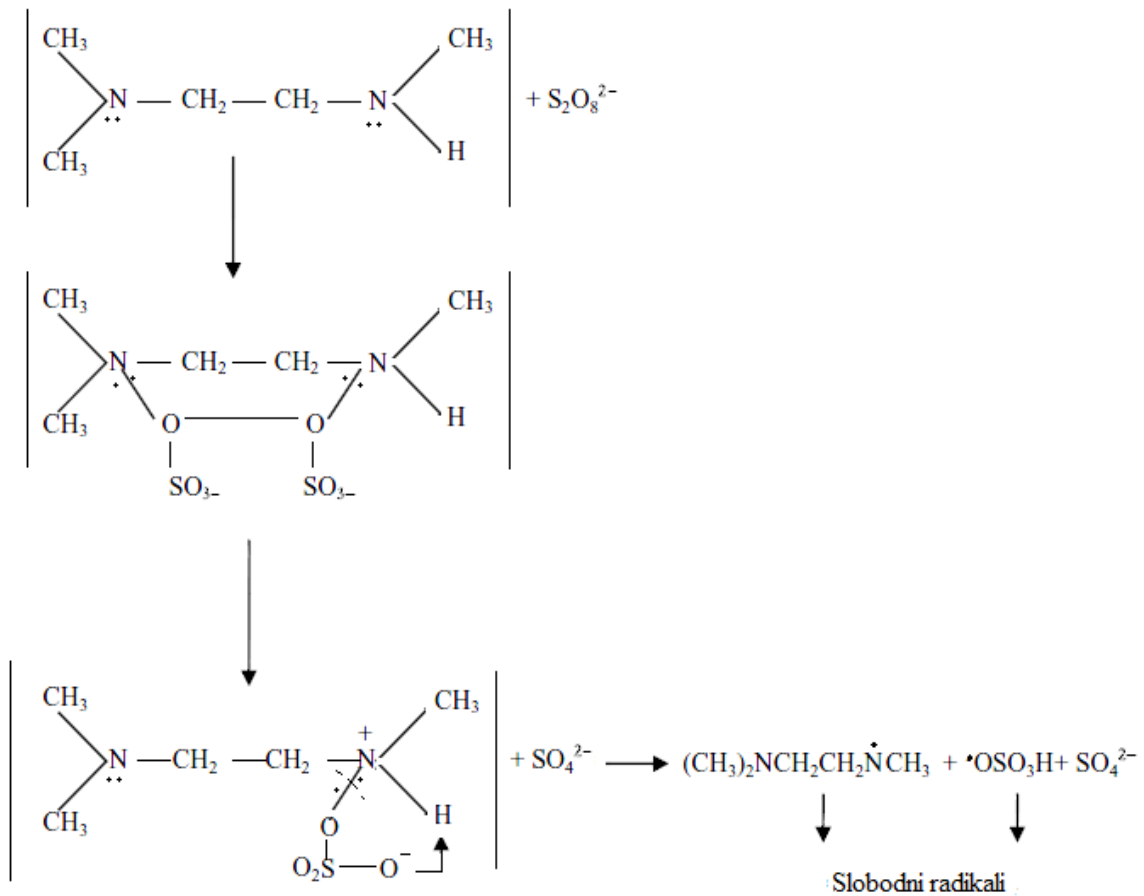
Inicijatorski sistem tionin-amin se, takođe, može koristiti u radikalnim polimerizacijama. Polimerizacija MMK uz korišćenje ovog sistema odvijala se u metanolu, a stepen polimerizacije rastao je sa porastom koncentracije amina do maksimalnih 0,1 M, nakon čega je opadao [265]. Ukoliko bi reakcija polimerizacije MMK bila izvođena u prisustvu kiseonika ili ako bi kao inicijator bio korišćen samo

tionin, bez amina, reakcija polimerizacije se ne bi ni desila. *Rodrigues et al.*, ispitivali su i uticaj SDS micela na radikalnu polimerizaciju MMK uz korišćenje tionin-amin inicijatorskog sistema [266]. Fotoinicijacija MMK pomoću tionin-amin inicijatorskog sistema je mnogo efikasnija u prisustvu SDS micela nego u homogenom metanolnom rastvoru. Maksimalni stepen konverzije monomera uz korišćenje SDS-a ostvaren je pri koncentraciji amina od oko 0,7 M, dok je u sistemu bez SDS koncentracija amina pri kojoj je ostvarena maksimalna konverzija bila oko 0,1 M. Predloženi mehanizam reakcije uključivao je stvaranje pobuđenog tripleks molekula boje (tionina) i dva molekula amina. Korišćenjem SDS-a, drugi procesi, aktivni pri višim koncentracijama MMK, verovatno su umanjili koncentraciju radikala amina koja bi inicirala reakciju.

Reakcija fotopolimerizacije MMK može se inicirati inicijatorskim sistemom aromatični keton-različiti amini, a u jednom od primera kao aromatični keton korišćen je 2-hlorotioksanton [267]. Efikasnost fotoinicijacije ovog sistema zavisila je isključivo od strukture amina. Stepem polimerizacije rastao je sa porastom koncentracije amina, dostižući konstantne vrednosti u opsegu koncentracija od 10 do 30 mM. Pri ovim koncentracijama pokazano je da su alifatični hidroksialkil amini efikasniji fotoinicijatori od odgovarajućih alkil-supstituisanih amina. Dimetilnilini sa elektron-akceptorskim supstituentima u položaju 4, ostvarili su veće stepene polimerizacije od derivata anilina sa elektron-donorskim supstituentima u istom položaju.

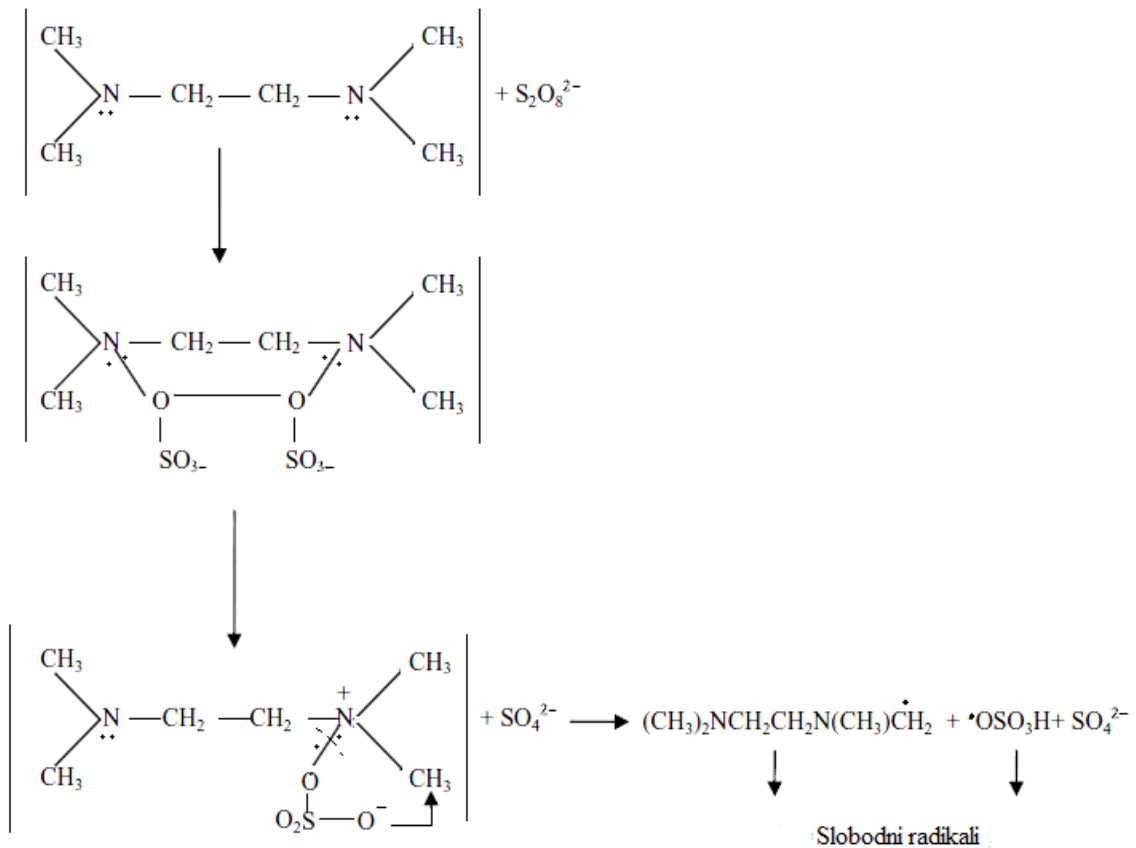
Pored do sada navedenih inicijatora, u polimerizacijama metakrilatnih i akrilatnih monomera, u fotoinicijatorskim sistemima sa aminima, korišćeni su i vitamini (riboflavin) [268] i različite boje (bis-dietilaminokumarin i bengal crvena) [269, 270]. Kod riboflavin-amin inicijatorskog sistema utvrđeno je da su alifatični tercijarni amini efikasni aktivatori i da su hidroksi-supstituisani amini efikasniji od odgovarajućih alkil derivata, dok su aromatični amini znatno manje efikasni, pri čemu su dobijani mnogo manji stepeni polimerizacije. Sa povećanjem koncentracije boja, kada su korišćene u inicijatorskim sistemima, uz konstantnu količinu amina, opada srednja dužina polimernih lanaca. Sa povećanjem koncentracije amina, uz konstantnu koncentraciju boja, srednja dužina polimernih lanaca, takođe, opada. Amini koji su korišćeni kao aktivatori u ovim sistemima mogu biti različitih struktura; skoro svaki tercijarni amin se može koristiti, kao i njihovi alkoholni i tiolni derivati.

Persulfat-amin predstavlja još jedan inicijatorski sistem zastupljen u reakcijama polimerizacije. Polimerizacija vinilnih monomera može se odvijati uz korišćenje APS i različitih amino aktivatora na bazi etilendiamina [271]. *Guo et al.* [271] ispitali su uticaj različitih *N*-alkil supstituisanih derivata etilendiamina na polimerizaciju akrilamida. Korišćeni su metil- i etil- sekundarni i tercijarni derivati etilendiamina, a najbolje rezultate su pokazali tercijarni, zatim sekundarni i na kraju primarni (etilendiamin) diamini. Stepenn polimerizacije je pratio ovu zavisnost, pri čemu su najviše vrednosti ostvarene za tetra- i disupstituisane metil derivate, tetrametil- i *N,N*-dimetiletildiamin, i bile su veće za 4-5 puta od stepena polimerizacije ostvarenog sa etilendiaminom. Utvrđeno je da je stepenn polimerizacije zavisio i od veličine supstituenata, tako da je sekundarni amin (*N,N'*-dimetiletildiamin) davao više stepene polimerizacije od tercijarnih diamina sa supstituisanim etil-grupama (*N,N*-dietiletildiamin i tetraetilendiamin). Sa druge strane, sa povećanjem rastojanja između amino grupa, dolazilo je do smanjenja aktivnosti ovih amina, tako da je u reakcijama u kojima je korišćen *N,N*-dimetil etilendiamin dobijen viši stepenn polimerizacije od reakcija u kojima je korišćen *N,N*-dimetil propilendiamina. Korišćenjem ovih derivata dolazilo je i do značajnog smanjenja E_a , koja je u slučaju korišćenja samo APS iznosila 62 kJ/mol, da bi dostigla svoj minimum od 16 kJ/mol korišćenjem *N,N*-dimetiletildiamina. Inicijacioni mehanizam sistema APS-alifatični diamin zavisio je od strukture diamina. Kod primarnih i sekundarnih diamina, pored stvaranja persulfatnog radikala, stvarao se i N-radikal amina. Mehanizam se odvijao preko kompleksnog stanja i dat je na Slici 1.13.:



Slika 1.13. Mehanizam inicijacije sistema APS - 2' diamin

Kod tercijarnih diamina, stvarao se radikal poreklom iz persulfata i drugi radikal poreklom iz diamina, gde je radikal pozicioniran na α -C atomu tercijarne amino grupe. Mehanizam ove reakcije dat je na Slici 1.14.:



Slika 1.14. Mehanizam inijacije sistema APS - 3' diamin

KPS-*N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TMEDA) je korišćen kao inicijatorski sistem u reakciji kalemljenja MKK na SK, izvedenoj na 60 °C u trajanju od 60 min [242]. Sa porastom koncentracije KPS u sistemu do vrednosti od 10 mmol/L zapaženo je povećanje prinosa i efikasnosti kalemljenja, nakon čega je sa daljim povećanjem koncentracije dolazilo do smanjenja ovih parametara. Povećanje prinosa i efikasnosti kalemljenja objašnjeno je povećanjem broja radikala u sistemu koji napadaju molekule SK, dajući radikale SK koji napadaju dvostruku vezu MKK dovodeći do reakcije kalemljenja. Sa povećanjem koncentracije TMEDA zapaža se isti trend za vrednosti prinosa i efikasnosti kalemljenja kao i kod KPS-a. Sistem APS-tetrametildiaminometan se upotrebljen je za polimerizaciju stirena u mikroemulziji [272]. Step konverzije monomera od 100 % dostignut je za 2 h na temperaturi od 25 °C u mikroemulziji SDS/1-pentanol. Superabsorbent baziran na akrilamidu i Na-metakrilatu dobijen je slobodno-radikalskom polimerizacijom u vodenom rastvoru uz korišćenje APS-TMEDA inicijatorskog sistema, na sobnoj temperaturi [273]. U procesu polimerizacije inicijator je uticao na stepen umrežavanja i dužinu lanca između dva mesta umrežavanja

i doprinio nehomogenosti u polimernom sistemu. Niska koncentracija inicijatora dovela je do smanjenja gustine umrežavanja i konverzije. Korišćenjem APS-TMEDA inicijatorskog sistema dobijen je superabsorbent, koji je nastao kalemljenjem akrilamid/itakonske kiseline na SK, uz korišćenje MBA kao umreživača [274]. Za kalemljenje kopolimera akrilamid/itakonske kiseline na SK potrebno je da dođe do stvaranja slobodnih radikala na molekulima SK, interakcijom radikala nastalih iz inicijatorskog sistema sa molekulima SK. Ovaj proces nije jedini koji se odigrava, tako da tokom reakcije može nastati značajna količina homopolimera i slobodnog kopolimera. Načelno, može se zaključiti da se količina slobodnih polimera povećava sa povećanjem koncentracije redoks inicijatora (APS-TMEDA). Takođe, povećanje koncentracije inicijatora dovodi do povećanja mogućnosti zahvatanja vodonikovog atoma od strane SK i reakcije transfera kopolimernih lanaca na SK, pri čemu se povećava procenat kalemljenja. Prekomerno povećanje koncentracije APS, međutim, dovodi do povećanja broja radikala nastalih dekompozicijom APS i TMEDA, što favorizuje reakcije terminacije između ovih radikala i makroradikala SK ili rastućih polimernih lanaca, što dovodi do ukupnog smanjenja \bar{Y} kalemljenja. Polimerizacija akrilnih monomera je ispitana u vodenom keramičkom sistemu, sa ciljem da se dobije porozna keramika [275]. Ovaj proces se sastojao od inkorporacije amonijum-akrilata u vodenu suspenziju keramike, aeracije ove suspenzije i *in situ* polimerizacije organskog monomera. Dobijeni gel zadržavao je tečni film u peni formiranjem trodimenzionalne polimerne mreže. Kao inicijatorski sistemi korišćeni su APS-različiti amini, a od amina su korišćena dva alifatična derivata etilendiamina, ciklični morfolin i njegov metil derivat, 4-metilmorfolin. Sva četiri amina su bili efektni aktivatori polimerizacije koji su vodili formiranju tražene keramike. Kao bolji aktivatori su se pokazali tercijarni alifatični amini, stvarajući egzotermnije reakcije od cikličnih amina, a egzotermnost je dovela do većih brzina reakcije polimerizacije. Radikalna polimerizacija akrilamida u prisustvu APS-tercijarni amin redoks para odigravala se u tečnom (od +5 do +35 °C) i u umereno zamrznutom vodenom sistemu (od -10 do -30 °C) [276]. Upoređivanjem dobijenih rezultata, zaključeno je da je došlo do značajnog povećanja molarne mase u umereno zamrznutom vodenom sistemu, tj. ispostavilo se da je moguće povećati molaranu masu krajnjeg polimera korišćenjem jednostavne tehnike umerenog zamrzavanja prvobitnog rastvora monomera i inicijatora. Ispitivanje zavisnosti molarne

mase i Y kriogenički dobijenog poliakrilamida od temperature pokazalo je da se maksimalne vrednosti ovih parametara javljaju na temperaturi od oko $-12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, nakon čega dolazi do pada njihovih vrednosti. Na primeru polimerizacije akrilamida u prisustvu APS-tercijarni amin redoks sistema proučavan je uticaj načina i brzine hlađenja na Y i molarne mase dobijenog poliakrilamida [277]. Korišćena su tri načina zamrzavanja sistema: u prvom je sistem lagano hlađen na željenu temperaturu polimerizacije, u drugom je sistem dovođen na temperaturu od $1-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, nakon čega je naglo hlađen u tečnom azotu u trajanju od 30 min, a u trećem je sistem naglo zamrzavan u tečnom azotu u trajanju od 70 sekundi. Poređenjem ova tri načina, zaključeno je da su metodom naglog zamrzavanja ostvarene najveće Y vrednosti i najveće molarne mase u širokom opsegu temperatura polimerizacije poliakrilamida.

1.9 Degradacija polimera

1.9.1 Tipovi degradacije

Degradacija polimera se definiše kao hemijska promena u polimernom materijalu, koja najčešće dovodi do neželjenih promena u svojstvima materijala. Poznati su primeri degradacije polimera iz svakodnevnog života, poput propadanja celuloze u drvetu, raspadanja automobilskih guma i promena u intezitetu boja premaza. Tipovi degradacije zavise od uslova sredine u kojima se polimer koristi, od načina proizvodnje i strukture polimera.

Degradacija polimera se može podeliti na [278]:

1. Termalnu degradaciju - degradacioni proces koji se javlja na povišenim temperaturama i može uključivati i proces oksidacije.
2. Mehaničku degradaciju - javlja se primenom sile ili fizičkog loma, a pri ovom procesu može doći i do raskidanja lanaca.
3. Ultrazvučnu degradaciju - primena zvuka određenih frekvencija može dovesti do vibriranja i razdvajanja polimernih lanaca.

4. Hidrolitičku degradaciju - dešava se u polimerima koji sadrže funkcionalne grupe koje su osetljive na dejstvo vode. Deesterifikacija i formiranje kiselina i glikola su glavni rezultati ovog procesa degradacije.
5. Hemijsku degradaciju - prisustvo korozivnih hemijskih supstanci i gasova (npr. ozona) utiče na osnovnu strukturu i funkcionalnost polimera, dovodeći do raskidanja lanaca i oksidacije.
6. Biološku degradaciju (biodegradaciju) - ovaj tip degradacije je specifičan za mali broj polimera koji sadrže funkcionalne grupe podložne napadu mikroorganizama.
7. Degradaciju zračenjem - nastaje izlaganjem polimera sunčevim ili zracima visoke energije, gde polimer absorbuje zračenje, a proces dovodi do reakcija koje uzrokuju gubitak svojstava polimera. Korišćenje zračenja visoke energije dovodi do direktnog cepanja polimernih lanaca.

Od svih navedenih, tipovi degradacije 1 i 7 su najvažniji za većinu polimera. Biološka degradacija je u većini slučajeva ograničena na prirodne polimere, koji se danas sve više koriste u reakcijama sa sintetskim polimerima.

1.9.2 Biodegradacija

Biodegradacija se najčešće definiše kao degradacija prouzrokovna biološkom, posebno enzimskom, aktivnošću koja je često praćena, a nekada i inicirana, ili olakšana abiotičkom degradacijom, npr. fotodegradacijom ili hidrolizom. Termin biodegradacija, kada se govori o razgradnji plastičnih materijala, označava degradaciju usled delovanja živih organizama uz prpratnu fragmentaciju i gubljenje mehaničkih svojstava polimera. Procesi biodegradacije se mogu odvijati kako u aerobnim, tako i u anaerobnim uslovima. Hemija degradacionih procesa pod ovim uslovima se može prikazati jednačinama 1.1 i 1.2, gde $\text{CHO}_{\text{POLIMER}}$ predstavlja polimerni molekul ili fragment, koji se radi jednostavnosti sastoji samo od ugljenika, vodonika i kiseonika [279]:

Aerobni uslovi:



Anaerobni uslovi:



Potpuna biodegradacija se dešava kada $\text{C}_{\text{OSTATAK}}$ ne postoji, dok se potpuna mineralizacija ostvaruje kada se originalni supstrat ($\text{CHO}_{\text{POLIMER}}$) kompletno prevede u gasovite proizvode i soli. Potpuna mineralizacija je veoma spor proces pod prirodnim uslovima, zato što se neki od polimera prolazeći kroz biodegradaciju, inicijalno pretvaraju u biomasu, koju je potom potrebno mineralizovati. Stoga, kompletna biodegradacija, a ne mineralizacija predstavlja merljiv cilj kada se vrši procena uklanjanja polimernog materijala iz životne sredine.

Proces biodegradacije ne zavisi samo od hemijske strukture polimera, nego, takođe, i od prisustva bioloških sistema uključenih u ovaj proces. Kada se ispituje biodegradabilnost nekog materijala, uticaji životne sredine se ne smeju zanemariti. Mikrobiološka aktivnost, a samim tim i biodegradacija zavise od:

- Prisustva mikroorganizama
- Dostupnosti kiseonika
- Količine dostupne vode
- Temperature i
- Hemijskih parametara (pH, koncentracija elektrolita, itd.).

Procesi biodegradacije se, generalno, mogu odvijati u tečnoj i čvrstoj sredini.

1.9.2.1 Biodegradacija u tečnoj sredini

Aktivnost mikroorganizama je tesno povezana sa prisustvom vode. Snabdevanje mikroorganizama nutrijentima i transport izlučenih enzima i metaboličkih proizvoda dešavaju se u vodenoj sredini koja okružuje ćeliju. Takođe, u sredini koja je definisana kao čvrsta (zemljište, sedimenti) mikrobi mogu biti aktivni sve dok postojeća mikro vodena sredina omogućava procese transporta neophodne za održavanje biološke

aktivnosti. Vlažnost zemljišta između 50 i 60 % je optimalna za aerobne biološke procese. Iako je voda osnovna komponenta mikrobiološkog sveta, mnogi organizmi su prisutni i na čvrstom matriksu [279].

Kada se govori o biodegradaciji sintetskih polimera u tečnoj sredini, obično se misli na prirodnu degradaciju u slatkoj vodi (reke i jezera), morskoj sredini ili u aerobnim i anaerobnim muljevima, koji se dobijaju tretmanom otpadnih voda. Takođe, mnoge degradacione studije se odvijaju u laboratorijama u kompleksnim tečnim rastvorima nutrijenata. Ovako napravljene tečne sredine omogućavaju tačno definisane, optimalne uslove za život mnogih mikroorganizama i tako, u mnogim slučajevima, povećavaju stepen degradacije koji dovodi do smanjenja vremena trajanja samog degradacionog testa [279].

1.9.2.1.1 Biodegradacija u prirodnim vodenim sistemima

Biodegradacija u prirodnim vodenim sistemima predstavlja promene na polimernim materijalima koje nastaju kao posledica delovanja mikroorganizama iz slatkovodnih, morskih i sistema nastalih tretmanom otpadnih voda [279]. Trietanolamin je supstanca koja se može naći u deterdžentima za pranje veša i sudova, sredstvima za čišćenje i poliranje, bojama, itd., tako da je mogućnost pojave trietanolamina u vodenim sistemima velika, a *West* i *Gonsior* su proučavali biodegradaciju trietanolamina u rečnoj vodi i aktivnom mulju [280]. Degradacija ovog jedinjenja se odigravala do te mere da nije dolazilo do nagomilavanja trietanolamina i proizvoda njegove degradacije u životnoj sredini. Degradacija alifatičnih poliestara (poli(hidroksialkanoata)) ispitivana je u rečnoj vodi [281]. Utvrđeno je da kod ovih poliestara dolazi do potpune biodegradacije, što je potvrđeno gubitkom mase od 100 % za 28 dana. *Patil et al.* su ispitivali uticaj umreživača na biodegradaciju želatinskih filmova u rečnoj i jezerskoj vodi [282]. Proces biodegradacije trajao je 10 dana, a praćen je gubitkom mase uzoraka, pri čemu je utvrđeno da je proces biodegradacije dosta zavisio od upotrebljenog umreživača. Neumreženi želatin je biodegradovan za 5 do 7 dana, a kada su kao umreživači korišćeni formaldehid i glutraldehid, dolazilo je do sporije degradacije, a vreme potrebno za potpunu razgradnju iznosilo je od 8 do 10 dana. Sa druge strane, najkraći proces biodegradacije je postignut sa heksametilen- diizocijanatom, gde je

potpuna razgradnja postignuta za 3 do 4 dana. Bisfenol A je monomer koji se najviše upotrebljava za dobijanje epoksidnih smola i polikarbonata, a polikarbonatna plastika danas ima veoma široku upotrebu za sportsku opremu, dentalne materijale, CD i DVD, očna sočiva, itd. Studija biodegradacije bisfenola A u rečnoj vodi obuhvatila je praćenje njegove razgradnje u 7 reka širom Severne Amerike i Evrope [283]. Mineralizacija je zapažena u svim rečnim vodama sa srednjim prinosom CO₂ od oko 76 % od maksimalne, teorijske, vrednosti. Biodegradacija polikarbonata, a samim tim i pojava bisfenola A kao proizvoda raspadanja, ispitivana je i u morskoj sredini. Eksperiment je izveden sa vodom iz Bengalskog zaliva, a trajao je 12 meseci [284]. Utvrđena je pojava bisfenola A tokom biodegradacije, a njegova koncentracija je bila veća od polovine maksimalne dozvoljene koncentracije u morima, dok su pored bisfenola A nađeni i proizvodi njegovog raspadanja (4-hidroksiacetofenon, 4-hidroksibenzaldehid i 4-hidroksibenzoeva kiselina). Od ostalih polimera, u literaturi se mogu sresti i eksperimenti degradacija poliuretana [285] i kalemljenih polimera mlečne kiseline [286] u morskoj vodi. Degradacija poliuretana je ispitivana u Baltičkom moru u trajanju od 12 meseci, pri čemu su maksimalne vrednosti gubitaka mase tokom biodegradacije iznosile 19 %. Kod kalemljenih kopolimera mlečne kiseline je utvrđeno da povećanje udela mlečne kiseline u kopolimeru dovodi do brže biodegradacije. Ispitivana je i biodegradacija polimera na bazi poliuretana u aktivnom mulju dobijenom iz fabrike za preradu otpadnih voda [287]. Eksperiment je trajao 4 meseca, a merenje gubitka mase uzoraka je rađeno na svakih 15 dana. Biodegradacija najlona 4 i njegovih blendi sa najlonom 6 ispitivana je u aktivnom mulju, u eksperimentu koji je trajao 28 dana [288]. Kod najlona 6 nije zapažena nikakva degradacija, dok je kod najlona 4, na kraju eksperimentalnog perioda, vrednost oslobođenog CO₂ iznosila 49 % od maksimalne teorijske vrednosti, što ukazuje da najlon 4 podleže biodegradaciji u aktivnom mulju. Degradacija PEG-a različitih molarnih masa ispitivana je u morskoj i gradskoj otpadnoj vodi [289]. Biodegradacija PEG-a u gradskoj otpadnoj vodi ne zavisi od molarne mase polimera, a potpuna degradacija je ostvarena za najviše 65 dana. Polimeri malih molarnih masa do 15000 Da se potpuno degraduju za 20 dana. Ispitivanja biodegradacije u morskoj vodi pokazala su da je ovaj proces sporiji nego u gradskoj otpadnoj vodi. Kod PEG-a malih molarnih masa (do 5000 Da) zapažena je potpuna degradacija, ali tek nakon 37 dana, dok je kod polimera većih molarnih masa potrebno

20 dana da biodegradacija uopšte otpočne, a potpuna biodegradacija se ne odigrava ni nakon 180 dana. Biodegradacija različitih celuloznih vlakana ispitivana je u aktivnom kanalizacionom mulju, a redosled vlakana po opadajućem stepenu biodegradacije je sledeći: veštačka svila > pamuk > lan > acetat celuloze [290]. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da, kod celuloznih vlakana, kristaliničnost i hidrofilnost imaju najveći uticaj na proces biodegradacije, pri čemu kristaliničnost ima negativan, a hidrofilnost pozitivan uticaj na stepen biodegradacije. Blende PMMK i celuloza-acetata i celuloze-acetat ftalata, samo delimično biodegradiju u aktivnom mulju [291]. Eksperiment je izvođen 15 dana, a gubitak mase iznosio je između 0,9 i 4,2 %, u zavisnosti od količine derivata celuloze, a sa porastom količine celuloznog dela u blendi, rastao je i procenat gubitka mase. Biodegradacija u aktivnom mulju daje veće procenat gubitka mase, u poređenju sa enzimskom, hidrolitičkom i biodegradacijom u zemljištu, što ukazuje na bržu biodegradaciju, verovatno zbog toga što ovaj način biodegradacije objedinjuje efekte hidrolize i mikrobiološkog napada. Kalempljeni kopolimeri SK i etil-metakrilata pokazali su relativno veliki gubitak mase (tj. stepen biodegradacije) u aktivnom mulju gradske otpadne vode nakon 28 dana [292]. Procenat degradacije pojedinačnih SK i poli(etil-metakrilata) nakon 28 dana nije prelazio 10 %, dok je stepen degradacije kopolimera iznosio 65 %. Objašnjenje ovog rezultata nađeno je u strukturi kopolimera, koji sadrži više slobodnog prostora u obliku mreže, koji može zadržati više vode od pojedinačnih SK i poli(etil-metakrilata), a što je za posledicu imalo veću biodegradabilnost.

1.9.2.1.2 Biodegradacija u laboratorijskim uslovima

Pored biodegradacije u prirodnim vodenim sistemima i proučavanje biodegradacije polimera u laboratorijskim uslovima je relativno često u literaturi. Prednost ovog načina izučavanja biodegradacije je u strogo kontrolisanim uslovima, koji omogućavaju bržu razgradnju materijala, a samim tim skraćuju vreme biodegradacije [279]. U ovim sistemima moguće je pratiti uticaj različitih mikroorganizama i enzima na biodegradaciju polimernih materijala. Kalempljeni kopolimeri 2-hidroksietil-metakrilata i L-laktida podvrgnuti su enzimskoj degradaciji u laboratorijskim uslovima korišćenjem proteinaze K [293]. U slučaju visoko kristaliničnog polimera (> 60 %), nakon 192 h, enzimski je degradirano 34 % polimera.

Sa smanjenjem stepena kristaliničnosti, povećanjem udela poli(2-hidroksietilmetakrilata), dolazilo je do povećanja stepena degradacije, što je objašnjeno lakšim prodorom enzima do makromolekulskih lanaca, pojavom koja je omogućena manje uređenom strukturom. Mikroorganizmi izolovani iz đubriva su korišćeni za ispitivanje biodegradacije materijala na bazi poli(vinil-alkohola) i kolagen hidrolizata u vodenoj sredini *Sturm*-ovim testom [294]. Biodegradacija je trajala 48 dana, a dobijeni rezultati su pokazali da sa rastom udela kolagena, raste i stepen biodegradacije. Ovi kopolimeri imali su veći stepen biodegradacije u odnosu na poli(vinil-alkohol), pa se može reći da kolagen pozitivno utiče na degradaciju poli(vinil-alkohola). Poli(ϵ -kaprolakton), celuloza-acetat i njihove blende ispitivane su u vodenom rastvoru u prisustvu različitih sojeva gljiva [295]. Rezultati nakon 140 dana su pokazali da najveći stepen biodegradacije ima poli(ϵ -kaprolakton) (oko 87 %), a najmanji celuloza-acetat (oko 3 %). Blende su imale procenat biodegradacije koji je između ovih vrednosti, i iznosio je 37,5 %, kada je udeo celuloza-acetata 40 %, i 61 %, kada je njen udeo 60 %.

Veliki broj istraživanja se bavi biodegradacijom polimera koji sadrže SK. Na kalemljenim kopolimerima SK i akrilonitrila ispitivan je uticaj različitih parametara (temperature, pH, koncentracije mikroorganizama *Aspergillus niger* i težine uzorka) na brzinu biodegradacije [296]. Optimalni uslovi za postizanje maksimalne biodegradacije (gubitak mase od 8,59 % tokom 28 dana) bili su: temperatura 30 °C, pH 4,75, koncentracija mikroorganizama od $4,75 \cdot 10^8$ spora/mL i težina uzorka od 1,1 g. *Aspergillus niger* je korišćena i za proučavanje biodegradacije kalemljenih kopolimera SK i PMMK ili poli(butil-akrilata) [297]. Enzim α -amilaza je korišćen u enzimskoj hidrolitičkoj biodegradaciji superapsorbenta na bazi akrilamid/itakonske kiseline kalemljene na SK [274]. Ispitivanje se odigravalo u fosfatnom puferu na pH = 7 uz različite periode inkubacije (od 1 do 5 dana). Merenje biodegradacije je vršeno merenjem redukujućih šećera nastalih u procesu biodegradacije na UV/VIS spektrofotometru na talasnoj dužini od 540 nm. Povećanje količine amilaze, kao i produžavanje perioda inkubacije, dovelo je do povećanja količine redukujućih šećera, što je ukazalo i na veći stepen biodegradacije. Enzimska i mikrobiološka biodegradacija blendi SK i poli(vinil-alkohola) pokazala je da biodegradacija zavisi od količine SK prisutnog u blendama, pri čemu je u enzimskoj degradaciji korišćena smeša α - i β -amilaze [298]. Ova dva enzima na različite načine hidrolizuju acetalnu vezu skroba, pri

čemu β -amilaza raskida ovu vezu samo u glavnom lancu, dok α -amilaza raskida veze kako u glavnom lancu, tako i u bočnim granama. Neki od mikroorganizama korišćenih u biodegradaciji su proizvođači amilaze, a neki degraduju poli(vinil-alkohol). Prisustvo kolonija nije zabeleženo kada se degradaciji podvrgne samo poli(vinil-alkohol), dok su se kod blendi kolonije mikroorganizama pojavile nakon inkubacije od 7 dana. Prisustvo kolonija ukazuje na razmnožavanje mikroorganizama u prisustvu dovoljne količine hranljivih materija i povoljnih uslova sredine. Glukoza se može kalemiti na LDPE, a tako su dobijeni lanci PE sa krajnjim glukoznim jedinicama, koji se mogu biodegradovati pod uticajem *Pseudomonas sp* [299]. Utvrđeno je da je u toku trajanja eksperimenta (25 dana) dolazilo do rasta kolonija na polimeru i to na glukoznim jedinicama, koje su predstavljale dobar izvor ugljenika. Mikrobiološka degradacija je praćena povećanjem kristaliničnosti i smanjenjem viskoziteta degradovanih uzoraka. Biodegradacija mikroorganizmima ispitivana je i na filmovima PE i SK [300]. Gubitak mase ovih filmova iznosio je 11,2 % za 6 nedelja eksperimenta. Degradacija SK u ovom periodu iznosila je 69 %, što je nešto manje od rezultata dobijenih degradacijom u zemljištu (84,5 %) u periodu od 48 nedelja, na osnovu čega je zaključeno da je degradacija SK u laboratorijskim uslovima znatno brža od biodegradacije u zemljištu.

Na osnovu dostupnih literaturnih navoda, može se konstatovati da biodegradacija u vodi kalemljenih kopolimera SK i PS i SK i PMKK nije do sada ispitivana.

1.9.2.2 Biodegradacija u zemljištu

Polimeri koje danas koristimo često dospevaju u zemljište. Pošto poljoprivredno zemljište služi za proizvodnju hrane za ljude i stoku, jedan od najvažnijih ciljeva zaštite životne sredine treba da bude sprečavanje gomilanja otpada, a u slučaju polimera odsustvo negativnih efekata povezanih sa degradacijom polimera u zemljištu kao i odsustvo ostataka koji nastaju tokom degradacije, a koji često mogu biti i toksični. Polimeri mogu dospeti u zemljište preko poljoprivrede i bacanjem otpada. Materijali koji završe na površini zemljišta izloženi su raznim klimatskim faktorima (temperaturi, zračenju, padavinama i vetru) i životinjama, dok materijali koji su zakopani u zemlji izbegavaju klimatske faktore, ali su izloženi znatno jačem delovanju mikroorganizama,

vlage i delimično ili potpuno redukcionim uslovima. Populacije mikroorganizama, kao i njihov sastav variraju od tipa zemljišta, tako da svaku biodegradaciju u zemljištu možemo posmatrati kao proces izvođen u potpuno novom sistemu [279].

Velika pažnja u literaturi je poklonjena biodegradaciji polimera u zemljištu. Superapsorbujućem polimeru na bazi akrilamida/itakonske kiseline kalemljenog na alginat ispitivana je biodegradacija u 5 različitih tipova zemljišta (tropsko šumsko zemljište, zemljište iz bivšeg rudnika kalaja, farme kikirikija, farme povrća i plantaže palmi) [301]. Biodegradacija je trajala 40 dana, a uzorci su stavljani u žičanu mrežicu, na dubini od 5 cm, koja je sprečavala gubitak delova kopolimera nastalih tokom procesa biodegradacije. Najbolji rezultati su ostvareni u zemljištu farme povrća, gde je gubitak mase nakon 40 dana iznosio 63,5 %, zatim farme kikirikija, tropskog šumskog zemljišta, plantaže palmi i na kraju bivšeg rudnika kalaja, gde je gubitak mase iznosio 46 %. U dva tipa egipatske zemlje (poljoprivredna i pustinjska zemlja) ispitivana je biodegradacija kalemljenih kopolimera na bazi akrilne kiseline/akrilonitrila na LDPE i PET. Veći stepeni biodegradacije ostvareni su u poljoprivrednom zemljištu, a izolovani sojevi mikroorganizama koji pripadaju *Pseudomonas* su odgovorni za degradaciju oba kopolimera [302]. Povećanje količine akrilne kiseline u polimerima dovelo je do povećanja hidrofilnosti, a samim tim i do povećanja stepena degradacije. Nađeno je da su PET polimeri otporniji na biodegradaciju, zbog prisustva aromatičnih struktura, od LDPE polimera u oba tipa zemljišta.

Različiti tipovi blendi mogu biti podvrgnuti biodegradaciji u zemljištu. Najviše proučavane blende su one u kojima je jedna od komponenata SK. Blende SK i acetata celuloze u odnosu 90/10, pokazale su biodegradaciju od 6,5 % nakon 3 meseca [303]. Zavisnost biodegradacije blendi SK i stirena od korišćenog plastifikatora (glicerol ili buriti ulje) ispitivana je tokom 6 meseci [304]. Istraživanje pokazuje da su veći stepeni biodegradacije ostvareni ukoliko je kao plastifikator korišćena prirodna komponenta (buriti ulje), što daje prednost ovoj supstanci, kao nezagađujućoj, u odnosu na glicerol koji se u industriji najviše koristi kao plastifikator za SK. Blendama SK i PE je najviše proučavana biodegradacija u zemlji [305-307]. Istraživanja su dovela do zaključka da se sa povećanjem količine SK u blendama, povećavala i njihova biodegradacija. Blende PE-okten/maleinski anhidrid sa SK pokazale su veći procenat degradacije u odnosu na

blende PE-okten SK nakon degradacije u trajanju od 28 dana, pod uticajem 5 različitih vrsta mikroorganizama [306]. Nakon biodegradacije u blendama su zapažene rupe i pukotine koje ukazuju da je došlo do delovanja mikroorganizama, a samim tim i do biodegradacije. Biodegradacija PE-SK blendi zavisila je i od korišćenja inicijatora prilikom njihovog sintetisanja [307]. Utvrđeno je da korišćenje inicijatora znatno smanjuje gubitak mase prilikom degradacije blendi, pri udelu SK većem od 40 %. Nakon 24 nedelje maseni gubitak blendi sa udelom SK od 70 % bez korišćenja inicijatora iznosio je oko 70 %, a ukoliko se koristi inicijator taj gubitak je bio oko 25 %. Korišćenje inicijatora imalo je i pozitivnih strana, jer su dobijene blende imale povećanu čvrstoću. Blende želatina i fenol-formaldehida su podvrgnute biodegradaciji u zemljištu u trajanju od 2 nedelje, na temperaturi od 27 °C. Tokom ovog perioda, blende su pokazale izuzetnu otpornost ka biodegradaciji u zemljištu, sve do odnosa želatina i fenol-formaldehida od 7:3, a sa daljim rastom sadržaja želatina, blende su podlegale biodegradaciji [308]. Poli(vinil-alkohol)-hitin blende sa sadržajem hitina od 30 % tokom biodegradacije u zemljištu u trajanju od 150 dana, imale su gubitak mase od 76 % [309]. Čist poli(vinil-alkohol) je u ovom periodu pokazao relativno slabu degradaciju od 11 % u poređenju sa poli(vinil-alkohol)-hitin blendom. Na osnovu prikazanih podataka, može se reći da biodegradacija poli(vinil-alkohol)-hitin blendi potiče, u velikoj meri, od razgradnje hitina i u manjoj meri od razgradnje poli(vinil-alkohola). Blendama PET-mlečna kiselina i PEG-mlečna kiselina ispitana je biodegradacija u zemljištu tokom 3 meseca [310]. Ovi polimeri sadrže 2 tipa potencijalno degradabilnih hemijskih veza: estarsku vezu koja može hidrolizovati i etarsku vezu koja se može oksidovati. U periodu između drugog i trećeg meseca zapaženo je ubrzanje stepena degradacije, što je objašnjeno povećanjem sadržaja mlečne kiseline u polimeru, tj. gubitkom mase tvrdog segmenta, a povećanjem dužine mekog segmenta, koji lakše podleže delovanju mikroorganizama.

Biodegradacija u zemljištu je veoma važan način ispitivanja kalemljenih kopolimera. Želatin se može kalemiti na vinilne monomere, kao što su eten i propen [311, 312]. Ovim kalemljenim kopolimerima ispitivana je biodegradacija u običnom zemljištu i zemljištu obogaćenom azotom, dodatkom uree. Zemljište obogaćeno azotom dalo je, zbog većeg broja mikroorganizama, veće stepene degradacije u odnosu na obično zemljište, pa je tako kod PE-želatin kalemljenih kopolimera gubitak mase nakon

120 dana u običnom zemljištu iznosio 81 %, a u zemljištu bogatom azotom 87 %. Takođe, utvrđeno je da efekti degradacije kalemljenih polimera nisu uticali na rast biljaka na ovom zemljištu [311]. Polimeri PP-želatin su podvrgnuti i direktnom dejstvu mikroorganizama iz zemljišta, prethodno izolovanih pri kontrolisanim laboratorijskim uslovima u trajanju od 10 dana. Stepene degradacije dobijeni direktnim napadom mikroorganizama na kopolimer su bili znatno veći od stepena biodegradacije PP-želatin kopolimera u zemljištu, a gubitak mase nakon 10 dana iznosio je 60 % [312]. Nakon 120 dana gubitak mase kopolimera u zemljištu obogaćenom azotom iznosio je 28 %, a u običnom zemljištu 26 %. Gubitak mase kalemljenog kopolimera PE i proteina soje, nakon biodegradacije u zemljištu u trajanju od 4 meseca iznosio je 74 % [313]. Nakon biodegradacije, na ovom zemljištu ispitivan je uticaj biodegradacije na rast biljaka (pšenice i soje), pri čemu je utvrđeno da proizvodi degradacije ne utiču štetno na rast biljaka. Dva načina biodegradacije (mikrobiološka i degradacija u zemljištu) su primenjena na kalemljenim kopolimerima SK i poli(heksilen-adipata) [314]. Degradacija u laboratorijskim uslovima je izvršena pomoću *Bacillus subtilis*, koja tokom rasta proizvodi amilozu koja je specifični katalizator u degradaciji SK. Biodegradacija u laboratorijskim uslovima se pokazala kao bolje rešenje, jer je gubitak mase polimera sa stepenom kalemljenja od 39,1 % nakon 30 dana dostigao 94 %, a gubitak mase poli(heksilen-adipata) je bio 5,4 %. U zemljištu, gubitak mase je bio znatno manji (nakon 36 dana za polimer sa stepenom kalemljenja od 39,1 % iznosio je 28 %, a za poli(heksilen-adipat) samo 1,3 %). PS-SK kalemljeni kopolimeri, takođe, podležu biodegradaciji u zemljištu [159, 168]. Maksimalna ostvarena biodegradacija ovih uzoraka (različitih stepena kalemljenja) nakon 160 dana iznosila je 37 % [168]. Takođe, tokom biodegradacije, na slikama mikroskopa uvećanja 200 puta, lako su zapažene promena boje uzoraka, iz bele u tamno braon. Nakon biodegradacije javio se pad u zateznoj čvrstoći polimera, a ovaj pad je objašnjen većom i lakšom apsorpcijom vlage iz okruženja i bio je mnogo veći nego kod čistog PS [159]. Tokom biodegradacije u strukturi polimera zapažene se rupe (šupljine), koje potiču od mikrobiološke razgradnje SK, a njihov broj se povećavao sa povećanjem udela SK u kalemljenom kopolimeru.

Takođe, potrebno je naglasiti da je u ovoj doktorskoj tezi po prvi put ispitana degradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu.

2 EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 *Sinteza kalemljenih kopolimera*

U ovom radu su sintetisani kalemljeni kopolimeri SK i stirena i SK i MKK. Obe vrste kopolimera su sintetisane radikalskom polimerizacijom uz upotrebu amina kao potencijalnih aktivatora polimerizacije. Polimerizacija stirena i SK odigravala se uz upotrebu emulgatora, tako da se ova reakcija može posmatrati i kao emulziona polimerizacija.

2.1.1 **Reaktanti**

Za sintezu kalemljenih kopolimera korišćeni su sledeći reaktanti:

- Skrob
- Monomeri: metakrilna kiselina (MKK) i stiren
- Inicijator: kalijum-persulfat (KPS)
- Emulgator: natrijum-laurilsulfat (SDS)
- Amino aktivatori: *n*-propilamin, izobutilamin, *n*-pentilamin, *n*-heksilamin, *N,N*-dimetiletanolamin, *N,N*-dietiletanolamin, 1-(2-hidroksietil)piperazin i 4-(2-hidroksietil)morfolin
- Hloroform
- Metanol
- Etanol
- Hlorovodonična kiselina
- Kalijum-hidroksid
- *p*-toluensulfonska kiselina

Sve navedene hemikalije, osim monomera stirena koji je prečišćavan destilacijom pod sniženim pritiskom, su korišćene u obliku dobijenom od proizvođača, bez daljeg prečišćavanja. U svim eksperimentima korišćena je destilovana voda.

2.1.1.1 Skrob

U ovim sintezama korišćen je komercijalni skrob (gustin ili čvrstin) firme Centrohem, Srbija, koji je imao sledeće karakteristike:

- Sadržaj vode: maksimalno 16 %
- Sadržaj pepela: maksimalno 0,2 %
- Sadržaj masti: maksimalno 0,1 %
- Sadržaj proteina: maksimalno 0,4 %
- Sadržaj slobodnog SO₂: maksimalno 50 mg/kg

2.1.1.2 Metakrilna kiselina

U ovom radu korišćena je MKK (C₄H₆O₂) firme Merck KGaA, Nemačka, koja je imala sledeće karakteristike:

- Molarna masa: 86,06 g/mol
- Temperatura topljenja: 16⁰C
- Temperatura ključanja: 161⁰C
- Temperatura staklastog prelaza polimera: 185⁰C
- Indeks refrakcije: 1,4321 (na 20⁰C)
- Gustina: 1,015 g/cm³
- Čistoća: ≥ 99,5 %

2.1.1.3 Stiren

Kao monomer korišćen je komercijalni stiren (C₈H₈) firme Acros Organics, Belgija. Pre upotrebe, monomer je prečišćen destilacijom pod sniženim pritiskom i čuvan je na 4 °C. Karakteristike korišćenog monomera pre prečišćavanja bile su:

- Molarna masa: 104,15 g/mol
- Temperatura topljenja: -30 °C
- Rastvorljivost u vodi: < 1 %
- Temperatura ključanja: 145 °C
- Indeks refrakcije: 1,5469 (na 20 °C)
- Gustina: 0,909 g/cm³
- Čistoća: 99,9 %

2.1.1.4 Kalijum-persulfat

U reakcijama polimerizacije korišćen je vodorastvorni inicijator, kalijum-persulfat, K₂S₂O₈, proizvođača Acros Organics, Belgija. Struktura ovog inicijatora prikazana je na Slici 2.1..



Slika 2.1. Struktura kalijum-persulfata

Njegove karakteristike bile su:

- Temperatura topljenja: 100 °C
- Gustina: 2,477 g/cm³
- Rastvorljivost u vodi: 5,29 g/100 mL (na 20 °C)
- Indeks refrakcije: 1,467 (na 20 °C)

- Čistoća: 99,9 %

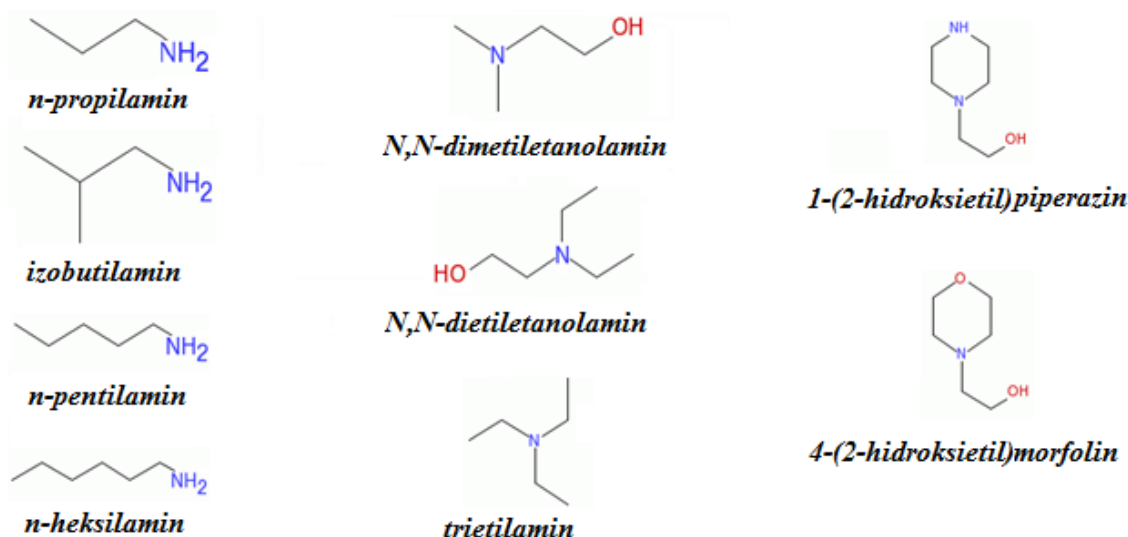
2.1.1.5 Aminoaktivatori

Kao aktivatori u reakcijama polimerizacije korišćeni su primarni i tercijarni amini, firme Fluka, Švajcarska, prikazani u Tabeli 2.1.. Svi amini su korišćeni u obliku u kom su dobijeni od proizvođača.

Tabela 2.1. Amini korišćeni u reakcijama polimerizacije

Primarni amini	Tercijarni amini
<i>n</i> -propilamin	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin
Izobutilamin	<i>N,N</i> -dietiletanolamin
<i>n</i> -pentilamin	Trietilamin
<i>n</i> -heksilamin	1-(2-hidroksietil)piperazin 4-(2-hidroksietil)morfolin

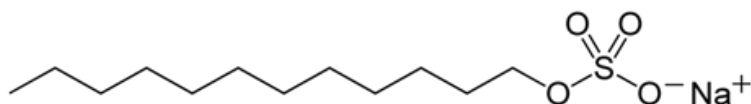
Strukture ovih amina su prikazane na Slici 2.2..



Slika 2.2. Strukture aminoaktivatora korišćenih u reakcijama kalemljenja

2.1.1.6 Natrijum-laurilsulfat

Kao emulgator u reakcijama kalemljenja PS na SK korišćen je natrijum-laurilsulfat firme Fluka, Švajcarska. Struktura SDS-a prikazana je na Slici 2.3..



Slika 2.3. Struktura natrijum-laurilsulfata

Karakteristike SDS bile su:

- Temperatura topljenja: 206 °C
- Gustina: 1,01 g/cm³
- Indeks refrakcije: 1,461 (na 20 °C)
- Čistoća: > 99,5 %

2.1.1.7 Hloroform

Hloroform (CHCl₃), proizvođača J.T. Baker, Sjedinjene Američke Države, korišćen je u ekstrakciji kojom je uklanjan nekalemljeni homopolimer PS. Osnovne karakteristike korišćenog hloroforma su:

- Temperatura topljenja: - 63,5 °C
- Temperatura ključanja: 61,2 °C
- Gustina: 1,483 g/cm³
- Indeks refrakcije: 1,4459 (na 20 °C)
- Čistoća: ≥ 99 %

2.1.1.8 Metanol

Za uklanjanje neizreagovanog monomera stirena u reakcijama kalemljenja PS na SK, korišćen je metanol (CH_3OH), firme Merck KGaA, Nemačka, sledećih karakteristika:

- Temperatura ključanja: $64,7\text{ }^\circ\text{C}$
- Gustina: $0,7918\text{ g/cm}^3$
- Čistoća: $\geq 99,8\%$

2.1.1.9 Etanol

Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), firme Zorka Pharma, Srbija, korišćen je za uklanjanje homopolimera PMKK koji nije nakalemljen na SK. Osnovne karakteristike korišćenog etanola bile su:

- Temperatur ključanja: $78,37\text{ }^\circ\text{C}$
- Gustina: $0,789\text{ g/cm}^3$
- Čistoća: 95-96 %

2.1.1.10 Hlorovodonična kiselina

Za hidrolizu PS-g-SK i PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera korišćena je koncentrovana hlorovodonična kiselina (HCl), koja je neposredno pre hidrolize razblaživana do koncentracije od 1 mol/dm^3 . Koncentrovana hlorovodonična kiselina, firme Zorka Pharma, Srbija, imala je sledeće karakteristike:

- Gustina: $1,189\text{ g/cm}^3$
- Temperatura ključanja: $48\text{ }^\circ\text{C}$
- pH vrednost: - 1,1
- Čistoća: 36,2 %

2.1.1.11 Kalijum-hidroksid

Za regulisanje pH vrednosti pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera korišćen je kalijum-hidroksid (KOH), firme Zorka Pharma, Srbija, sledećih karakteristika:

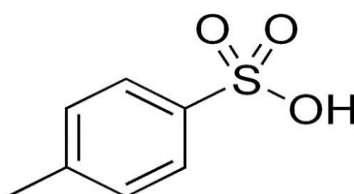
- Gustina: 2,044 g/cm³
- Rastvorljivost u vodi: 121 g/100 mL (na 25 °C)
- Indeks refrakcije: 1,409 (na 20 °C)
- Čistoća: min 95 %

2.1.1.12 *p*-toluensulfonska kiselina

Pored KOH, za regulisanje pH vrednosti pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera korišćen je i monohidrat *p*-toluensulfonske kiseline, firme Merck KGaA, Nemačka, koji je imao sledeće karakteristike:

- Gustina: 1,24 g/cm³
- Temperatura topljenja: 103-106 °C
- Rastvorljivost u vodi: 67 g/100 mL (na 20 °C)
- Kiselost u vodi (pK_a): - 2,8
- Čistoća: 95 %

Struktura *p*-toluensulfonske kiseline prikazana je na Slici 2.4..



Slika 2.4. Struktura *p*-toluensulfonske kiseline

2.1.2 Sinteza kalemljenih kopolimera skroba i polistirena

Kalemljeni kopolimeri SK i PS sintetisani su emulzionom polimerizacijom preko slobodnih radikala u vodenom rastvoru, sa ciljem dobijanja kopolimera sa što je moguće većim vrednostima stepena kalemljenja.

U trogrli balon, opremljen termometrom i kondezatorom, dodat je skrob u količini od 10 g, monomer stirena (10 g) i voda. Nakon kratkog mešanja, dodat je emulgator SDS, u količini od oko $8 \cdot 10^{-4}$ mol (0,23 g). Ovaj sistem je mešan 30 min da bi se smeša homogenizovala i da bi se postigla reakciona temperatura, u slučaju kada je ona veća od sobne. Sinteze su vođene na tri različite temperature: 25, 50 i 75 °C. Nakon homogenizovanja smeše i postizanja reakcione temperature dodat je inicijator, KPS, u različitim količinama, prethodno rastvoren u 20 ml vode, a potom i amin, kao koinicijator (aktivator) reakcije kalemljenja. U nekim sintezama su, neposredno pre dodatka inicijatora i amina dodavane i supstance za regulisanje pH vrednosti (*p*-toluensulfonska kiselina i KOH). Reakciona smeša je mešana tokom cele sinteze, a brzina mešanja iznosila je 275 obrtaja/min. Reakciono vreme iznosilo je od 15 minuta do 3 sata od dodatka inicijatora. Po isteku reakcionog vremena, smeša je iz balona presuta u čašu u kojoj se nalazilo 100 mL metanola, koji je služio, kao rastvarač, za uklanjanje neizreagovalog monomera stirena. Da bi se neizreagovali monomer što bolje uklonio, smeša u metanolu je ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi, a po isteku tog vremena smeša je procedena pri čemu je odvajen talog od metanolnog rastvora u kome se nalazio neizreagovali monomer stirena. Nakon uklanjanja neizreagovalog monomera stirena u smeši su ostali kalemljeni kopolimer i homopolimer PS. Homopolimer PS je uklanjan ekstrakcijom u hloroformu, gde se za svakih 8,65 g polimera koristilo 30 mL hloroforma [315]. Ekstrakcija je obavljena na mućkalici u trajanju od 4 h na sobnoj temperaturi, nakon čega je, na centrifugi, odvajen talog od hloroformskog dela u kome je bio rastvoren homopolimer PS. Da bi sa sigurnošću bilo potvrđeno da je u hloroformskom rastvoru bilo rastvorenog PS, ovom rastvoru je dodat metanol koji je taložio PS. Ekstrakcija je ponavljana sve dok se u hloroformskom delu po dodatku metanola, kao talog, izdvajao homopolimer PS. Kada je homopolimer PS potpuno uklonjen iz smeše, kao krajnji proizvod je ostao kalemljeni kopolimer PS i SK, PS-g-SK. Da bi bio određen stepen kalemljenja u kopolimeru (procenat PS u kopolimeru), PS

se morao odvojiti od SK hidrolizom u 1 M hlorovodoničnoj kiselini (HCl), gde je na 5 g kopolimera korišćeno 100 mL kiseline. Hidroliza se odvijala na temperaturi od 200 °C, u trajanju od 2 h. Nakon hidrolize, u balonu, u obliku taloga ostajao je nehidrolizovani PS, koji je odvajan filtriranjem, ispiran destilovanom vodom i sušen do konstantne mase u sušnici na 50 °C. Stepem kalemljenja je računat po formuli:

$$G (\%) = \frac{m(\text{PS nakon hidrolize})}{m(\text{polimera pre hidrolize})} * 100 \quad (1)$$

Pored sinteza u kojima su korišćeni amini, urađene su i sinteze bez korišćenja aminoaktivatora. Način sinteze i prečišćavanja dobijenih kalemljenih kopolimera bio je identičan kao i za sinteze u kojima je korišćen aktivator.

2.1.3 Sinteza kalemljenih kopolimera skroba i poli(metakrilne kiseline)

Cilj ovih sinteza bio je dobijanje kalemljenih kopolimera sa što većim udelom PMKK. Sinteze kopolimera su se odvijale u vodenom rastvoru u troglrom balonu opremljenim termometrom i kondezatorom. Na početku reakcije u balon je dodat skrob u količini od 10 g, a zatim i monomer MKK u različitim koncentracijama (od 0,775 do 1,452 mol/dm³) sa konstantnim masenim odnosom skroba i MKK od 1 : 1. Smeša je mešana u trajanju od 30 min kako bi se što bolje homogenizovala i kako bi bila postignuta reakciona temperatura, koja se kretala od 55 do 75 °C. U nekim sintezama je, na početku reakcije ili neposredno pre dodatka inicijatora, dodavana *p*-toluensulfonska kiselina ili KOH, kako bi bio ispitivan uticaj pH vrednosti na G vrednosti. Po postizanju reakcione temperature dodat je inicijator (KPS), rastvoren u 10 ml tople vode, a zatim i aminoaktivator. Tokom trajanja sinteze smeša je bez prekida mešana (125 obrtaja/min), a po isteku reakcionog vremena, koje je variralo i kretalo se u opsegu od 30 minuta do 4,5 sata, smeša je iz balona prebačena u čašu u kojoj se nalazilo 300 mL destilovane vode i ostavljena 24 h na sobnoj temperaturi. Ekstrakcija u vodi je najvažniji korak za uklanjanje neizreagovalog monomera MKK, kao i za uklanjanje homopolimera PMKK koji nije nakalemljen na SK. Nakon 24 h smeša je filtrirana, a ekstrakcija u vodi je ponavljana 3 do 4 puta, što je dovoljno da se sav monomer i homopolimer uklone. Uklanjanje homopolimera PMKK je rađeno sve dok je u vodenom rastvoru, ohlađenom u ledenom kupatilu, po dodatku etil-acetata dolazilo do taloženja homopolimera. Krajnji korak u prečišćavanju je bila ekstrakcija u 300 mL etanola, tokom 1 sata uz blago

zagrevanje i mešanje, koja je obezbedila potpuno uklanjanje svog homopolimera iz sistema. Po završetku ove ekstrakcije i hlađenja, talog je od etanolnog dela odvajan centrifugiranjem u trajanju od 30 min, pri brzini od 2000 obrtaja/min. Dobijeni kalemljeni kopolimer je sušen u sušnici na 50 °C do konstantne mase.

Da bi se odredio udeo, tj. procenat PMKK u kopolimeru, urađena je hidroliza PMKK-g-SK kopolimera u 1 M HCl, tako što je na svakih 5 g kopolimera korišćeno 100 mL kiseline. Hidroliza se odvijala na 200 °C, u trajanju od 1 do 1,5 h. Kao i kod PS-g-SK kopolimera, prilikom hidrolize ceo SK je hidrolizovan, dok jedan deo PMKK hidrolizuje, a drugi ostaje u obliku taloga. Nakon hlađenja, PMKK u obliku taloga se odvajala filtriranjem na guč boci, dok se hidrolizovana PMKK taložila pomoću etil-acetata u ledenom kupatilu (dodatkom etil-acetata ne dolazi do taloženja SK). Prilikom taloženja izdvajale su se tanke niti PMKK, koje su odvajane filtriranjem na guč boci i pridodavane PMKK koja je zaostala u obliku taloga posle hidrolize. Ukupna PMKK je ispirana destilovanom vodom i sušena do konstantne mase u sušnici na 50 °C. Stepen kalemljenja je računat po formuli:

$$G (\%) = \frac{m(\text{PMKK nakon hidrolize})}{m(\text{polimera pre hidrolize})} * 100 \quad (2)$$

Da bi se ustanovilo da li se stepen kalemljenja povećava sa dodatkom aktivatora, urađene su i sinteze bez korišćenja amina. Način sinteze i prečišćavanja kopolimera je isti kao i kod sinteza u kojima je korišćen aktivator.

2.2 Biodegradacija kalemljenih kopolimera

U ovom radu pored sinteze kalemljenih kopolimera ispitana je i njihova biodegradacija u dve različite sredine. Za ispitivanje biodegradacije korišćeno je komercijalno zemljište i veštačka otpadna voda, dobijena iz vode reke Save.

2.2.1 Tipovi zemljišta

Za potrebe praćenja procesa biodegradacije PS-g-SK i PMKK-g-SK kopolimera korišćena su tri tipa komercijalnog zemljišta: zemljište bogato humusnim materijama (crnica) (proizvođač Iva agrar, Srbija), zemljište za uzgajanje kaktusa i zemljište za uzgajanje orhideja (oba proizvođača Semenarna, Slovenija). Ovi tipovi zemljišta su

odabrani na osnovu tipova zemljišta koji su prisutni u Republici Srbiji [316-318]. Zemljište bogato humusnim materijama odgovaralo je crnici koja se javlja u Vojvodini, Stigu i Mačvi, zemljište za uzgajanje kaktusa odgovaralo je zemljištu koje se označava kao aluvijalno i koje nastaje pored reka taloženjem peska, šljunka, gline, dok je zemljište za uzgajanje orhideja približno odgovaralo tipu tresetnog zemljišta koje se najčešće sreće u oblast Peštera, Vlasine i Kovina a može se koristiti i kao dodatak zemljištu u proizvodnji ratarskih kultura u plastenicima. Sva tri tipa zemljišta su korišćena u obliku dobijenom od proizvođača, a njihove karakteristike su prikazane u Tabeli 2.2..

Tabela 2.2. Karakteristike zemljišta korišćenog u procesu biodegradacije PS-g-SK i PMKK-g-SK kopolimera

Tip zemljišta	Karakteristike zemljišta
Zemljište bogato humusnim materijama (crnica)	pH = 6,00; suva materija 39 %; vlaga zemljišta 61 %; ukupna organska materija 81 %; humus 18 %; mineralne materije 17 %; C/N odnos 45; sadržaj nutrijenata: N = 0,52 %, P ₂ O ₅ = 0,13 %, K ₂ O = 0,11 %, Ca = 3,40 %, Mg = 1,40 %, Fe = 0,20 %. Količine elemenata u tragovima su date u mg/kg zemljišta: Mn = 101, Zn = 47, Cu = 25, Co = 9. Štetni elementi su prisutni u količinama manjim od minimalno dozvoljenih.
Zemljište za uzgajanje kaktusa	Zemljište je pripremljeno od treseta, kompostirane kore drveća, peska i gline; pH = 5,5-6,5, suva materija 50 %; vlaga zemljišta 49 %; ukupna organska materija 58 %; sadržaj nutrijenata: N = 50-300 mg/L, P ₂ O ₅ = 80-300 mg/L, K ₂ O = 80-400 mg/L, soli <1,5 g/L. Količine elemenata u tragovima su date u mg/kg zemljišta: Mn = 86, Zn = 19, Cu = 17, Co = 10. Štetni elementi su prisutni u količinama manjim od minimalno dozvoljenih.

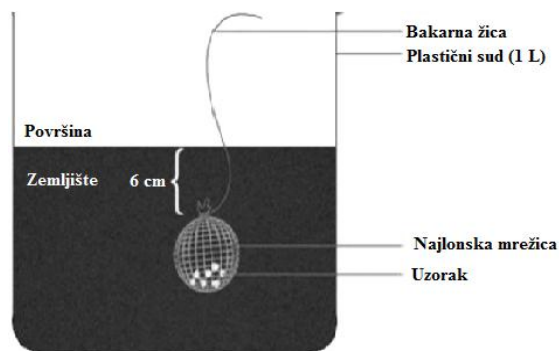
Zemljište je pripremljeno od grubog vlaknastog treseta, zrelog humusa, kore drveća i kore pinjola (*Pinus pinea*); pH = 5,5-6,5; suva materija 41 %; vlaga Zemljište za uzgajanje orhideja zemljišta 59 %; ukupna organska materija 94 %; sadržaj nutrijenata: N = 50-300 mg/L, P₂O₅ = 80-300 mg/L, K₂O = 80-400 mg/L, soli <1,5 g/L Količine elemenata u tragovima su date u mg/kg zemljišta: Mn = 109, Zn = 25, Cu = 20, Co = 10. Štetni elementi su prisutni u količinama manjim od minimalno dozvoljenih.

2.2.2 Biodegradacija u zemljištu

Proces biodegradacije PS-g-SK i PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera u tri različita tipa komercijalnog zemljišta izveden je u laboratorijskim uslovima u plastičnim posudama zapremine 1 L, u trajanju od 6 meseci za obe vrste kopolimera. Uzorci kopolimera su prvo bili sprašeni, a zatim oblikovani u oblik diska na aparatu koji služi za pravljenje KBr pilula za snimanje FTIR spektara. Tako dobijeni diskovi su stavljeni u najlonske mrežice velike gustine koje su zakopane u zemljište na dubini od 6 cm. Najlonske mrežice ne samo da su sprečavale gubitak uzoraka tokom biodegradacije, već i ulazak zemlje u mrežicu. Mrežica je bila vezana za bakarnu žicu, iznad površine, kako bi uzorak bio lakše pronađen i izvučen napolje (Slika 2.5.). Temperatura tokom eksperimenta je bila sobna i kretala se od 20 °C u jesenjem do 25 °C u prolećnom periodu. Vlažnost zemljišta se održavala zalivanjem jednom nedeljno, a količina vode je zavisila od tipa zemljišta. Uzorci su vađeni na svakih 15 dana kod PS-g-SK kopolimera i na 10 dana kod PMKK-g-SK kopolimera, a nakon vađenja su ispirani destilovanom vodom, a zatim i sušeni u sušnici na 50 °C, do konstantne mase. Proces biodegradacije je praćen gubitkom mase uzoraka i računat na osnovu sledeće formule:

$$\text{Biodegradacija u zemlji (\%)} = \frac{m_0 - m_x}{m_0} * 100 \quad (3)$$

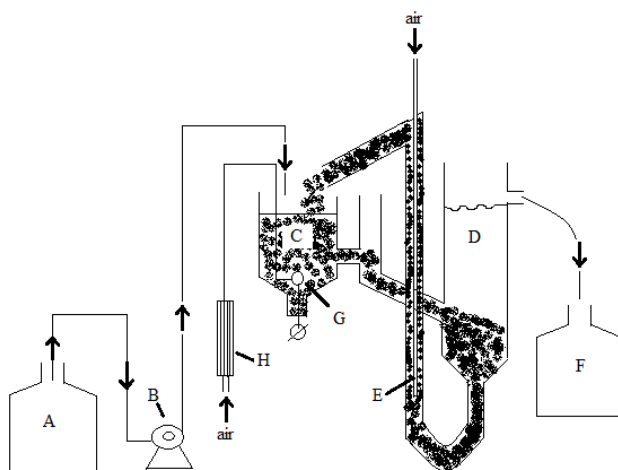
gde je m_0 masa uzorka na početku eksperimenta biodegradacije u zemlji, a m_x masa uzorka nakon vađenja iz zemlje posle određenog vremena.



Slika 2.5. Prikaz biodegradacije u zemljištu

2.2.3 Biodegradacija u vodi

Uzorci kalemljenih kopolimera podvrgnuti su i biodegradaciji u VOV, dobijenoj iz vode reke Save, koja je pripremljena je na sledeći način: u 2 L savske vode dodato je 3 L destilovane vode sa prehranom (800 mg peptona, 550 mg mesnog ekstrakta, 150 mg uree, 35 mg NaCl, 20 mg $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, 10 mg $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ i 140 mg K_2HPO_4), što ukupno čini 5 L VOV [319]. Biodegradacija u VOV-u je urađena u laboratorijskim uslovima i na sobnoj temperaturi u trajanju od 28 dana za uzorke PS-g-SK kopolimera ili 21 dan za uzorke PMKK-g-SK kopolimera. U eksperimentu je korišćena aparatura prikazana na Slici 2.6., koja je specifična po tome što obezbeđuje dobru aeraciju i što omogućava kontrolu protoka vode u sistemu, tako da uslove možemo menjati od stacionarnih do kontinualnog protoka [319].



Slika 2.6. Izgled aparature za praćenje biodegradacije u VOV-u

Da bi se pratila biodegradacija kopolimera, aparaturu sa Slike 2.6. je bilo neophodno prethodno pripremiti. Pet litara VOV-a je dodato u sud A, a aeracioni sud C, a zatim i sud za smeštanje uzoraka D su napunjeni vodom iz suda A pomoću pumpe B. Kada je sud D napunjen uključena je aeraciona pumpa G i pumpa za recirkulaciju E. Aeracija je trajala 48 h, tj. do privikavanja mikroorganizama na postojeće uslove. U ovih 48 h pumpa B je bila podešena na minimum protoka, pa su se uslovi mogli smatrati stacionarnim. Po završetku procesa aeracije svi uzorci su pre potapanja stavljeni u vodopropustne mrežice, kako bi bio sprečen gubitak uzoraka tokom biodegradacije, a zatim su svi zajedno stavljeni u jednu veću vodopropustnu mrežicu i potopljeni na sredinu kolone D. Tokom procesa biodegradacije kopolimera protok je održavan konstantnim i iznosio je 2 L/dan. Pošto sistem više nije stacionaran, neophodno je bilo prazniti posudu F, prebacivanjem njenog sadržaja nazad u sud A. Praćenje procesa biodegradacije je obavljeno vađenjem uzoraka na svakih 9 dana kod PS-g-SK polimera i na svakih 7 dana kod PMKK-g-SK polimera. Nakon uklanjanja, uzorci su prani destilovanom vodom i sušeni u sušnici na 50 °C, do konstantne mase. Procenat biodegradacije uzoraka je računat po sledećoj formuli:

$$\text{Biodegradacija u VOV (\%)} = \frac{m_0 - m_x}{m_0} * 100 \quad (4)$$

gde je m_0 masa uzorka na početku eksperimenta biodegradacije, a m_x masa uzorka nakon uklanjanja iz otpadne vode posle određenog vremena.

Tokom eksperimenta praćen je i broj mikroorganizama prisustnih u sistemu *Koch*-ovom metodom. Ovom metodom određivan je broj živih ćelija posrednim putem, najčešće posle kultivisanja. Nakon inkubiranja na čvrstoj podlozi (agar) u Petrijevom sudu brojane su izrasle kolonije, sa pretpostavkom da je iz svake ćelije nastala po jedna kolonija. Broj mikroorganizama izražavan je kao $\log(\text{CFU/mL})$, što predstavlja broj formiranih kolonija mikroorganizama (colony forming unit) po mL uzorka rečne vode. Prednost ove metode je što daje realan broj ćelija, ali je njeno izvođenje sporo (najmanje 24 h).

2.3 Karakterizacija kalemljenih kopolimera

Sintetisani kalemljeni kopolimeri na bazi PS i SK i PMKK i SK karakterisani su primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

2.3.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

U ovom radu urađena je FTIR analiza sintetisanih kalemljenih kopolimera nakon sinteze i nakon biodegradacije u zemljištu i VOV-u. Sprašeni uzorci su pomešani sa kalijum-bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a zatim komprimovani da bi se dobile KBr pločice, potrebne za snimanje spektara na Bomem MB 100 FTIR spektrofotometru (Slika 2.7.). Snimanje FTIR spektara je rađeno na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Obrada i analiza spektara izvedena je u softverskim paketima WinBomem i Origin Microcal 8.0.



Slika 2.7. FTIR spektrofotometar, Bomem MB 100

2.3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) analizirana je morfologija kalemljenih kopolimera nakon sinteze i nakon njihove biodegradacije u zemljištu i VOV-u. Snimanje mikrografa izvedeno je u Laboratorijima za skenirajuću elektronsku mikroskopiju Tehnološko-metalurškog i Rudarsko-geološkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Pre snimanja uzorci su napareni bakrom i metalizirani sa zlato-paladijumom na raspršivačima tipa POLARON SC 502 i LEICA SCD005. Uzorci su snimani na mikroskopima marke JEOL, oznaka JSM-5800 i JSM-6610LV, sa filamentom koji je radio na 20 keV (Slika 2.8.).



Slika 2.8. Aparat za skenirajuću elektronsku mikroskopiju, JEOL JSM-5800

3 REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom radu su sintetisane dve vrste kalemljenih kopolimera na bazi prirodnog polisaharida, SK, uz variranje eksperimentalnih uslova, kao što su koncentracija monomera, temperatura, reakciono vreme, količina inicijatora i aktivatora polimerizacije, pH, itd.

3.1 Kalemljeni kopolimeri na bazi skroba i polistirena

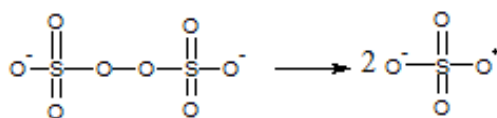
Kalemljeni kopolimeri SK i PS sintetisani su emulzionom polimerizacijom u prisustvu KPS, kao inicijatora, i različitih amina, kao aktivatora reakcije polimerizacije. Dobijeni kopolimeri karakterisani su FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom.

3.1.1 Mehanizam nastajanja PS-g-SK kopolimera

U ovom delu biće prikazan mehanizam nastajanja kalemljenih PS-g-SK kopolimera. Posebna pažnja biće poklonjena reakciji inicijacije, tj. razlikama u reakciji inicijacije kada se u sistemu nalazi samo inicijator i kada se pored inicijatora nalazi i aminski aktivator, obzirom na značaj ove razlike u tumačenju dobijenih rezultata.

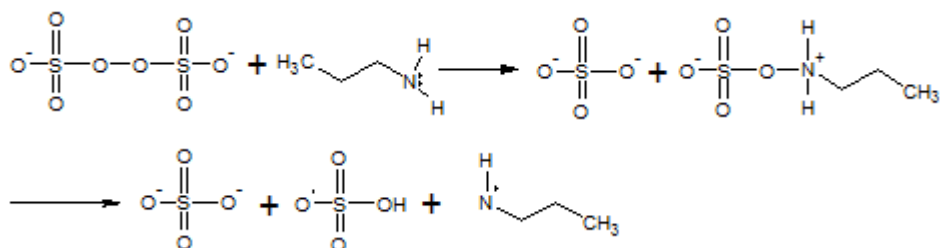
3.1.1.1 Reakcija inicijacije

Kada se u reakciji polimerizacije koristi samo inicijator, u ovom slučaju KPS, bez upotrebe aktivatora, reakcija dobijanja slobodnih radikala teče po Shemi 3.1., tj. kao rezultat raspada se dobijaju dva radikal anjona. Pošto je KPS termalni inicijator, povećanje temperature utiče na skraćivanje vremena koje je potrebno za raspad ovog inicijatora.



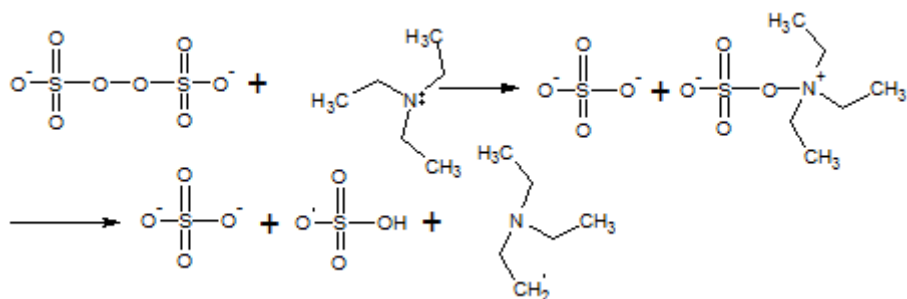
Shema 3.1. Raspad KPS-a na slobodne radikale

Kada se pored KPS-a koristi i aminoaktivator, proizvodi dobijeni u reakciji inicijacije isključivo zavise od korišćenog amina [253, 271]. Ukoliko se koriste primarni ili sekundarni amini, radikal se nalazi na azotovom atomu amina, što je prikazano na Shemi 3.2.:



Shema 3.2. Reakcija inicijacije između KPS-a i primarnog amina (propilamina)

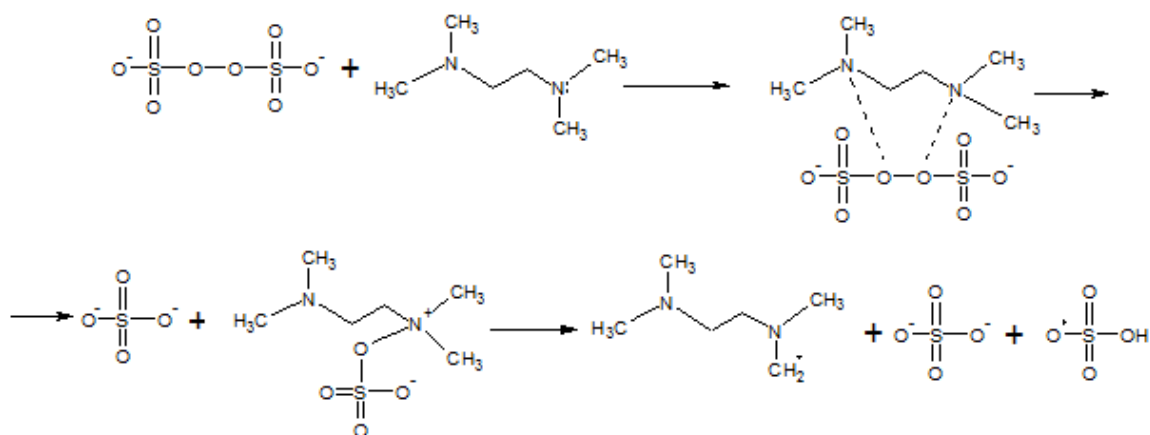
Ukoliko se koriste tercijarni amini, radikalni centar će se nalaziti na ugljenikovom atomuaminske komponente. Mehanizam ove reakcije prikazan je na Shemi 3.3..



Shema 3.3. Reakcija inicijacije između KPS-a i tercijarnog amina (trietilamina)

Pored slobodnog radikala na C-atomuaminske komponente, u sistemu je prisutan i $^{\bullet}\text{OSO}_3\text{H}$ radikal. Aminska komponenta je korišćena da bi se snizila E_a potrebna za raspad KPS-a, a dobijeni radikali su dosta reaktivniji od radikala dobijenih termalnim raspadom čistog KPS-a.

Pored gore navedenih amina u reakcijama inicijacije se mogu koristiti i diamini [271]. Atom na kome će se radikalni centar nalaziti zavisi od strukture amina na isti način kao i kod primarnih, sekundarnih ili tercijarnih amina. Reakcija tercijarnog diamina TMEDA i KPS-a prikazana je na Shemi 3.4..

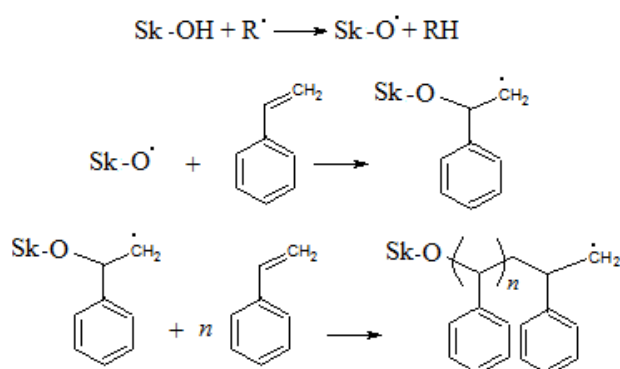


Shema 3.4. Reakcija inicijacije između KPS-a i tercijarnog diamina

Kao što se sa sheme može videti u prvoj fazi reakcije dolazi do stvaranja kompleksa između aminske i persulfatne komponente inicijacionog para. U sledećoj fazi dolazi do degradacije kompleksa pri čemu se dobijaju isti proizvodi kao i u Shemi 3.3..

3.1.1.2 Reakcija propagacije

Radikali koji su dobijeni u reakciji inicijacije, interaguju sa molekulima SK, uz stvaranje makroradikala SK. Ukoliko je u reakcionom sistemu prisutan neki vinilni monomer, u ovom slučaju monomer stirena, dolazi do napada skrobnog makroradikala na dvostruku vezu monomera stirena, što rezultuje stvaranje kovalentne veze između monomera i SK. Prilikom ove reakcije dolazi i do stvaranja slobodnog radikala na molekulu monomera. Slobodni radikal na monomeru, zatim, napada nove molekule monomera, što vodi produžavanju lanca PS vezanog za SK [155, 171]. Reakcija propagacije se može prikazati Shemom 3.5.,

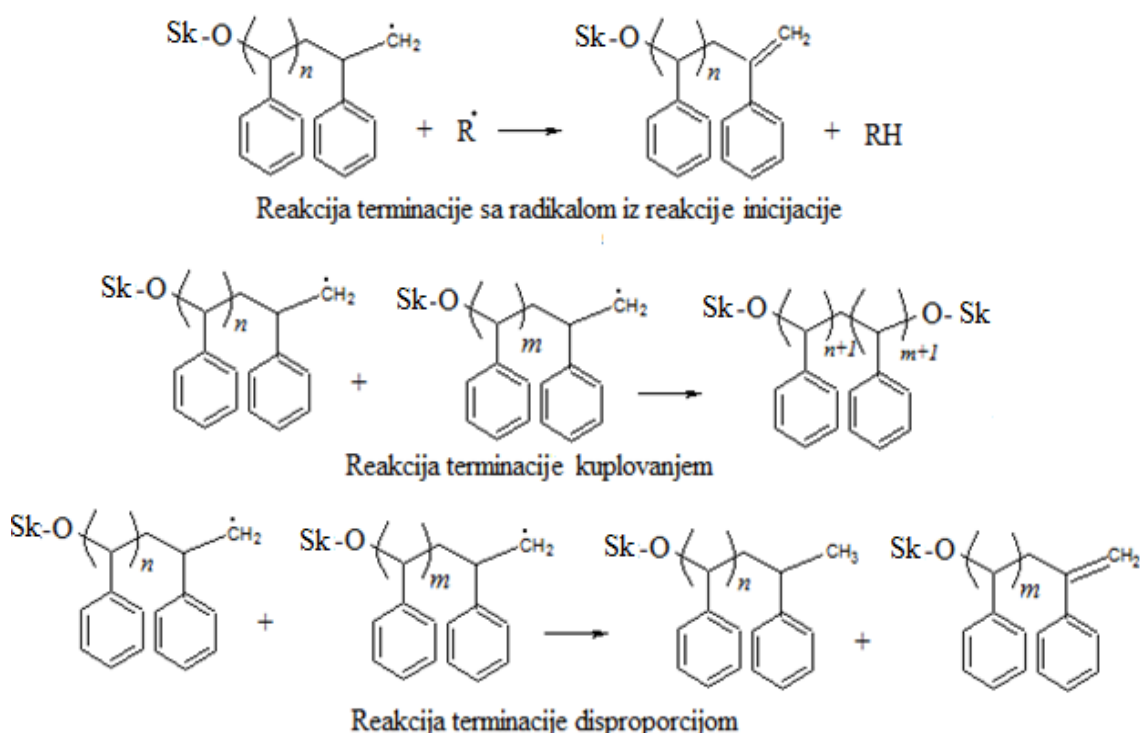


Shema 3.5. Reakcija propagacije pri sintezi PS-g-SK kopolimera

gde SK predstavlja skrob, a R^* bilo koji radikal dobijen u reakciji inicijacije.

3.1.1.3 Reakcija terminacije

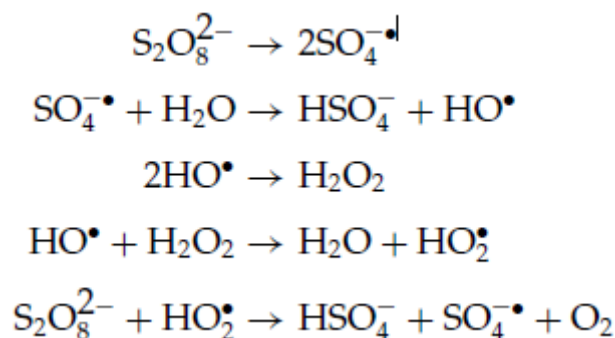
U reakciji terminacije dolazi do završetka rasta lanca PS koji je nakalempljen na SK. Ova reakcija se može prekinuti reakcijom rastućeg lanca sa inicijatorom (radikalom koji nastaje u reakciji inicijacije), reakcijom kuplovanja ili disproporcije [169, 170, 171]. Reakcije terminacije su prikazane na Shemi 3.6..



Shema 3.6. Reakcije terminacije koje se dešavaju prilikom sinteze PS-g-SK kopolimera

3.1.1.4 Sporedne reakcije

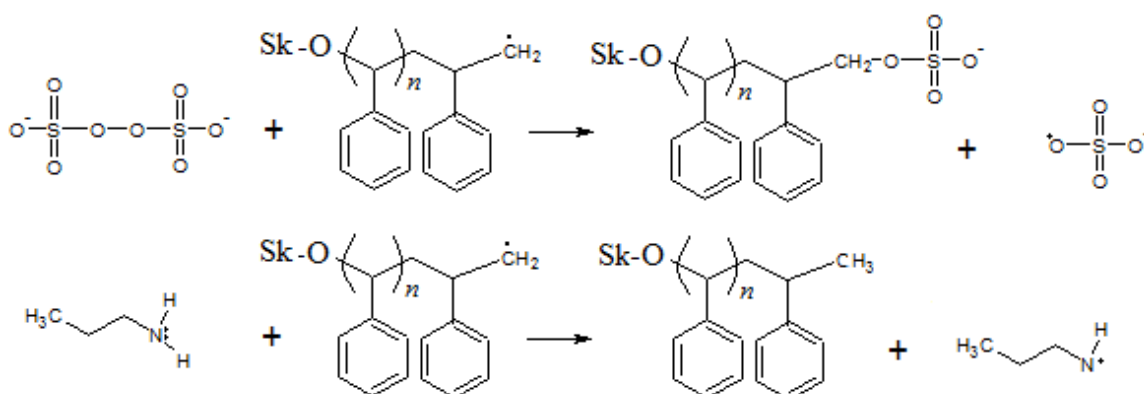
Pored reakcija navedenih u Shemama od 3.1. do 3.6. u reakcionom sistemu dešavaju se i sporedne reakcije koje ne vode dobijanju PS-g-SK kopolimera. Ove reakcije mogu uticati i da do reakcije kalemljenja uopšte ne dođe ili da se dobiju slabiji prinosi kalemljnih kopolimera. Jedan od sporednih reakcionih puteva je sistem reakcija persulfatnih radikala sa vodom, koja je prisutna u sistemu [168]. Reakcije koje se dešavaju ovom prilikom prikazane su na Shemi 3.7..



Shema 3.7. Reakcija KPS-a sa vodom

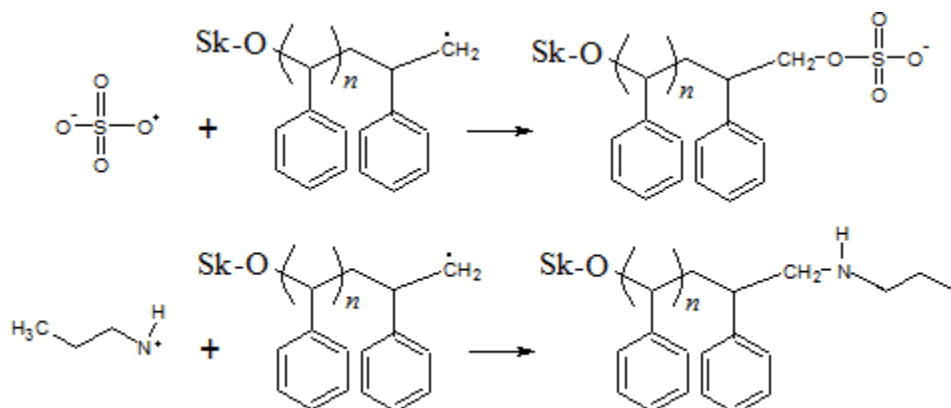
Kao što je na Shemi 3.7. prikazano, persulfatni radikal, nastao raspadom KPS-a, reaguje sa vodom pri čemu nastaju hidroksil radikali, koji mogu međusobno reagovati i stvarati vodonik-peroksid. Reakcijom vodonik-peroksida i hidroksil radikala dobija se peroksil radikal, koji u reakciji sa KPS-om daje sulfatni radikal anjon. Poslednja reakcija na Shemi 3.7. je veoma značajna, jer se od jednog molekula KPS-a dobija samo jedan radikal (radikal anjon) umesto dva i jedan molekul kiseonika koji veoma lako reaguje sa radikalima i time dovodi do smanjenja broja radikala koji započinju reakciju propagacije.

Pored reakcije sa vodom inicijator može reagovati i sa makroradikalima koji nastaju u reakciji makroradikala SK i monomera. Prilikom ove reakcije dolazi do prenosa lančane aktivnosti na molekul inicijatora, a na isti način može reagovati i aminoaktivator [168]. Reakcije inicijatora i amina sa makroradikalom prikazane su na Shemi 3.8..



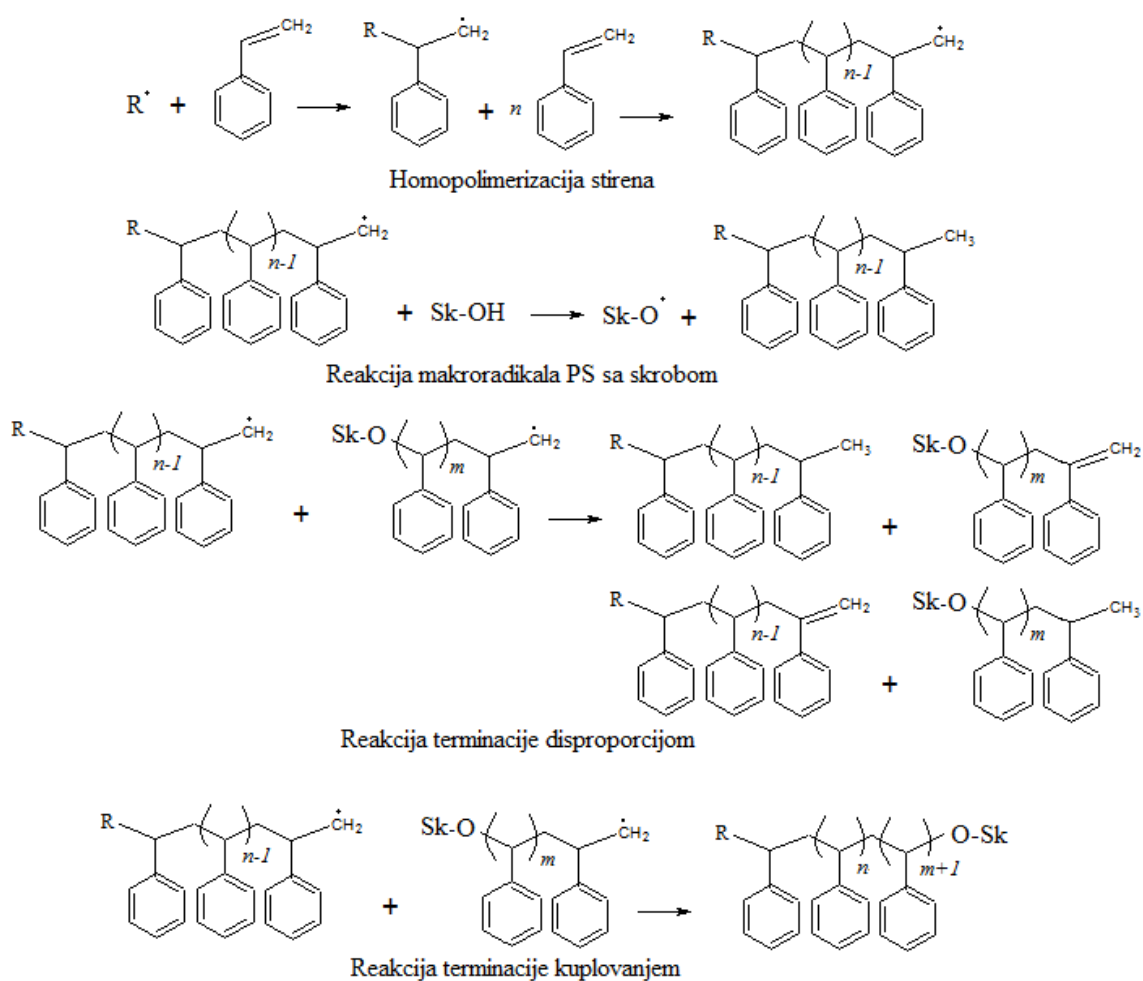
Shema 3.8. Reakcija inicijatora i amina sa SK-PS makroradikalom

Radikali koji su nastali u reakcijama prikazanim na prethodnoj shemi mogu, takođe, reagovati sa makroradikalom SK-PS. Na ovaj način dolazi do prekida reakcije kalemljenja i do trošenja primarnih radikala. Ove reakcije su prikazane na Shemi 3.9..



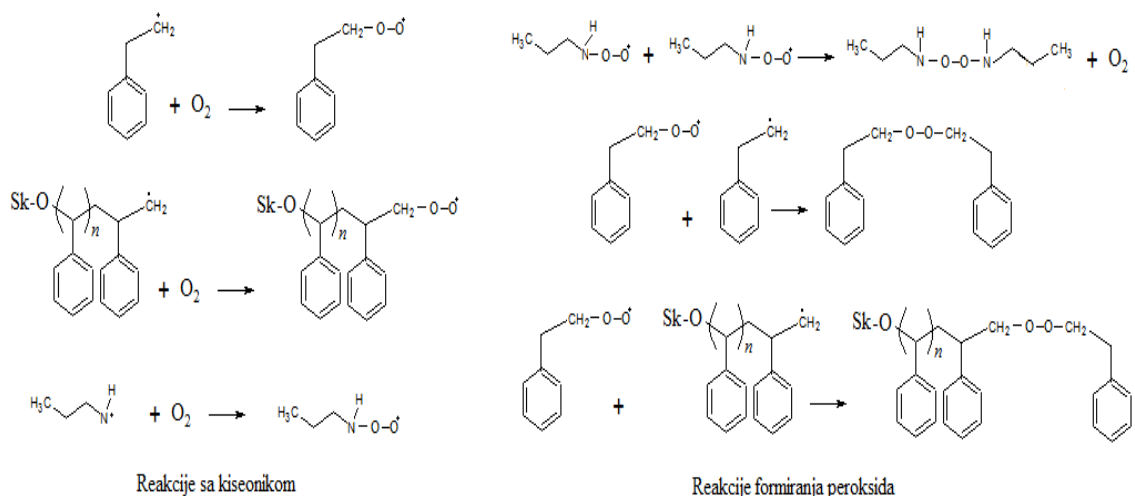
Shema 3.9. Reakcija primarnih radikala sa SK-PS makroradikalom

Jako značajna sporedna reakcija je i reakcija homopolimerizacije monomera (Shema 3.10.) koja se dešava paralelno sa reakcijom nastanka makroradikala SK i reakcijom propagacije (Shema 3.5.). Ova reakcija veoma utiče na ukupan prinos PS u reakciji i dovodi do smanjenja količine monomera u sistemu, a samim tim utiče i na smanjenje procenta kalemljenja, tj. efikasnosti kalemljenja. Na ovoj shemi sa R^* je označen neki od radikala koji nastaju u reakciji inicijacije. Rastući makroradikal PS dalje može reagovati sa molekulom SK dajući novi makroradikal SK ili se može terminirati na makroradikal SK i stirena, što povećava G vrednost (Shema 3.10.).



Shema 3.10. Dobijanje homopolimera stirena i njegove reakcije sa SK-PS makroradikalom

Pošto se reakcija kalemljenja odigravala pri atmosferskim uslovima, u prisustvu kiseonika se dešavaju veoma bitne sporedne reakcije, pogotovo imajući u vidu da je kiseonik poznat kao inhibitor slobodno radikalskih polimerizacija [253]. U reakcijama sa kiseonikom mogu učestvovati monomer, makroradikal i aminoaktivator pri čemu se dobijaju peroksil radikali. Peroksil radikali su nereaktivni prema C=C vezama (ne dovode do homopolimerizacije monomera), ali mogu da se kombinuju dajući perokside, pri čemu se oslobađa novi molekul kiseonika. Poslednje dve reakcije formiranja peroksida predstavljaju reakcije inhibicije i terminacije. Peroksil radikali mogu reagovati sa inicijatorom (Shema 3.7.) dovodeći do stvaranja novog molekula kiseonika [253]. Sporedne reakcije sa kiseonikom i reakcije formiranja peroksida prikazane su na Shemi 3.11..



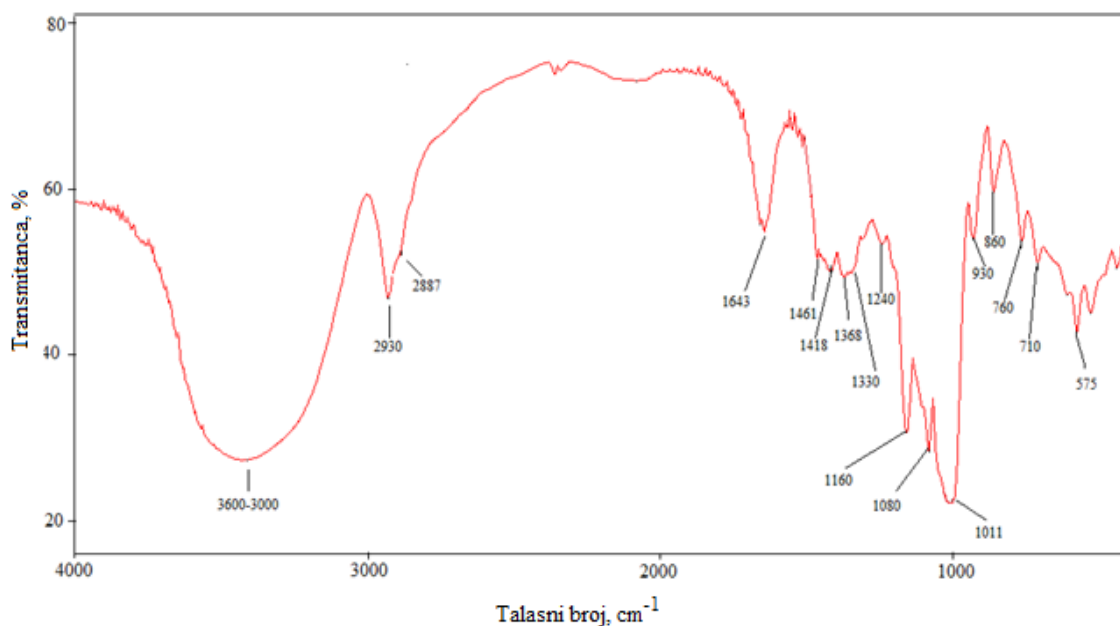
Shema 3.11. Sporedne reakcije sa kiseonikom i reakcije formiranja peroksida

3.1.2 Karakterizacija PS-g-SK kopolimera

Dobijeni PS-g-SK kopolimeri su karakterisani dvema metodama: FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom. Karakterizacija kopolimera je urađena sa ciljem da se potvrdi uspešnost reakcije kalemljenja između PS i SK, kao i da se ispita morfologija površine uzoraka.

3.1.2.1 FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopijom su prvo snimljeni spektri čistog kukuruznog SK i sintetisanog PS, kao referentni, a zatim i spektri kalemljenih kopolimera. Na Slici 3.1. prikazan je FTIR spektar čistog SK koji je korišćen i prilikom sinteza kopolimera.

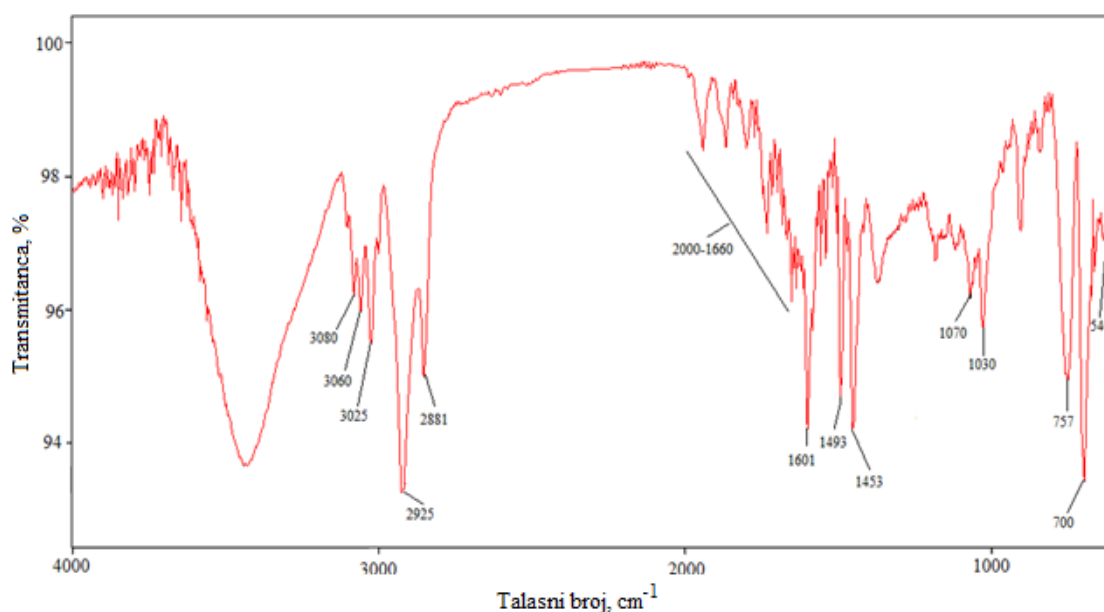


Slika 3.1. FTIR spektar čistog SK (gustina)

Na FTIR spektru SK zapažaju se određeni karakteristični pikovi [320, 321]. Široka jaka traka, koja se javlja na talasnom broju od 3600 do 3000 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija hidroksilne grupe. Jaka traka sa 2 pika na 2930 i ~ 2890 cm^{-1} potiče od CH i CH_2 istežućih vibracija. Traka srednjeg inteziteta koja potiče od vode, tj. od prvog overtona OH grupe, nalazi se na 1643 cm^{-1} . Na 1461 cm^{-1} nalazi se jaka traka koja potiče CH_2 savijajućih vibracija u ravni. Postoji dvojako objašnjenje za traku koja se nalazi na talasnom broju od ~ 1420 cm^{-1} . Po jednom stanovištu ova traka potiče od CH_2 savijajućih vibracija, a po drugom od C-O-O istežućih vibracija. C-H savijajuće vibracije u ravni dovode do pojave pika jakog inteziteta na ~ 1370 cm^{-1} . Postoje dve vrste vibracija odgovornih za pojavu pika na 1330 cm^{-1} : COH savijajuće vibracije i CH_2 uvijajuće vibracije. Slaba traka na 1240 cm^{-1} potiče od CH_2OH vibracija, a slaba traka na 1200 cm^{-1} od COH deformacionih vibracija. Široka traka na 1160 do 1010 cm^{-1} sastoji se iz tri jaka pika. Pikovi na 1160 i 1080 cm^{-1} potiču od asimetričnih istežućih C-O-C vibracija, dok pik na 1010 cm^{-1} predstavlja COH asimetrične istežuće vibracije u ravni prstena. Vibracije unutar prstena utiču na pojavu dva pika srednjeg inteziteta na 930 i 860 cm^{-1} . Prvi od njih javlja se usled vibracija u $\alpha(1\rightarrow4)$ glikozidnim vezama, dok je za nastjanje drugog pika odgovorna C(1)-H(α) savijajuća vibracija. Pik srednje jačine na 760 cm^{-1} javlja se kao posledica CH_2 klackajućih i C-C istežućih vibracija. Tri pika

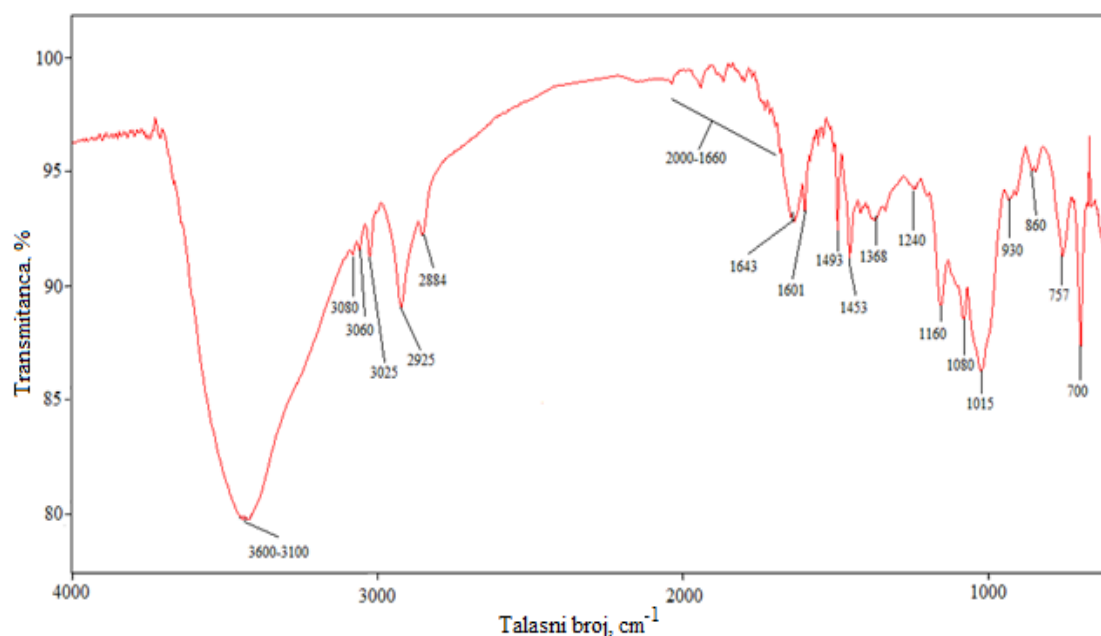
slabog do srednjeg inteziteta na talasnim brojevima od 710 do 575 cm^{-1} potiču od vodonično vezanih hidroksilnih grupa.

Na Slici 3.2. prikazan je FTIR spektar čistog PS, dobijenog nakon hidrolize kopolimera. Tri pika koja se javljaju u oblasti između 3080 i 3020 cm^{-1} potiču od C-H istežućih vibracija u aromatičnom prstenu. Na slici se jasno vidi da je pik na 3020 cm^{-1} najjačeg inteziteta, dok su preostala dva pika slabije izražena. Za pojavu dva jaka pika na $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ zaslužne su C-H i CH_2 vibracije (vibracije grupa koje se nalaze van benzenovog prstena). Nekoliko pikova slabog inteziteta može se videti na talasnim brojevima od 2000 do 1660 cm^{-1} . Ovi pikovi su karakteristični pikovi za monosupstituisane derivate benzena. Pikovi koji se javljaju na 1600 i 1493 cm^{-1} su posledica vibracija unutar prstena. Jaka traka koja se nalazi neposredno uz pik na 1493 cm^{-1} ima talasni broj od 1453 cm^{-1} i nastaje kao posledica deformacionih $\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C}$ vibracija aromatičnog prstena. Pik slabog inteziteta, koji se zapaža na 1070 cm^{-1} potiče od savijajućih C-H vibracija u ravni. Tri pika različitih inteziteta nalaze sa na talasnim brojevima 757, 700 i 540 cm^{-1} . Prvi navedeni pik je srednjeg inteziteta, drugi veoma jakog, a treći umereno srednjeg inteziteta. Ova tri navedena pika potiču od C-H deformacionih vibracija izvan ravni prstena i karakteristična su za monosupstituisane derivate benzena [322].



Slika 3.2. FTIR spektar PS

Analiza FTIR spektra PS-g-SK kopolimera (Slika 3.3.) ukazuje da su na njemu prisutni svi pikovi karakteristični za SK i PS. Na spektru kopolimera javljaju se sledeći karakteristični pikovi koji potiču od SK: široka traka na $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ (istežuće vibracije OH grupe), dva pika na 2925 i 2884 cm^{-1} koja potiču od CH i CH_2 vibracija, pik na 1643 cm^{-1} (prvi overtone OH grupe); pik na 1368 cm^{-1} (potiče od C-H savijajuće vibracije u ravni), pik na 1240 cm^{-1} (potiče od CH_2OH vibracija), tri pika na talasnim brojevima između 1160 i 1010 cm^{-1} (asimetrične istežuće COH i COC vibracije) i dva slaba pika na 930 i 860 cm^{-1} (vibracija glikozidne veze i C(1)-H(α) vibracija). Sledeći karakteristični pikovi potiču od PS: tri pika na talasnim brojevima između 3080 i 3020 cm^{-1} (C-H vibracije u aromatičnom prstenu), pikovi između 2000 i 1660 cm^{-1} (potiču od monosupstitucije benzena) dva pika na 1600 i 1493 cm^{-1} (vibracija unutar benzenovog prstena), 1453 cm^{-1} (deformacione vibracije aromatičnog prstena + CH_2 vibracije) i dva pika na 757 i 700 cm^{-1} (C-H deformacione vibracije kod monosupstituisanih benzena).



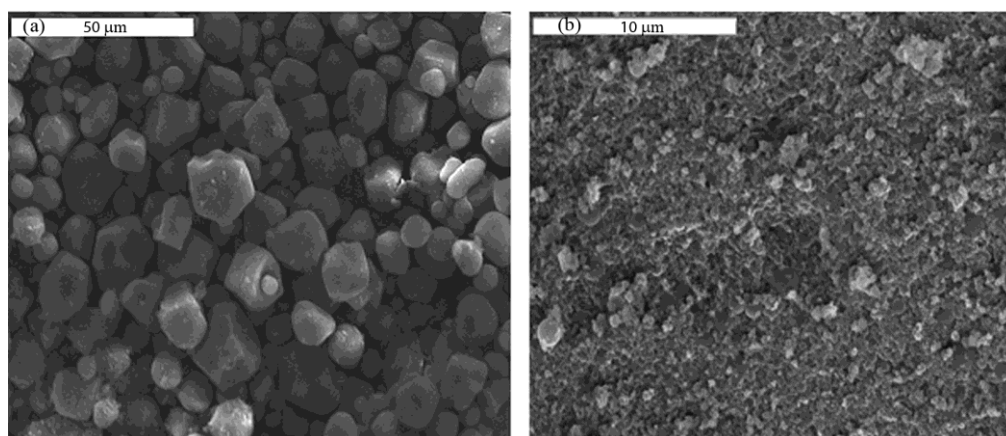
Slika 3.3. FTIR spektar PS-g-SK kopolimera stepena kalemljenja od 32,55 %

Spektri PS-g-SK kopolimera koji se sreću u literaturi u potpunosti sadrže iste karakteristične pikove SK i PS kao i spektar kopolimera koji je dobijen u ovoj disertaciji i prikazan na Slici 3.3. [153, 156, 168].

3.1.2.2 SEM mikroskopija

SEM mikroskopija je druga metoda koja je korišćena za karakterizaciju PS-g-SK kopolimera. Ova metoda je korišćena za ispitivanje morfologije površine uzoraka. Pored uzoraka kopolimera, urađeni su i SEM mikrografi čistog SK i PS, kao referentnih uzoraka.

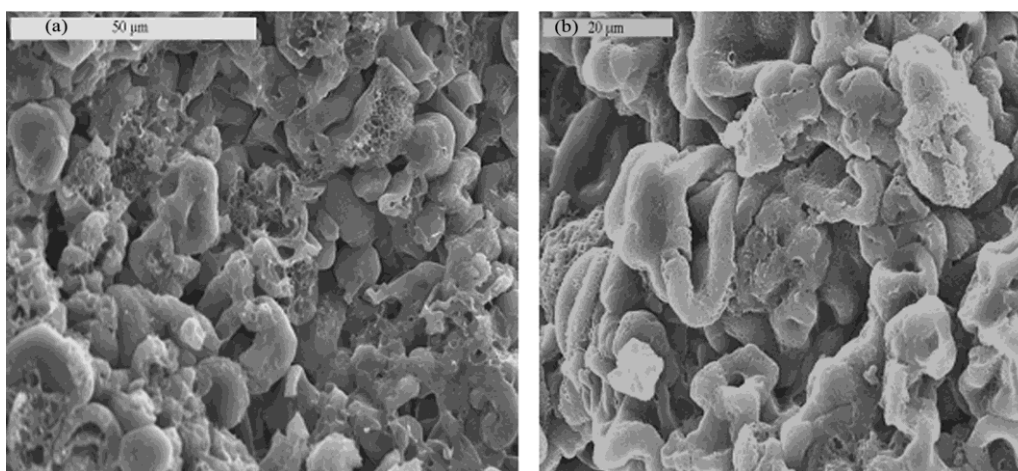
Na Slici 3.4. prikazani su SEM mikrografi SK (a) i PS (b). Na osnovu mikrografa SK primećeno je da su skoro sve granule sfernog oblika. Veličina ovih granula varirirala je u opsegu od 5 do 20 μm . Takođe, zapaženo je da je broj malih granula ($< 10\mu\text{m}$) mnogo veći od broja velikih granula (15-20 μm). Iako je brojna zastupljenost malih granula negde između 80 i 90 %, one doprinose ukupnoj masi SK samo sa 10 do 15 masenih %, dok velike granule koje su prisutne u brojnoj zastupljenosti od 10 do 20 % doprinose ukupnoj masi SK sa 85 do 90 %. Sa mikrografa se još može videti da su granule SK jako zbijene, što utiče na smanjenje njihove operativne poroznosti. Na Slici 3.4.b) prikazan je SEM mikrograf PS (PS dobijenog hidrolizom PS-g-SK kopolimera). Sa ovog mikrografa vidi se da su sve čestice PS sfernog oblika. Veličina ovih čestica je mnogo manja od veličine granula SK i kreće se u opsegu od 200 do 500 nm. Takođe, na mikrografu se može zapaziti da su čestice PS grupisane i da prave konglomerate.



Slika 3.4. SEM mikrografi a) SK i b) PS

Na Slici 3.5. prikazani su SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera sa različitim stepenom kalemljenja, sintetisani na temperaturi od 75 $^{\circ}\text{C}$. Na mikrografu 3.5.a) prikazan je kopolimer sa manjim stepenom kalemljenja (16,24 %), a na ovom

mikrografu se jasno mogu videti obe komponente kopolimera, od kojih je PS je raspoređen (vezan) po površini granula SK i ima mrežastu strukturu. PS mreža ne prekriva celokupnu površinu SK, pa su granule SK lako vidljive. Takođe, primećeno je da dolazi do promene u obliku granula SK nakon reakcije kalemljenja, tokom koje im se oblik menjao iz sfernog u oblik sličan uvrnutom slovu U, što je posledica zagrevanja tokom same reakcije. Ukoliko se granule SK zagrevaju u prisustvu vode, dolazi do promene njihove veličine i oblika, one bubre i dobijaju oblik istanjenog diska, što je rezultat bubrenja u ravni glavne ose. Sa nastavkom zagrevanja, granule menjaju svoj oblik i dobijaju naboran (skupljen) oblik, koji podseća na iskrivljeno slovo U, što je posledica bubrenja u pravcu normalnom na glavnu osu [323]. Na Slici 3.5.b) prikazan je mikrograf kopolimera sa većim procentom kalemljenja (25,27 %). Na ovom mikrografu PS mreža pokriva mnogo veću površinu granula SK. Na nekim mestima granule SK se ne mogu videti, jer su u potpunosti prekrivene PS mrežom. Ovakve granule SK postaju u potpunosti zaštićene od napada mikroorganizama, što će, kao što će se kasnije videti, znatno uticati i na procenat biodegradacije.



Slika 3.5. SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera različitih stepena kalemljenja a) $G = 16,24 \%$ i b) $G = 25,27 \%$

SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera prikazani na Slici 3.5. u potpunosti odgovaraju mikrografima ovih kopolimera pronađenim u literaturi, što, imajući u vidu rezultate FTIR spektroskopije i načine prečišćavanja dobijenih kopolimera, govori o uspešnoj sintezi PS-g-SK kopolimera [153, 155, 156, 161].

3.1.3 Uticaj reakcionih parametara na sintezu PS-g-SK kalemljenih kopolimera

Dosadašnja iskustva u dobijanju novih materijala ukazuju na neophodnost utvrđivanja zavisnosti između strukture i svojstava materijala sa jedne strane i reakcionih parametara sinteze sa druge strane. Osnovni preduslov za razvoj sinteze materijala sa unapred definisanim svojstvima je poznavanje veza između reakcionih parametara sinteze, strukture i željenih svojstava materijala. Osnovni cilj ovog dela istraživanja bio je sinteza kalemljenih kopolimera sa što je moguće većim G vrednostima. U ovom cilju ispitan je uticaj različitih reakcionih parametara, kao što su koncentracija monomera, koncentracija inicijatora, količina i vrsta amina (kao potencijalnog aktivatora polimerizacije), reakciona temperatura, vreme i pH vrednost sistema.

3.1.3.1 Uticaj temperature

Prvi korak u dobijanju kalemljenih kopolimera PS i SK sa visokim stepenom kalemljenja bio je ispitivanje najpogodnije reakcione temperature. Istraživanje je sprovedeno na tri različite temperature (25, 50 i 75 °C). Ove temperature su izabrane na osnovu procesa polimerizacije čistog monomera stirena, koji u opsegu ovih temperatura lako polimerizuje. Pored stepena kalemljenja (G) u ovom ispitivanju praćen je prinos (Y) i efikasnost kalemljenja (GE). Eksperiment je prvo sproveden na sistemu u kome nisu korišćeni amini kao potencijalni aktivatori reakcije polimerizacije. Reaktanti su korišćeni u sledećim količinama: 10 g SK, 11 mL (10 g) stirena i 80 mL destilovane vode (koncentracija monomera 0,96 mol/dm³), 0,23 g (8·10⁻⁴ mol) emulgatora SDS i 0,0015 mol inicijatora rastvorenog u 20 mL destilovane vode. Pored ovih, uporedo su urađene i sinteze u kojima su korišćeni amini kao aktivatori polimerizacije i to *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA) i *N,N*-dietiletanolamin (DEEA), a aktivatori su dodavani odmah nakon dodatka inicijatora u količini od 0,002 mol. Sinteze sa aktivatorima su izvedene na sve tri temperature (25, 50 i 75 °C), u cilju poređenja uticaja amina na Y, G i GE vrednosti. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u Tabeli 3.1..

Prinos i efikasnost kalemljenja u reakcijama su računati po sledećim formulama:

$$Y (\%) = \frac{m(\text{PS koji je polimerizovao})}{m(\text{monomera stirena})} * 100 \quad (5)$$

$$GE (\%) = \frac{m (\text{kalemljenog PS})}{m (\text{PS koji je polimerizovao})} * 100 \quad (6)$$

Tabela 3.1. Uticaj temperature i prisustva amina na Y, G i GE kod PS-g-SK kopolimera

Temperatura (⁰ C)	Aminoaktivator	Y (%)	G (%)	GE (%)
25	/	19,84	0	0
50	/	45,61	2,39	2,11
75	/	18,52	16,24	100
25	DMEA	46,17	0,94	1,05
50	DMEA	78,70	1,00	0,31
75	DMEA	36,03	25,90	47,86
25	DEEA	45,52	0,80	0,37
50	DEEA	87,35	1,00	0,10
75	DEEA	13,78	12,93	100

Masa PS koji je polimerizovao dobijena je sabiranjem masa PS koji je izdvojen u procesu prečišćavanja, nakon ekstrakcija u hloroformu, i mase PS nakon hidrolize (PS koji je nakalemljen na SK).

Na osnovu rezultata iz Tabele 3.1. može se reći da je sa povećanjem temperature rastla i G vrednost. G su imali jako slične vrednosti na temperaturama od 25 i 50 ⁰C i te vrednosti su bile veoma bliske nuli. GE na ovim temperaturama, takođe, je imala vrednosti bliske nuli, pa se na osnovu toga, može reći da je jako mali deo stirena što u formi monomera, što u formi homopolimera nakalemljen na SK. Na temperaturama višim od 50 ⁰C, viđen je veliki skok u vrednostima za GE, koji je u nekim slučajevima i

100 % i u tim slučajevima je sav stiren iz sistema bio vezan za SK (monomer + homopolimer), što se vidi nakon ekstrakcija u hloroformu, gde posle dodatka metanola nije dolazilo do taloženja PS, pa je sav PS izdvojen tek nakon hidrolize. Y ne prati zavisnost pokazanu kod G i GE vrednosti gde su sa povećanjem temperature, rasli i navedeni parametri. Na osnovu Tabele 3.1. vidi se da su najveće Y vrednosti ostvarene na temperaturi od 50 °C. Razlog za ovu anomaliju leži u tome što je reakciono vreme na temperaturi od 75 °C bilo veoma kratko (oko 15 min), zbog geliranja SK, pa monomer stirena nije uspeo da se adira na SK u potpunosti. Geliranje predstavlja proces koji raskida intermolekulske veze SK u prisustvu vode u višku, pri povišenoj temperaturi. Kada se SK zagreva u vodi on absorbuje vodu i počinje da bubri. Absorpcija vode od strane amorfni regiona vodi do destabilizacije kristalne strukture unutar granule SK. Tokom kontinualnog zagrevanja granula teži da nabubri u što većem stepenu, što dovodi do povećanja pokretljivosti molekula i na kraju do potpunog razdvajanja amiloze i amilopektina. Temperatura geliranja zavisi od biljnog porekla SK, od odnosa amiloze i amilopektina, kao i od umreženosti amilopektina i kod prirodnih SK se kreće od 55 do 85 °C, dok za kukurni skrob iznosi od 72 do 78 °C [324, 325]. Na temperaturi od 25 °C, problem nije bio u reakcionom vremenu, koje je iznosilo 2,5 h, već u brzini reakcije monomera stirena sa makroradikalom SK i brzini homopolimerizacije stirena, koje su bila veoma male. U sintezama koje su se odvijale na temperaturi od 50 °C, oba razloga koja doprinose niskim Y vrednostima su izbegnuta; na ovoj temperaturi nije postojao problem sa geliranjem SK, tako da je reakciono vreme bilo duže (kao i u reakciji na 25 °C, 2,5 h), a reakcije homopolimerizacije stirena i kalemljenja monomera stirena na SK makroradikal su bile znatno brže nego na 25 °C, što je sve vodilo značajnom povećanju Y vrednosti.

Kaewtatip i *Tanrattanakul* su ispitivali uticaj temperature u opsegu od 30 do 60 °C na Y i G za suspenzionu reakciju kalemljenja PS na SK, a vrednosti ovih parametara su bile najveće na temperaturi od 50 °C i iznosile su 8,80 % i za G i za Y, pri masenom odnosu monomer:skrob=1:1, što je niže od vrednosti prikazanih u Tabeli 3.1. [153]. Na temperaturi od 60 °C dolazilo je do pada vrednosti Y i G, što je objašnjeno terminacijom rastućih lanaca. Akrioloilovanje SK dovodi do stvaranja akrioloilovanog SK koji sadrži dvostruke veze koje mogu učestvovati u reakcijama kalemljenja sa stirenom [164]. Reakcija kalemljenja je ispitivana na temperaturama od 60, 80 i 100 °C, pri čemu

su najveći stepen kalemljenja (48 %) ostvareni na 80 °C. Ovako visok G je postignut velikim viškom stirena u odnosu na SK (22 puta) i uvođenjem dvostrukih veza u SK, a geliranje SK je izbegnuto njegovom modifikacijom. U ostalim radovima temperature na kojima su izvođene reakcije kalemljenja su se kretale u opsegu od 50 do 65 °C, pri čemu je izbegnuta mogućnost geliranja SK [155, 161]. U ovim reakcijama maksimalne dobijene G vrednosti su iznosile 17 %, pri reakcionom vremenu od 8 h [155], što je veoma slična vrednost stepenu kalemljenja ostvarenom u našoj reakciji bez korišćenja aminoaktivatora (16,24 %), pri reakcionom vremenu od 15 min, koje je mnogo kraće od reakcionog vremena iz literature.

Prisustvo amina pokazalo je dvojak uticaj ne reakciju kalemljenja PS i SK. U slučaju DMEA, ostvarene su znatno veće G i Y vrednosti na 75 °C u odnosu na sintezu u kojoj amin nije korišćen, tako da se ovaj amin pokazao kao aktivator reakcije kalemljenja. Kada se posmatra prisustvo DEEA, zapaža se pad u vrednostima za G i Y ne samo u odnosu na sintezu sa DMEA, nego i na sintezu bez amina, što samim tim vodi zaključku da se DEEA može smatrati inhibitorom reakcije kalemljenja PS na SK. Na osnovu ovih rezultata, može se zaključiti da su sterna faktori imali veliki uticaj na G i Y, jer poređenjem struktura ova dva amina, vidi se da je prisustvo dve etil umesto dve metil grupe snizilo G vrednosti 2 puta, a Y za više od 2,5 puta, što je dovelo do toga da se DEEA, za razliku od DMEA, ponašao kao inhibitor reakcije kalemljenja.

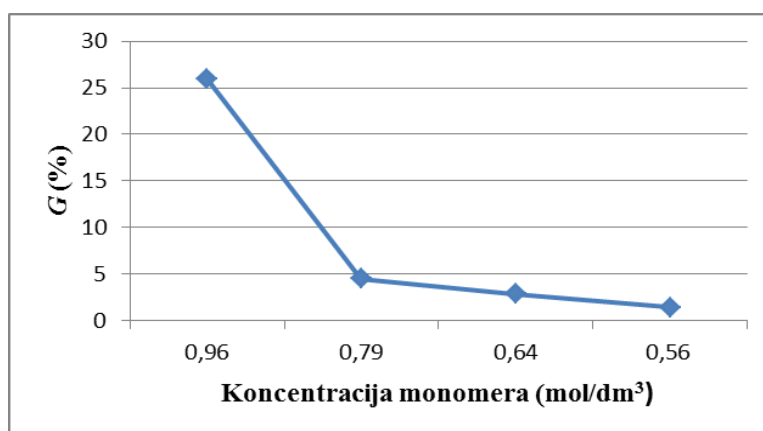
3.1.3.2 Uticaj koncentracije monomera stirena

Ispitivanje uticaja temperature na G pokazalo je da je najveća vrednost za stepen kalemljenja (25,90 %) ostvarena na temperaturi od 75 °C, uz korišćenje DMEA kao aktivatora. Ova reakcija je odabrana za dalja ispitivanja uticaja reakcionih parametara na G, u prvom koraku za praćenje uticaja koncentracije monomera. Monomer je korišćen u koncentraciji od 0,79; 0,64 i 0,56 mol/dm³, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 3.2. i na Slici 3.6. zajedno sa rezultatom sinteze u kojoj je koncentracija monomera iznosila 0,96 mol/dm³ (referentna reakcija). Ispitivane koncentracije su dobijene promenom količine vode u sistemu (od 100 do 170 ml), pri konstantnom relativnom odnosu masa SK i monomera stirena od 1 : 1. Kod koncentracija većih od

0,96 mol/dm³ dolazilo je do trenutne polimerizacije stirena odmah po dodatku inicijatora, tako da ove sinteze nisu uzimane u razmatranje.

Tabela 3.2. Uticaj koncentracije monomera na G kod PS-g-SK kopolimera

Koncentracija monomera stirena (mol/dm ³)	G (%)
0,96	25,90
0,79	4,52
0,64	2,86
0,56	1,42



Slika 3.6. Zavisnost G od koncentracije monomera kod PS-g-SK kopolimera

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3.2. i na Slici 3.6. može se zaključiti da dolazi do naglog pada u G vrednostima sa padom koncentracije monomera. Smanjenjem koncentracije monomera sa 0,96 na 0,79 mol/dm³ došlo je do pada G vrednosti sa 25,90 % na 4,52 %. Sa daljim smanjivanjem koncentracije monomera došlo je do daljeg pada G vrednosti sa 4,52 % na 2,86 % (pri koncentraciji od 0,64 mol/dm³) i na kraju na 1,42 % (pri koncentraciji od 0,56 mol/dm³). Na osnovu ovih rezultata zaključeno je da bi sa daljim smanjenjem koncentracije monomera (ispod 0,56 mol/dm³) G vrednosti pale na 0, tj. do reakcije kalemljenja ne bi ni došlo. Razlog za ovaj nagli pad u G vrednostima sa smanjenjem koncentracije možemo naći u kratkom reakcionom vremenu koje je

iznosilo 15 min. Kada je koncentracija monomera $0,96 \text{ mol/dm}^3$, već nakon 15 min od dodatka inicijatora i aktivatora dolazilo je do naglog porasta viskoziteta, što je za posledicu imalo onemogućavanje mešanja reakcione smeše. Pri ovoj koncentraciji stirena, reakcija polimerizacije monomera i reakcija kalemljenja monomera su se odigravale veoma brzo, što se vidi u visokom stepenu kalemljenja od 25,90 %. Smanjenje koncentracije monomera dovelo je do smanjenja G vrednosti, za šta je razlog bila nemogućnost polimerizacije stirena u većoj meri u tako kratkom reakcionom vremenu (15 min), a dalje i smanjena verovatnoća reakcije kalemljenja monomera na makroradikal SK usled prevelikog razblaženja. U preostale tri reakcije u kojima je koncentracija stirena manja od $0,96 \text{ mol/dm}^3$ nije dolazilo ni do kakvog povećanja viskoziteta u reakcionoj smeši, što ukazuje na to da se reakcija polimerizacije stirena nije dešavala u većoj meri, a samim tim ni reakcija kalemljenja.

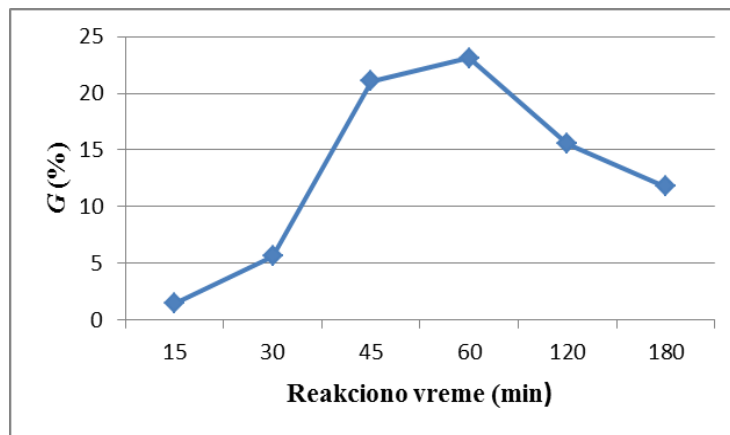
Poređenjem dobijenih rezultata (Tabela 3.2. i Slika 3.6.) sa rezultatima iz literature zapaža se isti trend, da sa smanjenjem količine monomera dolazi do pada G vrednosti [153, 164]. Ovaj pad je oštar, a vrednosti stepena kalemljenja su bliske nuli [153].

3.1.3.3 Uticaj reakcionog vremena i pH vrednosti

Na osnovu ispitivanja uticaja koncentracije monomera na stepen kalemljenja moglo se videti da u reakcijama u kojima je koncentracija monomera manja od $0,96 \text{ mol/dm}^3$ ne dolazi do značajnije reakcije monomera i homopolimera stirena sa makroradikalima skroba u većoj meri, zbog čega je ispitivan uticaj reakcionog vremena na stepen kalemljenja pri nižim koncentracijama monomera. Za ovo ispitivanje odabrana je najniža koncentracija monomera od $0,56 \text{ mol/dm}^3$, jer je jedino ova koncentracija monomera obezbeđivala duga reakciona vremena (duža od 180 minuta). Stepene kalemljenja dobijeni promenom reakcionog vremena u intervalu od 15 do 180 min prikazani su u Tabeli 3.3. i na Slici 3.7..

Tabela 3.3. Uticaj reakcionog vremena na G kod PS-g-SK kopolimera

Reakciono vreme (min)	G (%)
15	1,42
30	5,61
45	21,07
60	23,13
120	15,52
180	11,79



Slika 3.7. Zavisnost G (%) od reakcionog vremena pri koncentraciji monomera stirena od $0,56 \text{ mol/dm}^3$

Kao što se iz Tabele 3.3. i sa Slike 3.7. može videti produžavanjem reakcionog vremena od 15 do 60 min dolazilo je do porasta G vrednosti sa 1,42 % do 23,13 %. Takođe, produženjem reakcionog vremena sa 15 na 30 min, povećanje G vrednosti iznosilo je oko 4,2 %, a najveće povećanje od oko 15,5 % ostvareno je produženjem reakcionog vremena sa 30 na 45 min. Novim produžetkom reakcionog vremena za 15 min ostvarena je maksimalna G vrednost od 23,13 %. Daljim produžavanjem reakcionog vremena dolazilo je do pada G vrednosti, prvo na 15,52 % pri reakcionom vremenu od 120 min, a na kraju na 11,79 % pri reakcionom vremenu od 180 min. Pri

kratkim reakcionim vremenima (15 i 30 min), mali broj molekula monomera stirena je učestvovao u reakciji kalemljenja i homopolimerizacije, tako da je i količina kalemljenog PS bila manja od maksimalne moguće vrednosti. Sa produžavanjem reakcionog vremena broj lanaca PS koji su nakalemljeni na SK je sve veći, a G dostiže svoj maksimum od 23,13 %, pri reakcionom vremenu od 60 min. Nakon postizanja maksimalne vrednosti, stepen kalemljenja, kako se reakcija dalje odvija, opada što može biti posledica prevelikog trošenja monomera u reakcijama homopolimerizacije stirena i drugih sporednih reakcija kao što je otkidanja lanaca PS od granula SK [153].

Pri koncentracijama monomera od 0,79 i 0,64 mol/dm³ naglo povećanje viskoziteta i završetak reakcije se dešavaju pri kratkim reakcionim vremenima, kraćim od 60 min, a G vrednosti postignute u ovim reakcijama su manje od željenog stepena kalemljenja od 25,90 % i od maksimalnog stepena kalemljenja od 23,13 % postignutog pri koncentraciji monomera od 0,56 mol/dm³.

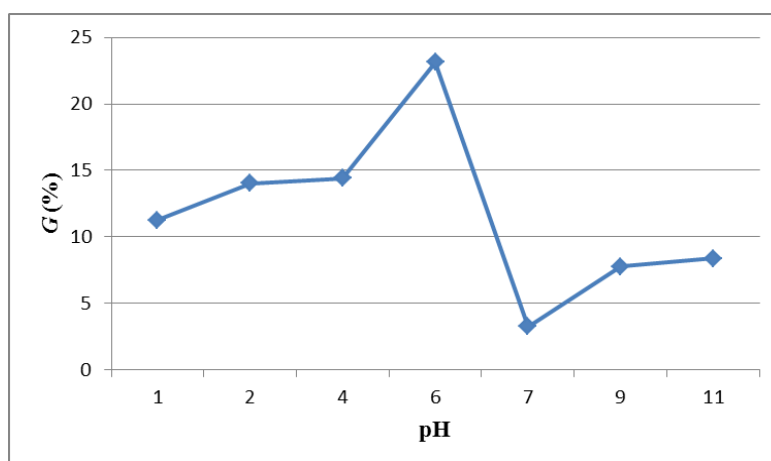
U literaturi, uticaj reakcionog vremena na G vrednosti ima isti trend kao na Slici 3.7., ali su optimalna reakciona vremena različita. Kod suspenzione reakcije kalemljenja PS na SK vreme za koje je postignuta najveća G vrednost (oko 23 %), koji je skoro identičan maksimalnoj G vrednosti u našem istraživanju, iznosilo je 2 h [153], dok kod emulzione polimerizacije najveća G vrednost od 17 % je postignuta nakon 8 h [155]. Za kalemljene kopolimere stirena i butil-akrilata na SK optimalno reakciono vreme iznosilo je od 50 do 80 min u zavisnosti od količine upotrebljenog inicijatora [160]. Kalemljenje PS na akrilolovani SK ispitivano je na tri različita reakciona vremena od 2, 4 i 6 h, pri čemu je najveća G vrednost od približno 70 % ostvarena pri trajanju reakcije od 6 h. Ovako veliki stepen kalemljenja je ostvaren zahvaljujući dvostrukim vezama modifikovanog SK koje su učestvovala u reakciji kalemljenja [164].

Na osnovu ispitivanja uticaja reakcionog vremena na G pri koncentraciji monomera od 0,56 mol/dm³, može se reći da je pri ovoj koncentraciji optimalno reakciono vreme iznosilo 60 min. Ipak, dobijena G vrednost od 23,13% je manja od G vrednosti ostvarene pri višoj koncentraciji monomera od 0,96 mol/dm³ i na kraćem reakcionom vremenu od 15 min (G = 25,90 %), tako da je ispitan uticaj različitih pH vrednosti sa ciljem povećanje G vrednosti. U ovim sintezama pH vrednost podešavana je dodatkom KOH ili *p*-toluensulfonske kiseline. pH vrednost sistema u koji nisu

dodavane supstance za podešavanje pH vrednosti iznosila je 6,1. Ispitivanje uticaja pH na G praćeno je na sledećim pH vrednostima: 1, 2, 4, 7, 9 i 11. U Tabeli 3.4. i na Slici 3.8. prikazani su stepeni kalemljenja dobijeni na ovim pH vrednosti zajedno sa G vrednošću ostvarenom bez dodatka supstanci za regulisanje pH vrednosti.

Tabela 3.4. Uticaj pH vrednosti na G kod PS-g-SK kopolimera

pH vrednost	G (%)
1	11,26
2	14,03
4	14,42
6,1	23,13
7	3,26
9	7,77
11	8,39



Slika 3.8. Uticaj pH na G vrednost PS-g-SK kopolimera

Na Slici 3.8. može se videti da dodatak *p*-toluensulfonske kiseline ili KOH dovodi do smanjenja G vrednosti. Na pH = 4 stepen kalemljenja iznosio je 14,42 %, a na pH = 2,

14,03 %. Sa daljim dodatkom *p*-toluensulfonske kiseline G vrednost nastavlja sa padom i na pH = 1 iznosila je 11,26 %. G pada i sa povećanjem pH, a njegove vrednosti iznosile su 3,26 % na pH = 7, 7,77 % na pH = 9 i 8,39 % na pH = 11. Pad G sa promenom pH vrednosti može se objasniti hidrolizom, tj. raspadom SK na glukozne jedinice kako u kiseloj tako i u baznoj sredini (pogledati 3.2.3.4.).

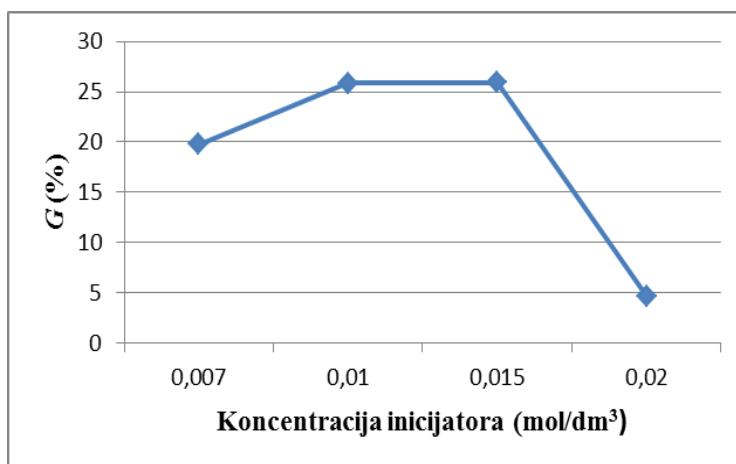
Pregledom literature nije utvrđeno postojanje radova koji ispituju uticaj pH vrednosti na reakciju kalemljenja PS na SK, tako da je ova doktorska teza verovatno prva koja se bavila ispitivanjem ovog uticaja na G vrednost.

3.1.3.4 Uticaj koncentracije inicijatora

Uticaj raličite količine inicijatora ispitan je na sintezi koja je do sada dala najveći stepen kalemljenja od 25,90 % pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 75 °C, količina SK od 10,00 g, koncentracija monomera od 0,96 mol/dm³, količina emulgatora SDS-a 0,23 g, koncentracija inicijatora od 0,015 mol/dm³, količina aktivatora DMEA od 0,002 mol i reakciono vreme od 15 min. Uticaj koncentracije inicijatora na stepen kalemljenja ispitan je na dodatne 3 koncentracije od 0,007; 0,01 i 0,02 mol/dm³. Dobijeni stepeni kalemljenja prikazani su u Tabeli 3.5. i na Slici 3.9..

Tabela 3.5. Uticaj koncentracije KPS-a na G kod PS-g-SK kopolimera

Koncentracija KPS-a (mol/dm ³)	G (%)
0,007	19,76
0,01	25,86
0,015	25,90
0,02	4,65



Slika 3.9. Zavisnost *G* vrednosti od koncentracije inicijatora kod PS-g-SK kopolimera

Sa Slike 3.9. očigledno je da *G* raste sa 19,76 na 25,86 % pri porastu koncentracije inicijatora sa 0,007 na 0,01 mol/dm³. Sa daljim povećanjem koncentracije inicijatora sa 0,01 na 0,015 mol/dm³, javilo se zanemarljivo povećanje stepena kalemljenja sa 25,86 na 25,90 %, tako da se može reći da *G* ostaje praktično nepromenjen. Sa daljim povećanjem koncentracije inicijatora javlja se nagli pad u *G* vrednosti koji iznosi približno 21 %.

Sa povećanjem koncentracije inicijatora dolazilo je do povećanja broja stvorenih primarnih radikala. Na početku, povećanje broja radikala uticalo je i na povećanje broja stvorenih makroradikala SK, tj. aktivnih mesta koja su mogla reagovati sa monomerom stirena, što je uticalo i na povećanje stepena kalemljenja. Povećanjem koncentracije inicijatora iznad 0,015 mol/dm³, broj stvorenih radikala nastavljao je da raste, ali *G* naglo opada. Objašnjenje ovog fenomena može se naći u povećanom učešću stvorenih radikala u reakcijama terminacije rastućih lanaca, kao i u reakcijama homopolimerizacije stirena [122]. Na osnovu dobijenih rezultata, može se reći da su optimalne koncentracije inicijatora, pri kojim su se dobijali najveći procenti kalemljenja, iznosile 0,01 i 0,015 mol/dm³.

Poređenjem rezultata iz Tabele 3.5. sa podacima iz literature može se reći da se ista zavisnost javljala i prilikom drugih načina sinteze PS-g-SK kopolimera [153,154,155,164,169]. Najveći stepen kalemljenja, oko 50 %, je ostvaren korišćenjem modifikovanog SK [164], dok je najveća *G* vrednost od 23,9 %, korišćenjem

nemodifikovanog SK [153] niža od G vrednosti od 25,90 % koja je dobijena u ovoj doktorskoj tezi (Tabela 3.5. i Slika 3.9.).

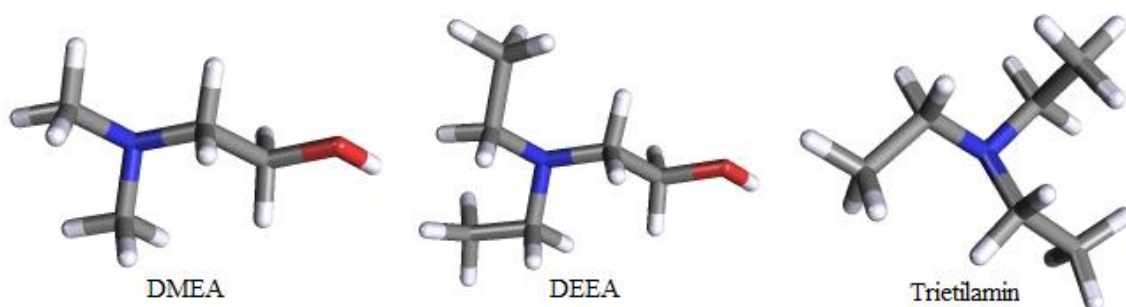
3.1.3.5 Uticaj vrste amina

U ovom delu ispitan je uticaj različitih amina na G pri reakcionim uslovima koji su korišćeni u sintezi koja je do sada dala najveći procenat kalemljenja od 25,90, s tim što su umesto DMEA korišćeni drugi amini, i to: od primarnih amina *n*-propilamin, izobutilamin, *n*-pentilamin i *n*-heksilamin, a od tercijarnih, pored DMEA i DEEA, još su korišćeni trietilamin, 1-(2-hidroksietil)piperazin i 4-(2-hidroksietil)morfolin. Svi amini su korišćeni u količini od 0,002 mol. G i Y vrednosti dobijene korišćenjem različitih amina prikazane su u Tabeli 3.6., gde su pored svakog amina, u tabeli, navedene i njihove pKa vrednosti. Radi upoređivanja G i Y vrednosti, u tabeli su prikazane i vrednosti ovih parametara za sintezu u kojoj nije korišćen amin.

Tabela 3.6. Uticaj različitih amina u količini od 0,002 mol na Y i G pri sintezi PS-g-SK kopolimera

Aminoaktivator	pK _a vrednost	Y (%)	G (%)
/	/	18,52	16,24
4-(2-hidroksietil)morfolin	6,95	33,30	28,45
1-(2-hidroksietil)piperazin	9,27	0	0
DEEA	9,87	13,78	12,93
DMEA	10,30	36,03	25,90
<i>n</i> -heksilamin	10,56	18,26	18,37
<i>n</i> -propilamin	10,60	23,84	20,91
<i>n</i> -pentilamin	10,63	19,11	20,44
izobutilamin	10,68	33,20	27,30
triethylamin	10,75	25,85	25,27

Posmatranjem pK_a vrednosti amina prikazanih u Tabeli 3.6., jasno se vidi da su svi korišćeni amini slabe kiseline. Na osnovu pK_a vrednosti može se zaključiti da su morfolinski i piperazinski derivati dve najjače kiseline kojima se pK_a vrednosti razlikuju za 2,3 jedinice. Razlika u kiselosti ova dva amina veoma je uticala na dobijene Y i G vrednosti, gde je morfolinski derivat pokazao najjača aktivatorska svojstva (sa najvećim Y i G vrednostima), a piperazinski derivat najjača inhibitoriska svojstva, pri čemu do reakcije kalemljenja, kao ni do polimerizacije stirena nije ni došlo (Y i G vrednosti su 0). Poređenjem sledeća 2 tercijarna amina DEEA i DMEA, očekivano bi bilo da DEEA zbog veće kiselosti daje veće vrednosti Y i G, ali sterni faktori su uticali na to da DEEA postane inhibitor ove reakcije. Prisustvo dve etil kod DEEA, umesto dve metil grupe kod DMEA, uticalo je na veliko smanjenje Y i G vrednosti. Takođe, trietilamin koji je najslabija kiselina za razliku od DEEA umesto OH ima etil grupu što je dovelo do smanjenja sternih smetnji i dvostrukog povećanja Y i G vrednosti, koje su ipak bile manje od vrednosti ovih parametara kod DMEA (Slika 3.10.). Preostala 4 amina iz Tabele 3.6. su primarni amini sa veoma sličnim pK_a vrednostima, pa bi bilo očekivano da imaju jako slične Y i G vrednosti. Međutim, i ovde sterni faktori imaju najveću ulogu, pri čemu su sa produženjem alkil niza od *n*-propilamina do *n*-heksilamina Y i G vrednosti opadale. Kod primarnih amina izuzetak je izobutilamin koji je imao najjača aktivatorska svojstva odmah ispod morfolinskog derivata, iako je druga po redu najslabija kiselina. Razlog tako velikog odstupanja Y i G vrednosti kod izobutilamina u poređenju sa ostalim primarnim aminima verovatno leži u sternim faktorima, tj. u mogućnosti prilaska molekula amina molekulu inicijatora, koji je jednostavniji kod izobutilamina u poređenju sa ostalim primarnim aminima. Poređenjem svih dobijenih Y i G vrednosti reakcija u kojima su korišćeni amini sa reakcijom u kojoj aktivator nije korišćen može se videti da neki amini imaju aktivatorsko, a neki inhibitorско dejstvo na reakciju kalemljenja. Svi amini osim DEEA i piperazinskog derivata pokazali su aktivatorsko dejstvo na reakciju kalemljenja PS na SK, pri čemu kod korišćenja piperazinskog derivata do reakcije polimerizacije monomera, kao ni do reakcije kalemljenja uopšte nije došlo.



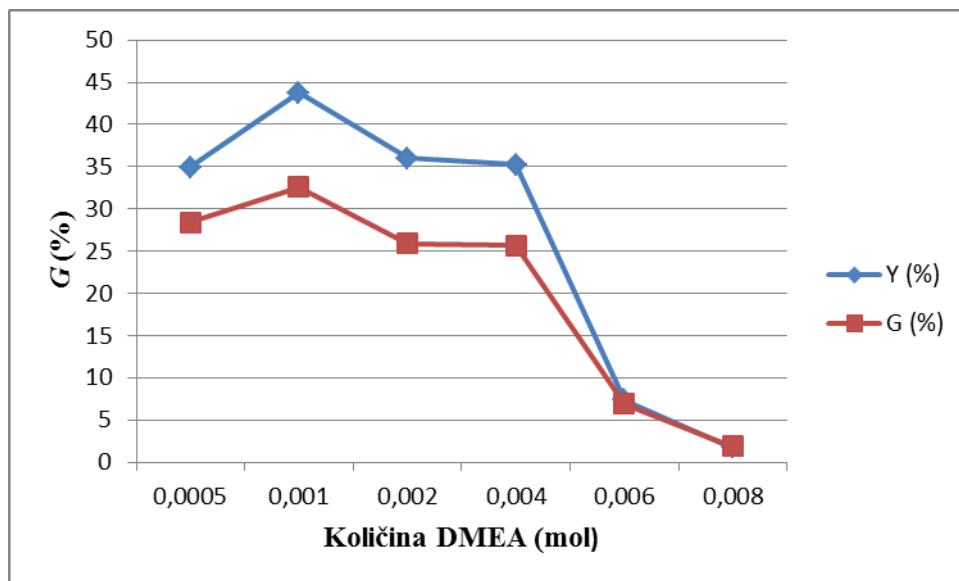
Slika 3.10. Trodimenzionalne strukture DMEA, DEEA i trietilamina

3.1.3.6 Uticaj količine amina

Prethodno istraživanje pokazalo je da većina korišćenih amina, u količini od 0,002 mol, ima aktivatorska svojstva na reakciju kalemljenja PS i SK. U ovom delu ispitan je uticaj količine amina na G vrednost. Uticaj različite količine amina ispitan je na reakciji u kojoj je korišćen DMEA, kao aktivator, a količine DMEA su bile od 0,0005 do 0,008 mol, a odnos inicijator:aktivator je menjan od 1:0,39 do 1:5,38. Rezultati dobijeni u ovom ispitivanju prikazani su u Tabeli 3.7., i na Slici 3.11.. U tabeli i na slici je prikazan i rezultat za sintezu u kojoj je DMEA korišćen u količini od 0,002 mol.

Tabela 3.7. Uticaj količine aktivatora na Y i G pri sintezi PS-g-SK kopolimera

Količina DMEA (mol)	Molarni odnos KPS: DMEA	Y (%)	G (%)
0,0005	1:0,39	34,97	28,43
0,001	1:0,68	43,72	32,55
0,002	1:1,35	36,03	25,90
0,004	1:2,69	35,26	25,67
0,006	1:4,04	7,37	6,91
0,008	1:5,38	1,72	1,84



Slika 3.11. Grafički prikaz uticaja količine DMEA na Y i G pri sintezi PS-g-SK kopolimera

Kao što se vidi iz Tabele 3.7. i Slike 3.11., najveće Y i G vrednosti ostvarene su u reakciji u kojoj je količina aktivatora iznosila 0,001 mol, tj. odnos inicijator:aktivator je bio 1:0,68. Sa povećanjem količine aktivatora iznad vrednosti od 0,001 mol dolazilo je do opadanja Y i G vrednosti. Sa povećanjem količine amina sa 0,002 na 0,004 mol, pad u Y i G vrednostima je bio zanemarljivo mali, a sa daljim povećanjem količine amina (0,006 mol) došlo je do velikog smanjenja Y i G vrednosti. Količina amina od 0,008 mol vodila je daljem opadanju ovih parametara, a njihove vrednosti su u ovom slučaju bile jako bliske nuli. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da na Y i G ne utiče samo vrsta amina, već i njegova količina, kao i molski odnos inicijatora i aktivatora. Dobijanje radikala u reakciji inicijacije ostvaruje se reakcijom amina i KPS-a. Broj dobijenih radikala uticao je na reakciju kalemljenja, tako da je molski odnos inicijatora i aktivatora veoma bitan. Sa Slike 3.11., može se videti da je G vrednost raste do odnosa 1:0,68 a dalji porast odnosa inicijator:aktivator dovodio je do pada G vrednosti koji je u početku mali, a zatim veoma veliki sa vrednostima koje su bliske nuli. Poređenjem dobijenih vrednosti sa vrednošću za prinos i stepen kalemljenja u reakciji bez aktivatora (Y=18,52 % i G=16,24 %) može se zaključiti da sa povećanjem količine amina, dolazi do promene njegove uloge u sistemu. Kada je amin prisutan u količinama do 0,004 mol, on ima izrazito aktivatorsko dejstvo, dok se u količinama većim od 0,006 mol ponašao

kao izraziti inhibitor reakcije kalemljenja, što je posledica učestvovanja amina i njihovih radikala u sporednim reakcijama sa rastućim makroradikalima, kiseonikom i molekulima rastvarača, što utiče i na smanjenje Y i G vrednosti. Rezultati prikazani u Tabeli 3.7. ukazuju da osim toga što vrsta amina utiče na to da li će se neki amin ponašati kao aktivator ili inhibitor, utiče i njegova količina, kao i molski odnos inicijatora i aktivatora.

Na osnovu rezultata dobijenih za DMEA, gde je pokazano da se najveće Y i G vrednosti dobijaju kada se amin nalazi u količini od 0,001 mol, urađena je sinteza sa 4-(2-hidroksietil)morfolinom u ovoj količini. Ova sinteza je urađena sa ciljem dobijanja što većeg G, jer se morfolinski derivat pokazao kao najbolji aktivator reakcije kalemljenja u količini od 0,002 mol. U ovoj sintezi Y je iznosio 29,05 %, dok je stepen kalemljenja iznosio 24,00 %. Upoređivanjem dobijenih vrednosti sa vrednostima iz Tabele 3.6. može se zaključiti da je došlo do pada Y i G vrednosti pri smanjenju količine morfolinskog derivata sa 0,002 na 0,001 mol, što još jednom pokazuje važnost količine amine u reakciji kalemljenja PS na SK.

U ovoj doktorskoj tezi po prvi put je ispitan uticaj različitih amina i njihove količine na G kod PS-g-SK kopolimera, tako da nije moguće izvršiti poređenje dobijenih rezultata sa literaturnim. Uticaj amina ispitivan je na kalemljenim kopolimerima SK i akrilamid/itakonske kiseline [274], kopolimerima stirena i MMK [256] i različitim kopolimerima itakonske kiseline [326]. Takođe, postoje literaturni navodi o uticaju amina na polimerizaciju monomera stirena, gde su korišćeni alifatični amini *terc*-butil i *di(terc-butil)*amin [255], aromatični (2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azaheksan-3-nitroksid) [257].

Na osnovu svih dosadašnjih rezultata može se reći da je najveći prinos (43,72 %) i stepen kalemljenja (32,55 %) ostvaren u reakciji u kojoj je korišćen DMEA kao aktivator u količini od 0,001 mol, na temperaturi od 75 °C, reakcionom vremenu od 15 min, pri koncentraciji monomera od 0,96 mol/dm³, koncentraciji inicijatora od 0,015 mol/dm³ i na pH vrednosti 6,1. Dobijena vrednost za stepen kalemljenja je za oko 8,5 % veća od maksimalne G vrednosti koja se sreće u literaturi (23,9 %) [153], a dobijena je za reakciono vreme od 15 min u poređenju sa 2 h koliko je iznosilo reakciono vreme koje se navodi u literaturi.

3.2 Kalemljeni kopolimeri na bazi skroba i poli(metakrilne kiseline)

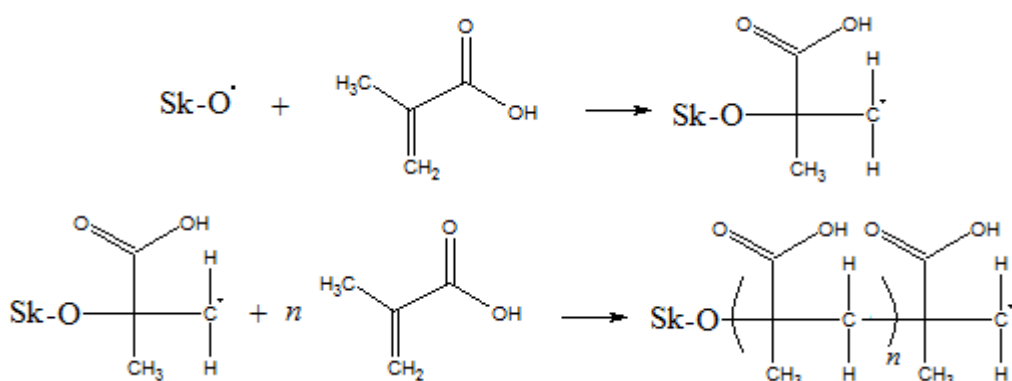
Kalemljeni kopolimeri SK i PMKK su sintetisani radikalskom polimerizacijom u vodi u prisustvu KPS kao inicijatora, i različitih amina, kao aktivatora reakcije polimerizacije. Dobijeni kopolimeri karakterisani su FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom.

3.2.1 Mehanizam nastajanja PMKK-g-SK kopolimera

Ovaj deo posvećen je proučavanju mehanizma nastajanja PMKK-g-SK kopolimera, kao i drugim reakcijama koje su se dešavale u reakcionom sistemu. Reakcije inicijacije prilikom dobijanja PMKK-g-SK kopolimera su identične onima kao kod reakcije dobijanja PS-g-SK kopolimera (pogledati 3.1.1.1.), pa neće biti ponovo navođenje.

3.2.1.1 Reakcija propagacije

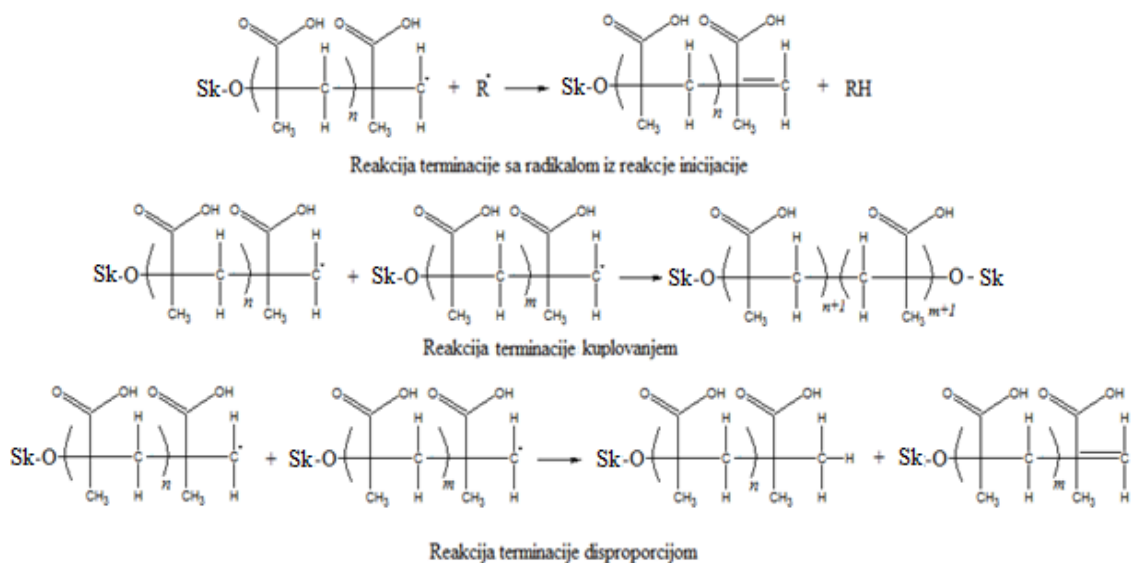
Radikali dobijeni u reakciji inicijacije reaguju sa SK dajući skrobni radikal, gde se slobodni elektron nalazi na kiseonikovom atomu. Dobijeni SK makroradikal reaguje sa monomerom MKK, pri čemu se slobodni radikal premešta na ugljenikov atom MKK. Ovaj makroradikal dalje napada nove monomere MKK dajući kalemljeni kopolimer PMKK i SK [155, 171]. Prikaz reakcije propagacije dat je na Shemi 3.12..



Shema 3.12. Reakcija propagacije pri dobijanju PMKK-g-SK kopolimera

3.2.1.2 Reakcija terminacije

U reakcijama terminacije učestvuje rastući makroradikal, koji reaguje sa radikalima koji nastaju u reakciji inicijacije. Pored ove reakcije, moguće su i reakcije kuplovanja ili disproporcionisanja između dva rastuća makroradikala [242]. Reakcije terminacije prikazane su na Shemi 3.13..

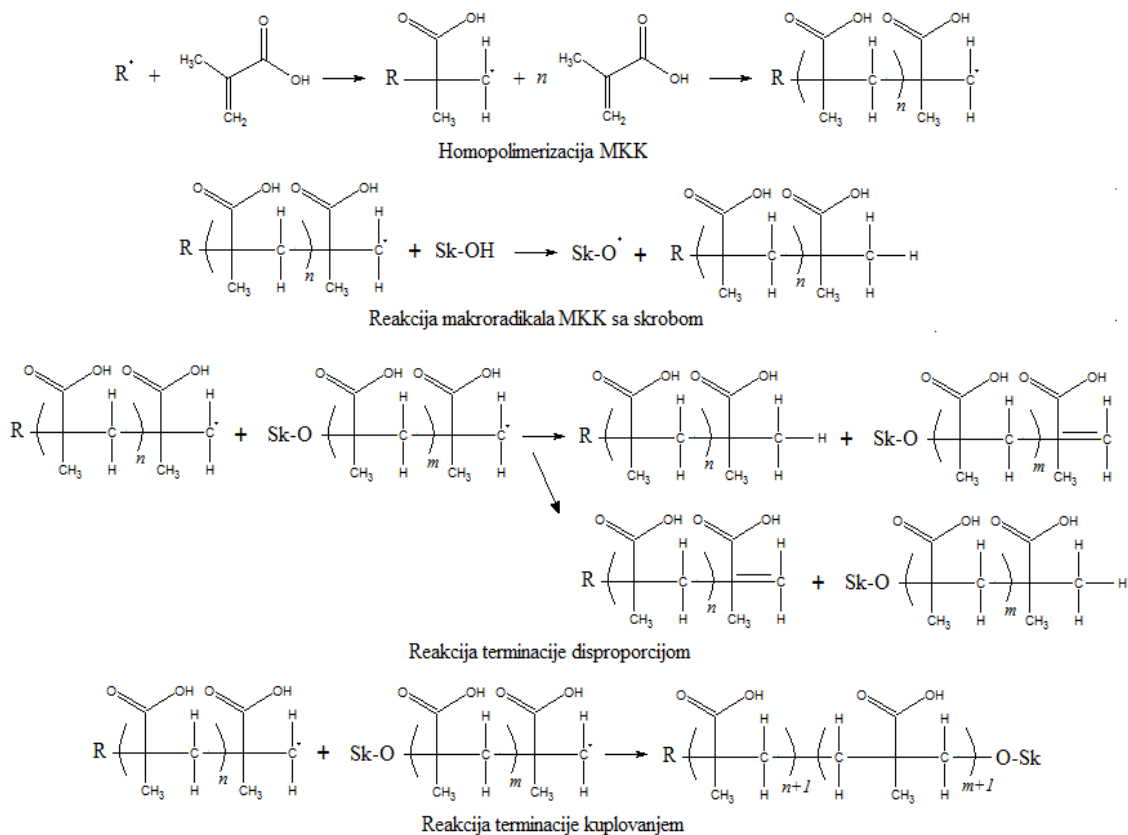


Shema 3.13. Reakcije terminacije pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

3.2.1.3 Sporedne reakcije

Sporedne reakcije prilikom sinteze PMKK-g-SK kopolimera su iste kao i kod sinteze PS-g-SK kopolimera, tako da neće biti ponovo prikazane. Među ovim reakcijama prisutne su reakcije KPS sa vodom, reakcije makroradikala SK i MKK sa KPS-om ili aminom, kao i reakcije makroradikala, radikala monomera i aminskog radikala sa kiseonikom, i formiranje peroksida iz nastalih peroksil radikala [168, 242].

Sporedne reakcije koje se odvijaju u ovom sistemu, ali ne i u sistemu postojećem prilikom sinteze PS-g-SK kopolimera, su reakcije homopolimerizacije MKK i rastućeg PMKK makroradikala koji nastaje prilikom sinteze. Reakcija homopolimerizacije zajedno sa reakcijama rastućeg makroradikala PMKK sa SK i makroradikalom SK prikazana je na Shemi 3.14..



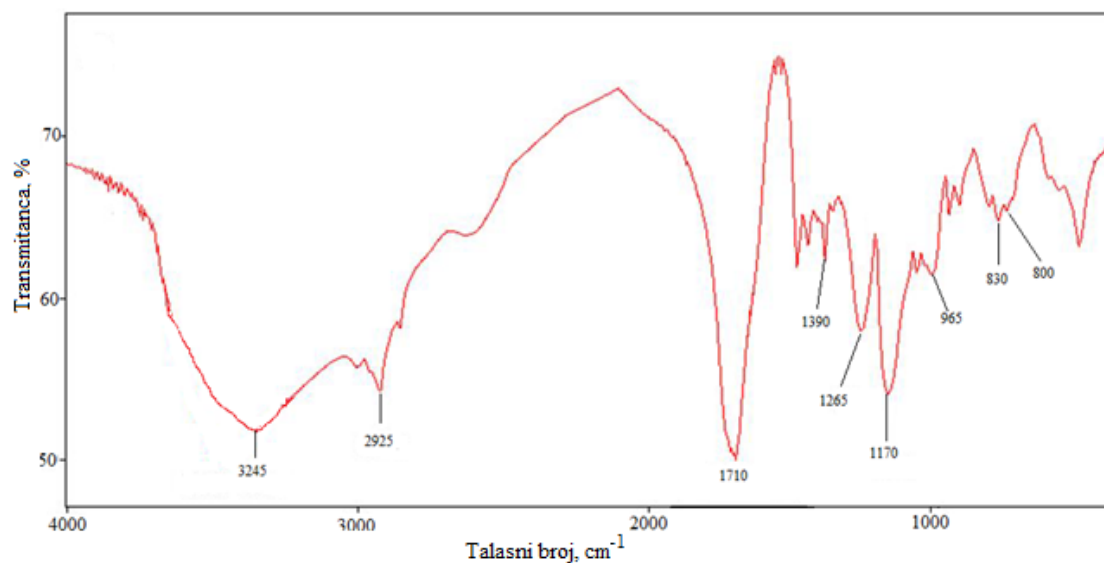
Shema 3.14. Dobijanje homopolimera MKK i njegove reakcije sa SK i SK-PMKK makroradikalima

3.2.2 Karakterizacija PMKK-g-SK kopolimera

PMKK-g-SK kopolimeri su, takođe, karakterisani FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom. U prvom delu biće reči o analizi FTIR spektara, a u drugom delu o SEM mikrografima PMKK i PMKK-g-SK kopolimera.

3.2.2.1 FTIR spektroskopija

Metodom FTIR spektroskopije snimljeni su spektri PMKK-g-SK kopolimera i spektar čiste PMKK kao referentnog uzorka. Spektri su snimani na isti način kao i kod PS-g-SK kopolimera. Na Slici 3.12. prikazan je spektar PMKK.

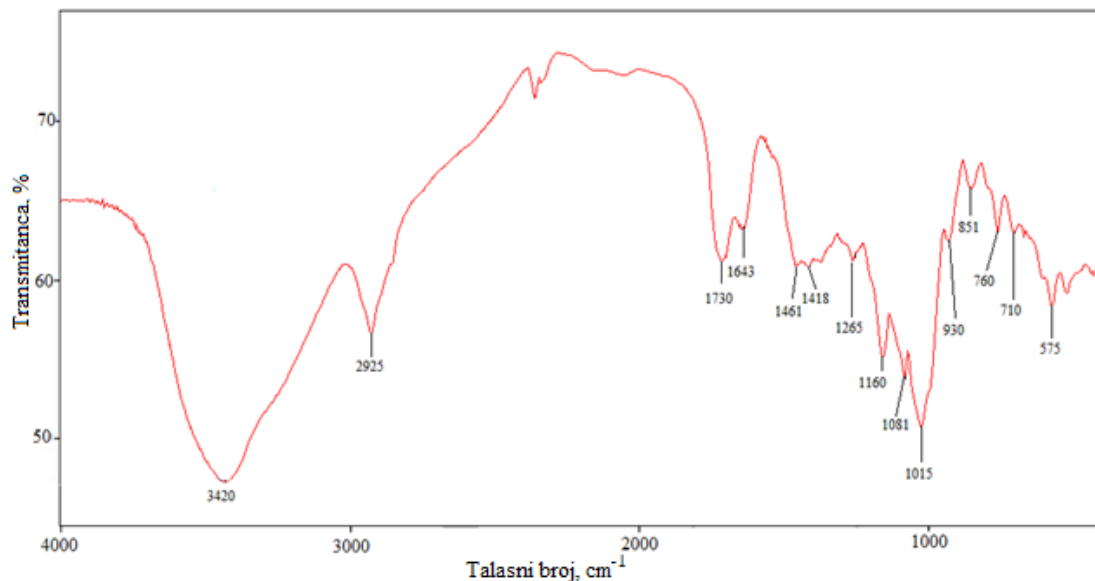


Slika 3.12. FTIR spektar PMKK

Na FTIR spektru PMKK mogu se zapaziti određeni karakteristični pikovi [327]. Široka traka sa vrhom na talasnom broju od 3245 cm⁻¹ potiče od OH vibracija karboksilne grupe. Pik na 2925 cm⁻¹ potiče od C-H istežućih vibracija. Pik jakog inteziteta, koji se nalazi na 1710 cm⁻¹ je veoma značajan pik koji potiče od C=O vibracija karboksilne grupe, a nastaje kao rezultat udruživanja vodoničnih veza u dimeru kiseline. Pikovi koji su posledica nastajanja karboksilnih dimera uspostavljanjem vodoničnih veza između dve karboksilne grupe, javljaju se na 1390, 1265 i od 965 do 930 cm⁻¹. Prve dve trake su kombinacija O-H savijajućih vibracija u ravni i C-O istežućih vibracija u dimeru. Treća i četvrta traka nastaju iz savijajućih O-H vibracija izvan ravni u dimeru. Pik jakog inteziteta na 1170 cm⁻¹ i dva pika slabog inteziteta u regionu od 830 do 800 cm⁻¹ nastaju od C-O istežućih vibracija u karboksilnoj grupi.

FTIR spektar SK i objašnjenje njegovih karakterističnih pikova su prikazani u delu 3.1.2.1., tako da u ovom delu neće biti ponovo prikazani.

Na Slici 3.13. prikazan je FTIR spektar PMKK-g-SK kopolimera sa udelom kiseline od 13,18 %. Na ovom spektru primećuju se svi karakteristični pikovi koji potiču od SK i od PMKK.



Slika 3.13. FTIR spektar PMKK-g-SK kopolimera stepena kalemljenja od 13,18 %

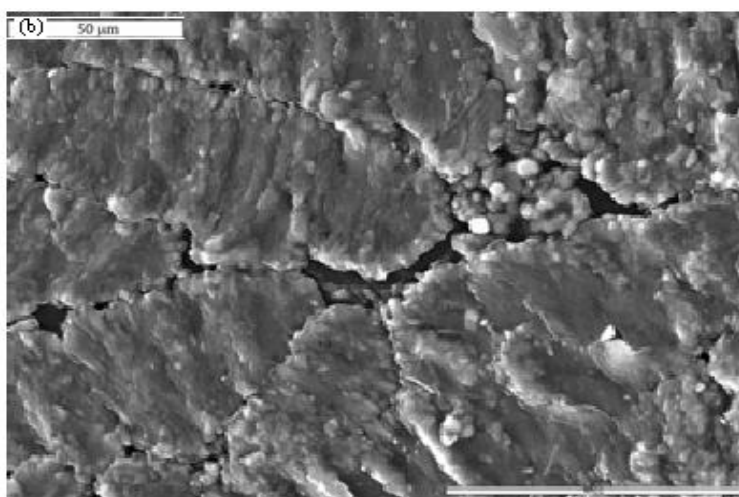
Karakteristični pikovi koji potiču od SK su: pik na 1643 cm^{-1} (prvi overton OH grupe), pik na 1461 cm^{-1} (savijajuće CH_2 vibracije u ravni), pik na 1420 cm^{-1} (potiče od CH_2 savijajućih ili C-O-O istežućih vibracija), pik na 1368 cm^{-1} (C-H savijajuće vibracije), široka traka koja se sastoji iz tri pika na 1160 do 1010 cm^{-1} (asimetrične istežuće C-O-C i C-O-H vibracije), pikovi na 930 i 860 cm^{-1} (vibracije unutar prstena), pik na 760 cm^{-1} (CH_2 klackajuće i C-C istežuće vibracije) i pikovi na 710 i 575 cm^{-1} (vodonično vezane hidroksilne grupe). Pikovi koji potiču od PMKK javljaju se na talasnim brojevima 1730 cm^{-1} (C=O vibracija karboksilne grupe) i 1265 cm^{-1} (kombinacija O-H i C-O vibracija u dimeru).

Poređenjem FTIR spektara PMKK i kopolimera može se zapaziti pomeranje pika, koji potiče od C=O vibracija karboksilne grupe, sa 1710 na 1730 cm^{-1} . Ovo pomeranje nastalo je kao posledica uspostavljanja vodonočnih veza između karboksilnih grupa PMKK i hidroksilnih grupa SK. Da se ovaj pik kojim slučajem našao na talasnom broju između 1770 i 1735 cm^{-1} , to bi ukazivalo na formiranje estarskih veza između PMKK i SK, tj. dobijanje kalemljenih kopolimera bi se odvijalo preko reakcije esterifikacije. Pošto se ovaj pik nalazi na 1730 cm^{-1} , može se sa sigurnošću tvrditi da se mehanizam stvaranja kalemljenih kopolimera ne odvija preko stvaranja estara, nego isključivo reakcijom radikala SK i monomera MKK [246].

FTIR spektar PMKK-g-SK kopolimera prikazan na Slici 3.13. u potpunosti odgovara spektrima ovih kopolimera pronađenim u literaturi, što govori o uspešnoj sintezi PMKK-g-SK kopolimera [246].

3.2.2.2 SEM mikroskopija

Pored FTIR spektroskopije, PMKK i PMKK-g-SK kopolimeri su karakterisani i SEM mikroskopijom. Na Slici 3.14. prikazan je SEM mikrograf PMKK (koja je dobijena hidrolizom PMKK-g-SK kopolimera).

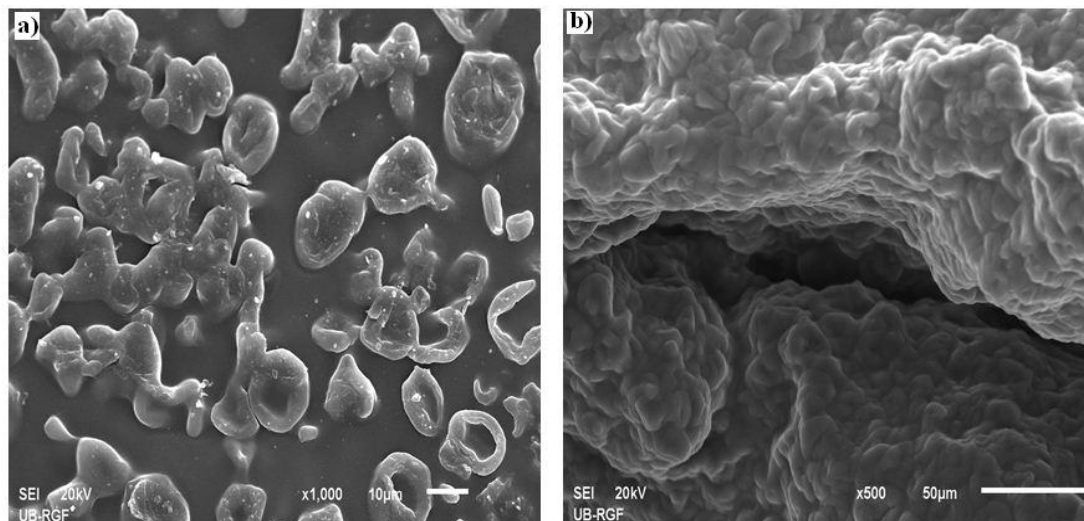


Slika 3.14. SEM mikrograf PMKK

Na ovom mikrografu može se primetiti da PMKK ima pločastu strukturu. Ploče PMKK imale su različitu veličinu koja je dostizala i razmere od 200 x 500 µm. Ploče PMKK su bile veoma zbijene, tako da je prostor između njih bio veoma uzan, a širine ovih šupljina bile su veoma male i iznosile su svega nekoliko µm (ispod 5 µm). Dužine rascepa su jako velike u odnosu na širinu i imale su dužinu i do 50 µm. Takođe, na slici se vide šupljine čija je dužina jako mala i koja je iznosila ispod 10 µm.

Na Slici 3.15. prikazani su SEM mikrografi kalemljenih kopolimera sa različitim stepenom kalemljenja. Na mikrografu 3.15.a) prikazana je površina PMKK-g-SK kopolimera sa stepenom kalemljenja od 22,94 %, na kome se može videti da granule SK vire iz pločaste strukture PMKK. I na ovom mikrografu, kao i kod mikrografa PS-g-SK kopolimera, vidljiva je promena oblika granula SK tokom reakcije kalemljenja, koja je nastala usled zagrevanja granula SK u prisustvu vode [323]. Na Slici 3.15.b) prikazan je

presek (mikrograf loma) kopolimera sa stepenom kalemljenja od 34,72 %. Sa ovog mikrografa se može zaključiti da se PMKK ne nalazi samo po površini uzorka, već i u njegovoj unutrašnjosti, tj. u dubljim slojevima, i da su granule SK potpuno prekrivene PMKK, ali se njihov oblik lako nazire ispod sloja PMKK.



Slika 3.15. SEM mikrografi PMKK-g-SK kopolimera različitih stepena kalemljenja a) $G = 22,94\%$ i b) $G = 34,72\%$

Mikrografi PMKK-g-SK kopolimera koji se sreću u literaturi u potpunosti odgovaraju mikrografima koji su dobijeni u ovoj disertaciji, a prikazani su na Slici 3.15. [244].

3.2.3 Uticaj reakcionih parametara na sintezu PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera

Glavni cilj ovog dela istraživanja bio je dobijanje PMKK-g-SK kopolimera sa visokim G vrednostima. Da bi se dobile što veće G vrednosti, ispitan je uticaj različitih reakcionih parametara (temperature, koncentracije monomera, količine inicijatora, reakcionog vremena, vrste i količine amina, kao i pH vrednosti sistema) na njih.

3.2.3.1 Uticaj temperature i koncentracije monomera

Prvi deo ispitivanja zavisnosti G od reakcionih parametara, zasnivao se na ispitivanju uticaja temperature i koncentracije monomera. U te svrhe urađeno je 17 sinteza na temperaturama između 55 i 75 °C, pri različitim koncentracijama monomera MKK, koje su se kretale u opsegu od 1,452 do 0,775 mol/dm³, a ove koncentracije su dobijene promenom količine rastvarača (vode) od 80 do 150 ml pri konstantnom masenom odnosu SK i MKK od 1 : 1 (količine SK i MKK u svim reakcijama iznosile su 10 g). U reakcijama je korišćen inicijator, KPS, u količini od 0,0015 mol (0,4000 g), a reakciono vreme iznosilo je 2,5 h. U ovim sintezama nije korišćen aktivator polimerizacije. Rezultati ovih 17 sinteza su prikazani u Tabeli 3.8..

Tabela 3.8. *Stepen kalemljenja PMKK na SK na različitim temperaturama i koncentracijama monomera*

Temperatura (°C)	G (%)			
	Koncentracija MKK (mol/dm ³)			
	0,775	0,968	1,162	1,452
55	0*	0	0	7,17
60	0	0	9,97	10,98
65	0	14,63	16,74	-
70	16,02	17,63	-	
75	12,94	-**		

Napomena: *- Reakcija nije uspeła

** - Reakcija se odigrava trenutno, pa stepen kalemljenja nije određivan

Poređenjem rezultata, vidi se da je sa povećanjem temperature dolazilo i do povećanja G vrednost, pri istoj koncentraciji monomera, do temperature od 70 °C, nakon čega je dolazilo do opadanja stepena kalemljenja (ako je do kalemljenja i dolazilo), pa se stoga temperatura od 70 °C može smatrati optimalnom za ovu reakciju. Sa povećanjem temperature dolazilo je do favorizovanja reakcija aktivacije molekula SK i rastućeg polimernog radikala, što je vodilo povećanju G vrednosti. Sa druge strane povećanje temperature iznad optimalne, vodilo je smanjenju stepena kalemljenja, najverovatnije, zbog brzih reakcija terminacije, a pri višim temperaturama postojala je i mogućnost

stvaranja veće količine homopolimera, što je uticalo na smanjenje količine monomera u sistemu, tako da se negativan efekat veće količine homopolimera na smanjenje G ne može zanemariti. Smanjenjem koncentracije monomera, G se takođe smanjuje. U Tabeli 3.8. mogu se primetiti reakcije koje su obeležene simbolima "0" (neuspele reakcije) i "-" (reakcije koje se odigravaju trenutno i u kojima G nije određivan). U reakcijama koje su obeležene kao neuspele, koncentracija i pokretljivost MKK je veoma niska na datoj temperaturi, tako da u ovim sistemima ne dolazi do značajnijeg kalemljenja monomera na SK. U ovim reakcijama stepen kalemljenja $G (\%) = 0$. Sa povećanjem temperature broj neuspehlih reakcija je smanjen, jer pri istim koncentracijama monomera, brzina kalemljenja raste sa povećanjem temperature. Povećanjem temperature minimalna koncentracija monomera neophodna za uspešno izvođenje reakcije kalemljenja je smanjena. Neke od reakcija u Tabeli 3.8. označene su kao trenutne. U ovim reakcijama, zbog visoke koncentracije monomera i visokih temperatura, polimerizacija MKK odigravala se trenutno, tj. odmah nakon dodatka inicijatora. U reakcionom sistemu dolazilo je do naglog povećanja viskoziteta, tako da je mešanje bilo onemogućeno i reakcija se prekidala. U ovim sintezama G nije određivan. Iz tabele se vidi, da se sa povećanjem temperature, broj reakcija koje se odigravaju trenutno povećavao, dok se koncentracija monomera potrebna za uspešno kalemljenje smanjivala. Na osnovu rezultata može se reći da je najniži stepen kalemljenja od 7,17 % ostvaren u reakciji na 55 °C, pri koncentraciji monomera od 1,452 mol/dm³, a najveći stepen kalemljenja od 17,63 % na temperaturi od 70 °C pri koncentraciji MKK od 0,968 mol/dm³.

Kada je u pitanju zavisnost G vrednosti od temperature, podaci koji se nalaze u literaturi se slažu za zavisnošću dobijenom u ovoj disertaciji. Naime, G vrednost iz literature za PMKK-g-SK kopolimere je rasla do određene temperature koja se označava kao optimalna, nakon čega je padala, što može biti posledica ubrzane terminacije, a ni povećanje količine homopolimera se ne može isključiti [242, 243]. *Hebeish et al.* prikazali su kao optimalnu, temperaturu od 70 °C [243], koja se podudara sa optimalnom temperaturom u disertaciji, dok je u sistemu u kome je pored inicijatora korišćen amin (TMEDA), optimalna temperatura iznosila 60 °C, što pokazuje uticaj amina na snižavanje E_a potrebne za raspad inicijatora [242]. Maksimalne G vrednosti u literaturi su se kretale oko 30 %, što je znatno više nego u disertaciji, a razlog verovatno

leži u korišćenju amina kao aktivatora polimerizacije [242]. *Athawale* i *Rathi* su pratili uticaj temperature u intervalu od 30 do 50 °C na G vrednosti, pri čemu su najveće G vrednosti od oko 15 % postignute na 50 °C. Kada je u pitanju uticaj koncentracije MKK na G, literaturni podaci potpuno odgovaraju zavisnosti pronađenoj u doktorskoj tezi, gde je sa povećanjem koncentracije MKK, rastao i G [242, 243, 244, 245, 246]. Najveća G vrednost u literaturi iznosila je oko 33 % [246], što je skoro dvostruko više od 17,63 % prikazanih u Tabeli 3.8., pri čemu je vrednost iz literature dobijena na mnogo nižoj temperaturi (37 °C) i uz korišćenje drugog inicijatora (CAN).

3.2.3.2 Uticaj reakcionog vremena

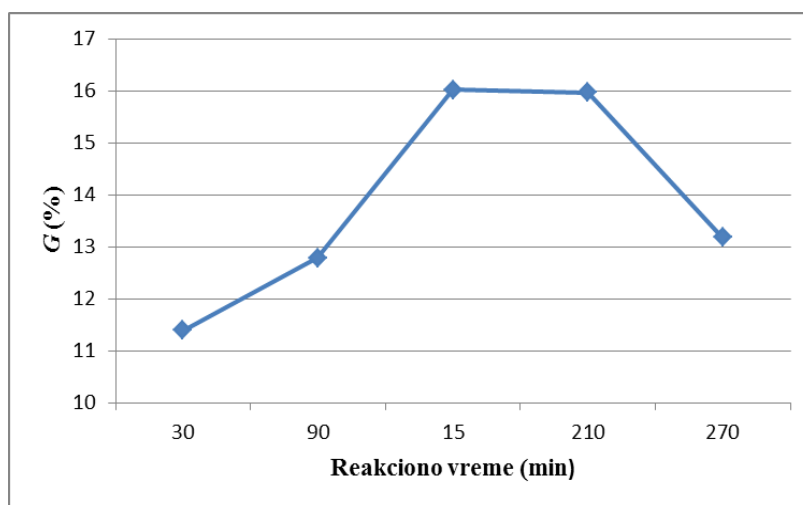
Za dalja ispitivanja primenjeni su parametri sinteze u kojoj je stepen kalemljenja iznosio 16,02 %, iako ova sinteza u prethodnom istraživanju nije dala najveću G vrednost. Razlog za odabir ove sinteze ležao je u jednostavnijim reakcionim uslovima, poput manjeg viskoziteta koji je omogućavao bolje mešanje reakcione smeše i jednostavnijeg održavanja reakcione temperature. Zbog većeg viskoziteta reakcione smeše u sintezama sa većim G vrednostima, mala promena u temperaturi dovodila je do teškoća u mešanju, a u najgorem slučaju do potpunog onemogućavanja mešanja, a samim tim i do obustavljanja reakcije. U reakciji koja je odabrana za dalje praćenje uticaja reakcionih parametara na G, reakciona temperatura iznosila je 70 °C, količina skroba bila je 10 g, koncentracija monomera 0,775 mol/dm³ (maseni odnos SK i MKK bio je 1 : 1), količina inicijatora 0,0015 mol, a reakciono vreme 150 min (2,5 h).

Ispitivanje uticaja reakcionog vremena na G zasnovano je na sintezi PMKK-g-SK kalemljenih kopolimera na 5 različitih reakcionih vremena. Reakciona vremena su iznosila od 30 do 270 min (4,5 h). Stepene kalemljenja dobijeni pri ovim vremenima izvođenja reakcije prikazani su u Tabeli 3.9., a zavisnost G od reakcionog vremena prikazana je na Slici 3.16..

Tabela 3.9. *Stepen kalemljenja pri različitim reakcionim vremenima sinteze PMKK-g-SK kopolimera*

Reakciono vreme (min)	G (%)
30	11,39
90	12,78
150	16,02
210	15,97
270	13,18

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3.9., vidi se da su najveće G vrednosti ostvarene pri reakcionom vremenu od 150 i 210 min, tako da se reakciono vreme od 150 do 210 min može smatrati optimalnim za reakciju kalemljenja PMKK na SK. G vrednosti u ova dva slučaja su bile veoma bliske i iznosile su oko 16 %.



Slika 3.16. *Zavisnost G (%) od reakcionog vremena pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera*

Sa slike 3.16. i Tabele 3.9. sledi, da je sa produžavanjem reakcionog vremena do vrednosti od 150 min, rastao G, dok sa daljim produžavanjem reakcionog vremena G opada. Kada su reakciona vremena kratka (30 min), manji broj molekula MKK je uspeo da reaguje sa SK, tako da je i količina kalemljene PMKK manja od maksimalne moguće

vrednosti. Sa produžavanjem reakcionog vremena broj molekula MKK koji se kaleme je sve veći, a G vrednost dostiže svoj maksimum (reakciona vremena od 150 i 210 min). Nakon postizanja ravnoteže (plato na Slici 3.16.), stepen kalemljenja, kako se reakcija odvijala, može biti povezan sa trošenjem monomera i koncentracijom inicijatora. Sa daljim produžavanjem reakcionog vremena, G vrednost je opadala, što je verovatno posledica homopolimerizacije MKK i reakcija otkidanja PMKK lanaca od granula SK.

Optimalna reakciona vremena koja se sreću u literaturi pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera su različita i kretala su se od 40 do 180 min, a za sva ova istraživanja važi da G vrednosti u početku sa produženjem reakcionog vremena rastu da bi se nakon nekog vremena dostigao plato, pri čemu se G vrednost ne menja [242-245], što je u potpunoj saglasnosti sa rezultatima našeg istraživanja koje je prikazano u Tabeli 3.9. i na Slici 3.16..

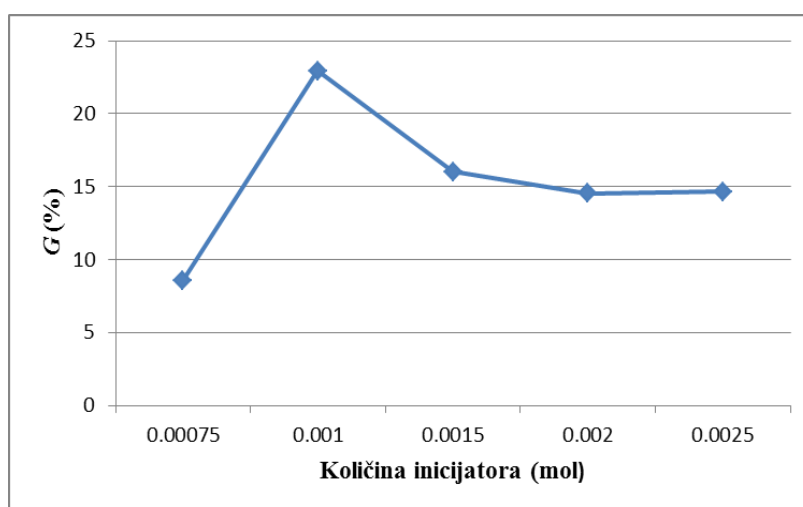
Na osnovu rezultata ovih istraživanja, zaključeno je da je optimalno vreme reakcije kalemljenja PMKK na SK iznosilo 2,5 h (150 min). Ovo reakciono vreme biće primenjeno pri ispitivanju uticaja drugih reakcionih parametara na stepen kalemljenja PMKK na SK.

3.2.3.3 Uticaj količine inicijatora

U ovom delu istraživanja ispitan je uticaj količine inicijatora na stepen kalemljenja PMKK na SK. Urađeno je 5 sinteza sa različitim količinama inicijatora, koje su se kretale u opsegu od $7,5 \cdot 10^{-4}$ do $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol. Rezultati ovih sinteza prikazani su u Tabeli 3.10., a zavisnost G vrednosti od količine inicijatora na Slici 3.17..

Tabela 3.10. G vrednosti dobijene korišćenjem različitih količina inicijatora pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

Količina inicijatora KPS-a (g – (mol))	G (%)
0,2000 – (0,00075)	8,57
0,2700 – (0,0010)	22,94
0,4000 – (0,0015)	16,02
0,5400 – (0,0020)	14,54
0,6750 – (0,0025)	14,65



Slika 3.17. Zavisnost G (%) od količine inicijatora pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 3.17., vidi se da se sa povećanjem količine inicijatora do vrednosti od 0,001 mol naglo povećavao i stepen kalemljenja, koji je dalje opadao do ravnotežne vrednosti sa povećanjem količine KPS-a. Najniža G vrednost postignuta je pri količini inicijatora od 0,00075 mol. Sa povećanjem količine KPS na 0,001 mol, zapaža se nagli skok G vrednosti od čak 2,5 puta (sa 8,57 na 22,94 %). Daljim povećanjem količine inicijatora zapažen je pad G vrednosti, ali ovaj pad nije drastičan i G vrednosti u preostale 3 sinteze imale su vrednosti od 16,02 % (0,0015 mol KPS) i od oko 14,5 % (0,00200 i 0,0025 mol KPS). Nagli skok G vrednosti nakon prvog povećanja količine inicijatora može se objasniti povećanjem količine stvorenih primarnih radikala sa povećanjem količine inicijatora. Povećani broj primarnih radikala

vodio je stvaranju većeg broja makroradikala SK, tj. aktivnih centara koji su mogli reagovati sa MKK i time doveli do stvaranja kopolimera sa većim G vrednostima. Sa daljim povećanjem količine inicijatora ($> 0,001$ mol), i dalje je rasla koncentracija $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikal anjona, ali ova povećana koncentracija vodila je smanjenju G vrednosti. Ovaj fenomen se može objasniti povećanim učešćem KPS radikala u sporednim reakcijama, kao što je terminacija rastućih polimernih lanaca ili započinjanje homopolimerizacije MKK. Homopolimerizacija MKK smanjuje broj molekula monomera koji se mogu kalemiti na makroradikale SK, što utiče i na smanjenja G vrednosti. Može se reći da se ove dve reakcije, reakcija kalemljenja i homopolimerizacija, bore za slobodni monomer. Takođe, pretpostavljeno je da je na količinama inicijatora većim od optimalne stvoren maksimalni broj radikala (aktivnih centara) na molekulu skroba na kojima je došlo do reakcije kalemljenja, pa samim tim novi lanci PMKK ne mogu da se upakuju u tako gustu strukturu rastućih lanaca PMKK na SK, pa dolazi do pada G vrednosti. Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja količine inicijatora na G, može se zaključiti da je najveći stepen kalemljenja od 22,94 % ostvaren u reakciji u kojoj je količina inicijatora iznosila 0,001 mol, tako da će se u narednim reakcijama koristiti ova količina KPS-a.

Zavisnost G od količine inicijatora prikazana na Slici 3.17. u potpunosti odgovara podacima pronađenim u literaturi [242, 245]. I u literaturi G raste sa povećanjem količine inicijatora do određene (maksimalne vrednosti) da bi nakon toga počeo da opada. G vrednosti u literaturi (maksimalno 12,24 %) su manje od maksimalne vrednosti u disertaciji od 22,94 %.

3.2.3.4 Uticaj pH vrednosti

U delu istraživanja posvećenom uticaju pH vrednosti na G, pH vrednosti su podešavane korišćenjem monohidrata *p*-toluensulfonske kiseline i KOH. Sistem u koji nisu dodavane supstance za regulisanje pH imao je pH vrednost od 2,8. Takođe, ispitivana je zavisnost stepena kalemljenja od trenutka dodavanja supstance za regulisanje pH vrednosti. Regulatori pH vrednosti su dodavani ili na početku reakcije, kada se dodaju monomer, SK i voda, ili u trenutku dodavanja inicijatora, KPS-a. Rezultati ovih istraživanja prikazani su u Tabeli 3.11., zajedno sa referentnim stepenom kalemljenja.

Tabela 3.11. Zavisnost *G* od *pH* vrednosti i od trenutka dodavanja *pH* regulatora pri sintezi PMKK-*g*-SK kopolimera

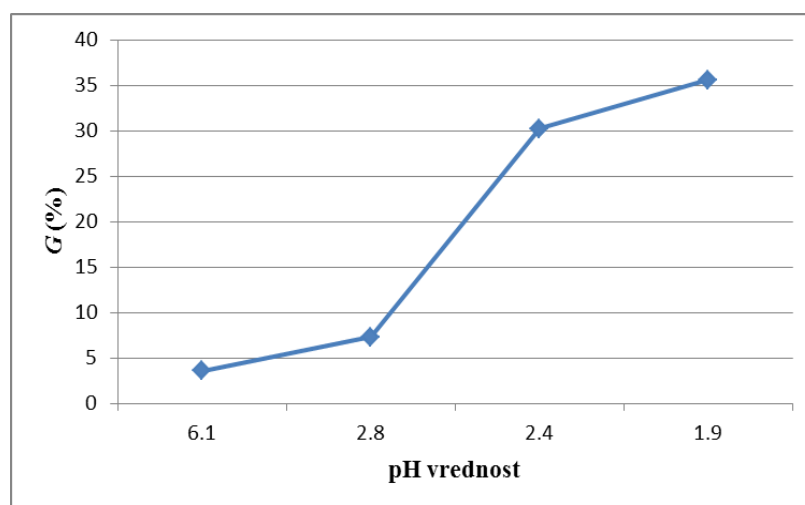
pH vrednost rastvora	pH regulator	Vreme dodavanja pH regulatora	G (%)
1,4	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	na početku	13,29
1,9	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	kad i KPS	21,36
1,9	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	na početku	19,35
2,4	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	na početku	21,17
2,65	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	na početku	12,48
2,65	<i>p</i> -toluensulfonska kiselina	kad i KPS	17,29
2,8	/	/	22,94
4,1	KOH	na početku	4,31
4,7	KOH	na početku	13,56

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3.11., vidi se da se sa povećanjem ili smanjenjem *pH* vrednosti rastvora ne beleži porast *G* vrednosti, u odnosu na referentnu (22,94 %), iako bi se to očekivalo, jer niže *pH* vrednosti pogoduju polimerizaciji MKK. Povećanje *pH* vrednosti vodilo je očekivanom zaključku, a to je da sa rastom *pH* *G* vrednost opada usled otežane polimerizacije MKK. *G* vrednosti, kao što se vidi iz Tabele 3.11., zavisile su i od trenutka dodavanja *p*-toluensulfonske kiseline. Kada je kiselina dodavana na početku reakcije, kada su dodavani monomer i SK, zabeležene su niže vrednosti stepena kalemljenja nego kada je *pH* regulator dodavan neposredno pre dodatka inicijatora. Objašnjenje ovog zapažanja nađeno je u delovanju

p-toluensulfonske kiseline na SK, a ovaj uticaj je praćen eksperimentom u kome su vladali identični uslovi kao pri sintezi kopolimera, samo nije dodavan monomer MKK, već je pH vrednost snižavana isključivo dodavanjem *p*-toluensulfonske kiseline. U ovom eksperimentu praćen je gubitak mase SK. Kao referentni podatak poslužila je vrednost gubitka mase SK nakon stajanja u destilovanoj vodi, na pH = 6,1, u trajanju od 150 min, što je bilo optimalno reakciono vreme za sintezu kalemljenih kopolimera. Rezultati ovog eksperimenta prikazani su u Tabeli 3.12. i na Slici 3.18..

Tabela 3.12. Uticaj pH vrednosti na procentualni gubitak mase skroba

pH vrednost rastvora	Gubitak mase skroba (%)
6,1	3,56
2,8	7,28
2,4	30,22
1,9	35,61



Slika 3.18. Grafički prikaz gubitka mase skroba sa snižavanjem pH vrednosti

Na osnovu dobijenih rezultata, može se zaključiti da je sa povećanjem kiselosti rastvora rastao i procentualni gubitak mase SK. Gubitak mase SK, kada se on nalazio u destilovanoj vodi u vremenu od 150 min, iznosio je 3,56 %. Snižavanjem pH vrednosti na 2,8, koja predstavlja pH vrednost sistema pri sintezi kopolimera bez dodataka pH

regulatora, zabeležen je blagi pad od 3,72 % za gubitak mase SK. Snižavanjem pH vrednosti sa 2,8 na 2,4 dešava se nagli gubitak mase SK od čak 23 % (ukupni gubitak je 30,22 %), a sa daljim sniženjem pH vrednosti ostvaren je maksimalni gubitak od 35,61 %. Razlog gubitka mase SK usled snižavanja pH vrednosti treba tražiti u hidrolizi SK. Kao što je poznato SK hidrolizuje u potpunosti na povišenoj temperaturi u prisustvu razblaženih rastvora kiselina, tako da je za očekivati da se SK delimično hidrolizuje u kiselim uslovima. Snižavanje pH vrednosti, pogodovalo je i povećavalo gubitak mase SK, tako da u sistemu imamo manju količinu SK koja može učestvovati u reakciji kalemljenja, a samim tim imamo i manje ostvarene G vrednosti u odnosu na sinteze bez dodatka pH regulatora. Usled smanjene količine SK veći broj monomera MKK, umesto u reakciji kalemljenja, učestvuje u reakcijama homopolimerizacije, što dalje vodi smanjenju stepena kalemljenja PMKK na SK.

Iako je poznat uticaj pH na polimerizaciju MKK, uticaj pH na dobijanje PMKK-g-SK kopolimera nije ispitivan u literaturi, tako da rezultati prikazani u ovoj disertaciji predstavljaju prvo ispitivanje ovog uticaja u literaturi.

3.2.3.5 Uticaj vrste amina

Uticaj vrste amina na stepen kalemljenja bio je ispitan na reakciji koja je do sada imala najveću G vrednost, sintezi koja se odigravala na temperaturi od 70 °C, sa koncentracijom MKK od 0,775 mol/dm³, količinom inicijatora od 0,001 mol, reakcionim vremenom od 150 min i na pH = 2,8, tj. bez dodatka sredstva za regulisanje pH vrednosti. U ovoj reakciji ostvaren je stepen kalemljenja od 22,94 %, tako da ovu vrednost uzimamo kao referentnu pri daljim sintezama. Za praćenje uticaja amina na stepen kalemljenja korišćeni su sledeći amini: *n*-propilamin, izobutilamin, *n*-pentilamin, *n*-heksilamin, *N,N*-dimetiletanolamin (DMEA), *N,N*-dietiletanolamin (DEEA), trietilamin, 1-(2-hidroksietil)piperazin i 4-(2-hidroksietil)morfolin. Svi amini su korišćeni u količini od 0,001 mol, tako da je molski odnos inicijator:aktivator iznosio 1:1. Rezultati sinteza uz korišćenje različitih amina dati su u Tabeli 3.13., zajedno sa rezultatima referentne sinteze i pK_a vrednostima amina.

Tabela 3.13. Uticaj različitih amina u količini od 0,001 mol na G pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

Aminoaktivator	pK _a vrednost	G (%)
/	/	22,94
4-(2-hidroksietil)morfolin	6,95	40,92
1-(2-hidroksietil)piperazin	9,27	15,63
DEEA	9,87	24,69
DMEA	10,30	21,12
<i>n</i> -heksilamin	10,56	9,52
<i>n</i> -propilamin	10,60	16,93
<i>n</i> -pentilamin	10,63	14,89
izobutilamin	10,68	20,56
trietilamin	10,75	16,66

Na osnovu rezultata iz Tabele 3.13., očigledno je da amini pokazuju dvojak uticaj na reakciju kalemljenja MKK na SK, ponašaju se i kao aktivatori i kao inhibitori reakcije kalemljenja. Aktivatorski efekat se može videti u slučajevima kada su kao aktivatori korišćeni DEEA i 4-(2-hidroksietil)morfolin. U prvom slučaju zapažen je veoma slab aktivatorski uticaj, koji se ogledao u malom porastu G vrednosti (manje od 2 %). U drugom slučaju, kao i kod PS-g-SK kopolimera, najveći aktivatorski uticaj pokazao je derivat morfolina, gde dolazi do povećanja stepena kalemljenja za 18 %, što je skoro dvostruko više nego u reakciji u kojoj nije korišćen aminoaktivator, a postignuta maksimalna G vrednost iznosila je 40,92 %. Svi ostali amini, pokazali su inhibitorski uticaj na sintezu PMKK-g-SK kopolimera.

Razmatranje uticaja kiselosti amina na stepen kalemljenja je veoma slično kao u slučaju PS-g-SK kopolimera. Svi amini korišćeni u ovom ispitivanju su slabe kiseline.

Poređenjem dva tercijarna amina sličnih struktura 1-(2-hidroksietil)piperazina i 4-(2-hidroksietil)morfolina vidi se da se pK vrednosti ova dva amina razlikuju za 2,3 jedinice, gde je derivat morfolina jača kiselina. Kao kod PS-g-SK kopolimera, trend gde jača aminska kiselina daje veći G je potvrđen i u slučaju ova dva amina. Korišćenjem derivata morfolina (koji je najjača kiselina od svih korišćenih amina) ostvarena je najveća G vrednost od 40,92 %, dok je derivat piperazina pokazao inhibitora svojstva na reakciju kalemljenja. Slični rezultati su ostvareni i kod PS-g-SK kopolimera, gde se derivat morfolina, takođe, pokazao kao najbolji aktivator reakcije polimerizacije. Za razliku od PS-g-SK kopolimera gde korišćenjem derivata piperazina nije došlo do reakcije kalemljenja, u slučaju PMKK-g-SK kopolimera, reakcija kalemljenja se odigrala, ali i dalje je derivat piperazina bio jedan od najvećih inhibitora ove reakcije. Kod preostalih tercijarnih amina slične strukture (DEEA, DMEA i trietilamin) veliki uticaj na G, takođe, ima kiselost amina, što se može videti poređenjem pK_a sa G vrednostima, gde je sa porastom kiselosti (padom pK_a vrednosti) rastao i stepen kalemljenja. Najveću G vrednost pokazao je DEEA (24,69 %), koji je jedini iz ove grupe amina pokazao aktivatorsko dejstvo na reakciju kalemljenja, zatim DMEA (21,12 %) i na kraju trietilamin, koji je i najslabija kiselina, sa G vrednošću od 16,66 %. Poređenjem pK_a vrednosti primarnih amina vidi se da su ove vrednosti jako bliske, pa bi trebalo očekivati i da su dobijene G vrednosti približno jednake. Ali iz dobijenih rezultata zaključeno je da G vrednosti opadaju sa produženjem alkil niza, od 16,93 % kod *n*-propilamina do 9,52 % kod *n*-heksilamina. Izuzetak od ovog pravila je izobutilamin, koji je pokazao da sterna faktori (mogućnost prilaska molekula amina molekulu inicijatora je jednostavniji kod izobutilamina u poređenju sa ostalim primarnim aminima) imaju veliki uticaj na reakciju kalemljenja, što se vidi i po G vrednosti, koja iznosi 20,56 %, i koja je veća od vrednosti dobijene kod *n*-propilamina. Na osnovu ovih istraživanja može se zaključiti da kiseli aktivatori, sa što nižom pK vrednošću pogoduju reakcijama kalemljenja PMKK na skrob.

3.2.3.6 Uticaj količine amina

Nakon praćenja uticaja vrste amina, praćen je i uticaj količine amina na G. Ovaj uticaj je praćen u sintezama u kojima su korišćeni svi prethodno nabrojani amini, a količina amina je povećana na 0,002 mol, tj. novi odnos inicijator:aktivator iznosio je

1:2. Cilj ovog ispitivanja je bio dalje povećanje G vrednosti iznad do sada najveće dobijene vrednosti od 40,92 % i dobijanje većeg broja kopolimera sa stepenom kalemljenja većim od referentne vrednosti od 22,94 % dobijenoj u sintezi u kojoj nije korišćen amin kao aktivator. Rezultati ovog ispitivanja prikazani su u Tabeli 3.14. zajedno sa G vrednostima ostvarenim u sintezama pri količini amina od 0,001 mol, radi lakšeg poređenja.

Tabela 3.14. Uticaj amina u količini od 0,001 i 0,002 mol na G pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera.

Aminoaktivator	G (%)	
	Količina amina (mol)	
	0,001	0,002
<i>n</i> -propilamin	16,93	26,99
izobutilamin	20,56	22,65
<i>n</i> -pentilamin	14,89	20,69
<i>n</i> -heksilamin	9,52	18,50
DMEA	21,12	34,72
DEEA	24,69	24,81
triethylamin	16,66	21,58
1-(2-hidroksietil)piperazin	15,63	11,84
4-(2-hidroksietil)morfolin	40,92	17,09

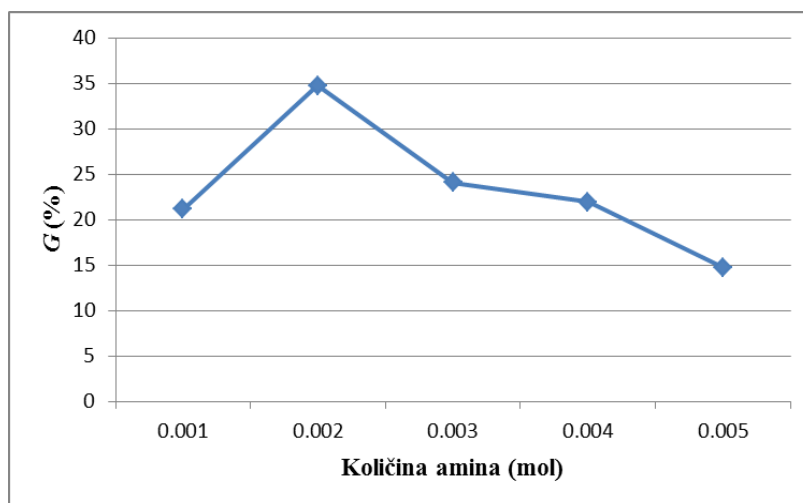
Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3.14., može se primetiti da je sa porastom količine amina rastao i G, osim u slučaju 1-(2-hidroksietil)piperazina i 4-(2-hidroksietil)morfolina. Derivat piperazina se ponašao kao izraziti inhibitor reakcije kalemljenja, bez obzira na količinu. Derivat morfolina postao je inhibitor reakcije kalemljenja, kada je dodavan u količini od 0,002 mol, dok je u količini od 0,001 mol

pokazao izvanredne aktivatorske osobine (pokazao se kao najbolji aktivator), dajući stepen kalemljenja od 40,92 %. Pored DEEA, aktivatori reakcije kalemljenja postali su i DMEA i *n*-propilamin, dok je kod ostalih amina povećanje G vrednosti bilo nedovoljno da bi se pokazao aktivatorski efekat na reakciju kalemljenja. Povećanjem količine DEEA sa 0,001 na 0,002 mol nije zapažen neki veliki porast G vrednosti, tako da se može reći da povećanje količine nije uticalo na aktivatorske sposobnosti DEEA. Iz Tabele 3.14. vidi se da su najveća povećanja stepena kalemljenja ostvarena kod *n*-propilamina i DMEA. U slučaju *n*-propilamina ovo povećanje iznosilo je oko 59 %, dok je kod DMEA bilo oko 65 % (G vrednost je povećana za 10,06 % kod *n*-propilamina i 13,60 % kod DMEA).

Pošto se najveći porast stepena kalemljenja javio kod *N,N*-dimetiletanolamina, sa ovim aminom je vršeno dalje ispitivanje zavisnosti G vrednosti od povećanja količine amina. U ovom ispitivanju DMEA je korišćen u količinama od 0,003, 0,004 i 0,005 mol (molski odnos inicijator:aktivator je iznosio 1:3; 1:4; i 1:5), a dobijeni rezultati zajedno sa G vrednostima iz sinteza gde je količina ovog amina iznosila 0,001 i 0,002 mol su prikazani u Tabeli 3.15. i na Slici 3.19..

Tabela 3.15. Uticaj količine DMEA na G (%) pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

DMEA (mol)	Molski odnos KPS: DMEA	G (%)
0,001	1:1	21,12
0,002	1:2	34,72
0,003	1:3	24,07
0,004	1:4	21,96
0,005	1:5	14,76



Slika 3.19. Grafički prikaz uticaja količine DMEA na G (%) pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera

Na osnovu rezultata iz Tabele 3.15. i sa Slike 3.19., može se videti da je najveća G vrednost postignuta kada je DMEA korišćen u količini od 0,002 mol. Sa daljim povećanjem količine aktivatora dolazilo je do pada G vrednosti. Povećanjem količine aktivatora na 0,003 mol, zabeležen je pad stepena kalemljenja, ali se i u ovom slučaju moglo reći da je DMEA imao aktivatorsko dejstvo na reakciju kalemljenja, jer je dobijena G vrednost bila veća od referentne vrednosti (24,07 % prema 22,94 %). Dalje povećanje količine DMEA pretvorilo je ovaj amin iz aktivatora u inhibitora reakcije kalemljenja, ali je G vrednost za količinu DMEA od 0,004 mol bila veća od G vrednosti za količinu amina od 0,001 mol. Može se zaključiti da je DMEA imao aktivatorsko dejstvo kada je korišćen u količinama od 0,002 i 0,003 mol, a u količinama većim ili manjim od ove dve vrednosti imao je inhibitorsko dejstvo na reakciju kalemljenja PMKK na SK. Verovatno objašnjenje za ovakav uticaj DMEA na stepen kalemljenja leži u mehanizmu inicijacije. DMEA, tj. amini uopšte, imali su ulogu da snize E_a potrebnu za raspad KPS na primarne radikale. Sa povećanjem količine amina u odnosu na inicijator do neke optimalne vrednosti (u ovom slučaju 1:2 ili 1:3) rastao je i broj stvorenih radikala koji su inicirali reakciju polimerizacije. Sa daljim povećanjem količine amina, stvoreni radikali zajedno sa molekulima amina su se trošili u sporednim reakcijama, kao što su reakcije terminacije ili homopolimerizacije MKK, ili reakcije amina sa rastvaračem ili kiseonikom, što je dovelo da amin u datim količinama postane inhibitor reakcije polimerizacije.

Na osnovu svih dosadašnjih ispitivanja uticaja različitih reakcionih parametara na stepen kalemljenja PMKK na SK, sinteza u kojoj je dobijena najveća vrednost stepena kalemljenja od 40,92 % bila je sinteza u kojoj je koncentracija monomera iznosila 0,775 mol/dm³, količina inicijatora 0,001 mol, pH vrednost 2,8, uz korišćenje 4-(2-hidroksietil)morfolina kao aktivatora, u količini od 0,001 mol, na temperaturi od 70 °C, dok je optimalno reakciono vreme bilo 150 min.

Do sada u literaturi nije zabeleženo istraživanje koje se bavilo uticajem različitih amina na sintezu PMKK-g-SK kopolimera, tako da je istraživanje prikazano u ovoj disertaciji prvo u oblasti. Međutim, veliki broj istraživanja je sproveden na MMK [249, 250, 258, 259], gde su neke od reakcija bile i fotoinicirane u prisustvu različitih amina [264-267], kao i na dimetakrilatnim monomerima koji se koriste za proizvodnju dentalnih i ortopedskih materijala. *Mostafa et al.*, su ispitali uticaj količine TMEDA na G vrednost pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera uz korišćenje KPS-a kao inicijatora, pri čemu su došli do zavisnosti koja se slaže sa podacima prikazanim u ovoj disertaciji, da sa povećanjem količine aktivatora do neke vrednosti, G raste, a sa daljim povećanjem količine aktivatora, G opada [242]. Maksimalno ostvarene G vrednosti pri sintezi PMKK-g-SK kopolimera u literaturi iznosile su od oko 16,7 % do oko 33 % za sinteze bez korišćenja amina kao aktivatora [245, 246] i oko 30 % za sinteze u kojima je korišćen TMEDA [242]. Na osnovu prikazanih G vrednosti može se reći da je stepen kalemljenja postignut u ovom doktoratu od 40,92 %, veći od svih vrednosti prikazanih u literaturi.

3.3 Biodegradacija PS-g-SK kopolimera u zemljištu

Dobijeni PS-g-SK polimeri podvrgnuti su biodegradaciji u zemljištu. Za ovaj eksperiment korišćena su tri tipa komercijalnog zemljišta: zemljište bogato humusnim materijama (crnica), zemljište za uzgajanje kaktusa i zemljište za uzgajanje orhideja, koja su odabrana jer približno odgovaraju nekim čestim zemljištima koja se sreću u Republici Srbiji (Poglavlje 2.2.1) [316-318]. U ovom eksperimentu su korišćeni samo neki od sintetisanih kopolimera. Za praćenje biodegradacije korišćeno je 11 uzoraka, koji su prikazani u Tabeli 3.16.. U tabeli je navedena G vrednost za svaki uzorak, kao i

korišćeni aminoaktivator. Količina aminoaktivatora iznosila je 0,002 mol, osim u sintezama gde je drugačije navedeno.

Tabela 3.16. *Uzorci PS-g-SK kopolimera korišćeni u procesu biodegradacije*

Redni broj uzorka	Aminoaktivator	G (%)
1	Bez aminoaktivatora	16,24
2	DMEA (0,001 mol)	32,55
3	DMEA (0,002 mol)	25,90
4	DMEA (0,004 mol)	25,67
5	DMEA (0,006 mol)	6,91
6	DEEA	12,93
7	Trietilamin	25,27
8	<i>n</i> -propilamin	20,91
9	Izobutilamin	27,30
10	<i>n</i> -heksilamin	18,37
11	4-(2-hidroksietil)morfolin	28,45

Iz Tabele 3.16. može se videti da se G vrednosti uzoraka korišćenih za biodegradaciju veoma razlikuju i da su ove vrednosti između 6,91 i 32,55 %, a ovako raznoliki uzorci su odabrani da bi bio ispitan uticaj stepena kalemljenja na stepen biodegradacije, tj. da bi se videlo u kojoj meri se razlikuje biodegradacija uzoraka sa različitim G vrednostima. Odabrani uzorci su bili sintetisani bez i sa upotrebom aminoaktivatora. Ispitana je i biodegradacija uzoraka koji su sintetisani uz korišćenje istog amina (DMEA), ali u različitim količinama od 0,001 do 0,006 mol.

Gubici masa uzoraka tokom biodegradacije u različitim tipovima zemljišta prikazani su u Tabelama od 3.17. do 3.19..

Tabela 3.17. *Gubitak mase uzoraka PS-g-SK kopolimera i PS zakopanih u zemljištu bogatom humusnim materijama tokom 6 meseci*

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	PS
0	0,2272	0,2830	0,1950	0,2801	0,2335	0,2513	0,2414	0,2721	0,2698	0,2744	0,2578	0,2664
15	0,2178	0,2739	0,1872	0,2789	0,2241	0,2407	0,2347	0,2665	0,2624	0,2663	0,2493	0,2664
30	0,2142	0,2710	0,1885	0,2698	0,2121	0,2341	0,2321	0,2634	0,2570	0,2622	0,2455	0,2662
45	0,2076	0,2671	0,1805	0,2597	0,1982	0,2300	0,2304	0,2601	0,2506	0,2582	0,2421	0,2663
60	0,2105	0,2720	0,1820	0,2536	0,1902	0,2360	0,2291	0,2632	0,2528	0,2596	0,2444	0,2668
75	0,2033	0,2652	0,1765	0,2250	0,1751	0,2302	0,2270	0,2592	0,2439	0,2535	0,2405	0,2663
90	0,1970	0,2638	0,1741	0,2001	0,1742	0,2287	0,2257	0,2578	0,2407	0,2541	0,2390	0,2664
105	0,2028	0,2684	0,1762	0,1898	0,1702	0,2361	0,2252	0,2573	0,2369	0,2520	0,2385	0,2668
120	0,2031	0,2693	0,1767	0,1923	0,1727	0,2389	0,2214	0,2575	0,2342	0,2509	0,2386	0,2667
135	0,1924	0,2554	0,1692	0,1714	0,1363	0,2280	0,2197	0,2502	0,2224	0,2350	0,2321	0,2664
150	0,1761	0,2318	0,1563	0,1222	0,0893	0,2097	0,2126	0,2398	0,2041	0,2132	0,2233	0,2664
165	0,1819	0,2298	0,1579	0,1217	0,0882	0,2179	0,2121	0,2401	0,2032	0,2143	0,2242	0,2667
180	0,1775	0,2299	0,1581	0,1199	0,0873	0,2127	0,2114	0,2394	0,2030	0,2139	0,2242	0,2666

Tabela 3.18. Gubitak mase uzoraka PS-g-SK kopolimera i PS zakopanih u zemljištu za uzgajanje kaktusa tokom 6 meseci

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	PS
0	0,2458	0,2721	0,2540	0,2754	0,2210	0,2409	0,2580	0,2368	0,2437	0,2492	0,2440	0,2553
15	0,2213	0,2590	0,2382	0,2636	0,2275	0,2294	0,2488	0,2291	0,2399	0,2371	0,2355	0,2551
30	0,1692	0,2361	0,2345	0,2428	0,1983	0,2300	0,2312	0,2160	0,2344	0,2196	0,2404	0,2549
45	0,0892	0,1726	0,2141	0,1791	0,1217	0,1965	0,1726	0,0971	0,2145	0,1247	0,1772	0,2552
60	0,0751	0,1434	0,1999	0,1481	0,0829	0,1672	0,1378	0,0746	0,1941	0,0747	0,1335	0,2553
75	0,0730	0,1338	0,1735	0,1362	0,0694	0,1396	0,1025	0,0687	0,1676	0,0596	0,1167	0,2555
90	0,0676	0,1273	0,1567	0,1230	0,0540	0,1274	0,0949	0,0655	0,1526	0,0550	0,1084	0,2554
105	0,0653	0,1266	0,1489	0,1172	0,0500	0,1188	0,0919	0,0652	0,1452	0,0509	0,1011	0,2554
120	0,0883	0,1244	0,1614	0,1204	0,0512	0,1309	0,0964	0,0683	0,1258	0,0503	0,1008	0,2559
135	0,0692	0,1221	0,1348	0,1169	0,4896	0,1254	0,0920	0,679	0,1217	0,0498	0,0981	0,2556
150	0,0689	0,1187	0,1298	0,1131	0,0451	0,1238	0,0905	0,0721	0,1155	0,0489	0,0935	0,2553
165	0,0688	0,1185	0,1272	0,1123	0,0429	0,1195	0,0886	0,0670	0,1138	0,0489	0,0923	0,2554
180	0,0661	0,1169	0,1231	0,1078	0,0413	0,1127	0,0881	0,0627	0,1105	0,0487	0,0919	0,2553

Tabela 3.19. Gubitak mase uzoraka PS-g-SK kopolimera i PS zakopanih u zemljištu za uzgajanje orhideja tokom 6 meseci

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	PS
0	0,1981	0,2708	0,2764	0,2906	0,2609	0,2372	0,2601	0,2657	0,2471	0,2449	0,2717	0,2428
15	0,1928	0,2638	0,2694	0,2862	0,2536	0,2304	0,2560	0,2623	0,2421	0,2425	0,2675	0,2426
30	0,1823	0,2533	0,2569	0,2781	0,2390	0,2256	0,2492	0,2525	0,2358	0,2364	0,2612	0,2426
45	0,1741	0,2493	0,2488	0,2757	0,2300	0,2137	0,2470	0,2469	0,2338	0,2237	0,2599	0,2428
60	0,1641	0,2460	0,2462	0,2701	0,2184	0,2086	0,2418	0,2414	0,2294	0,2101	0,2568	0,2425
75	0,1503	0,2412	0,2440	0,2695	0,1882	0,2063	0,2411	0,2339	0,2294	0,1930	0,2573	0,2426
90	0,1443	0,2373	0,2402	0,2670	0,1745	0,2039	0,2398	0,2284	0,2259	0,1857	0,2554	0,2428
105	0,1438	0,2383	0,2453	0,2721	0,1696	0,2096	0,2437	0,2260	0,2287	0,1831	0,2614	0,2431
120	0,1273	0,2287	0,2363	0,2603	0,1378	0,1983	0,2338	0,2114	0,2228	0,1740	0,2528	0,2430
135	0,1198	0,2240	0,2311	0,2483	0,1119	0,1956	0,2262	0,1964	0,2136	0,1625	0,2473	0,2428
150	0,1162	0,2175	0,2219	0,2414	0,0983	0,1912	0,2236	0,1825	0,2083	0,1537	0,2457	0,2428
165	0,1129	0,2139	0,2216	0,2382	0,0966	0,1910	0,2231	0,1681	0,2049	0,1470	0,2446	0,2430
180	0,1025	0,2097	0,2140	0,2368	0,0955	0,1914	0,2231	0,1558	0,2031	0,1406	0,2439	0,2429

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabelama od 3.17. do 3.19. može se primetiti da su uzorci razgrađivani različitim brzinama i u različitoj meri. Na osnovu ovih merenja, izračunat je procenat biodegradacije za svaki uzorak u svakom od tipova zemljišta, na osnovu sledeće formule:

$$\text{Biodegradacija u zemlji (\%)} = \frac{m_0 - m_x}{m_0} * 100$$

gde je m_0 masa uzorka na početku eksperimenta biodegradacije u zemlji, a m_x masa uzorka nakon vađenja iz zemlje, posle određenog vremena. Rezultati dobijeni nakon računanja procenta biodegradacije prikazani su u Tabeli 3.20..

Tabela 3.20. Procenat gubitka mase uzoraka PS-g-SK kopolimera i PS u različitim tipovima zemljišta nakon biodegradacije u trajanju od 6 meseci

Tip zemljišta*	Gubitak mase uzorka (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	PS
1	22,49	18,76	19,85	57,20	62,61	16,55	12,44	12,02	24,76	22,30	13,38	0,07
2	73,43	57,04	51,54	60,86	81,30	53,22	65,85	73,52	54,66	80,45	62,34	0,16
3	48,26	22,56	22,58	18,51	63,39	19,48	14,22	41,36	17,81	42,59	10,23	0,12

* 1-Zemljište bogato humusnim materijama (crnica);

2-Zemljište za uzgajanje kaktusa;

3-Zemljište za uzgajanje orhideja

Kao što se vidi iz Tabele 3.20., a kao što je i očekivano, mikroorganizmi odgovorni za biodegradaciju u različitim uzorcima zemljišta pokazali su različitu aktivnost i efikasnost biodegradacije pri istim uslovima. Najveći stepen biodegradacije zapažen je u zemljištu za uzgajanje kaktusa, gde je maksimalni procenat biodegradacije iznosio 81,30 %, zatim u zemljištu za uzgajanje orhideja sa maksimalnim procentom biodegradacije od 63,39 %, a na kraju sledi zemljište bogato humusnim materijama sa maksimalnim procentom biodegradacije od 62,61 %. Poređenjem svih uzoraka u sva tri tipa zemljišta, zaključeno je da je uzorak 5 imao najveći procentualni gubitak mase, nezavisno od tipa zemljišta. Ovo je uzorak koji je imao najmanju G vrednost u iznosu od 6,91 %, tj. imao je najveći sadržaj SK koji je izvor materija mikroorganizmima koji se nalaze u zemljištu, a odgovorni su za degradaciju. Na osnovu Tabele 3.20., može se

zaključiti da se za razliku od uzoraka kopolimera, pod istim eksperimentalnim uslovima, čist PS nije razgrađivao ni u jednom od tri tipa korišćenog zemljišta.

Kada je izvršena korelacija stepena biodegradacije i G vrednosti, primećeno je da je u slučaju zemljišta za uzgajanje kaktusa i orhideja postojala značajna negativna korelacija, za koju je statistička značajnost korelacije ($p \leq 0,1$) između procenta kalemljenja i stepena biodegradacije u zemljištu, prikazana kao procentualni gubitak mase (Tabela 3.21.). Kao što se može videti iz ove tabele, u slučaju zemljišta bogatog humusnim materijama, postojala je negativna korelacija između G vrednosti i procenta gubitka mase uzoraka tokom biodegradacije, ali se ova korelacija ne može smatrati značajnom jer se korelacioni parametri nisu uklapali u široko rasprostranjene vrednosti za statističku značajnost korelacije, $p \leq 0,1$, ili u još drastičnijem slučaju, $p \leq 0,05$. Sa povećanjem G vrednosti (smanjenjem procenta SK u kopolimeru) dolazilo je do smanjenja procentualnog gubitka mase kod uzoraka tokom biodegradacije. Veoma je interesantno da kada je uzorak 6 (DEEA se koristio kao aktivator) isključen iz statističke analize, korelacioni parametri između G vrednosti i procenta gubitka mase uzoraka tokom biodegradacije su poboljšani, tj. korelacija je postala značajna i u slučaju zemljišta bogatog humusnim materijama (Tabela 3.21.).

Tabela 3.21. *Korelacioni parametri između procenta gubitka mase i stepena kalemljenja u slučaju svih 11 uzoraka i nakon uklanjanja uzorka sintetisanog sa DEEA kao aktivatorom*

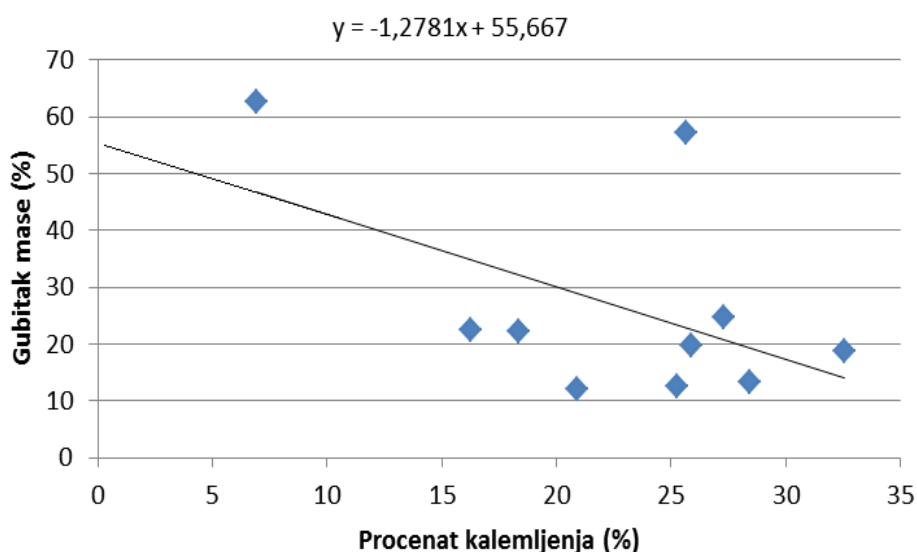
N*	Korelacioni parametri**	Zemljište bogato humusnim materijama	Zemljište za uzgajanje kaktusa	Zemljište za uzgajanje orhideja
11	R	-0,404	-0,578	-0,750
11	p	0,218	0,062	0,008
10	R	-0,768	-0,836	-0,912
10	p	0,016	0,003	0,000

* Broj uzoraka

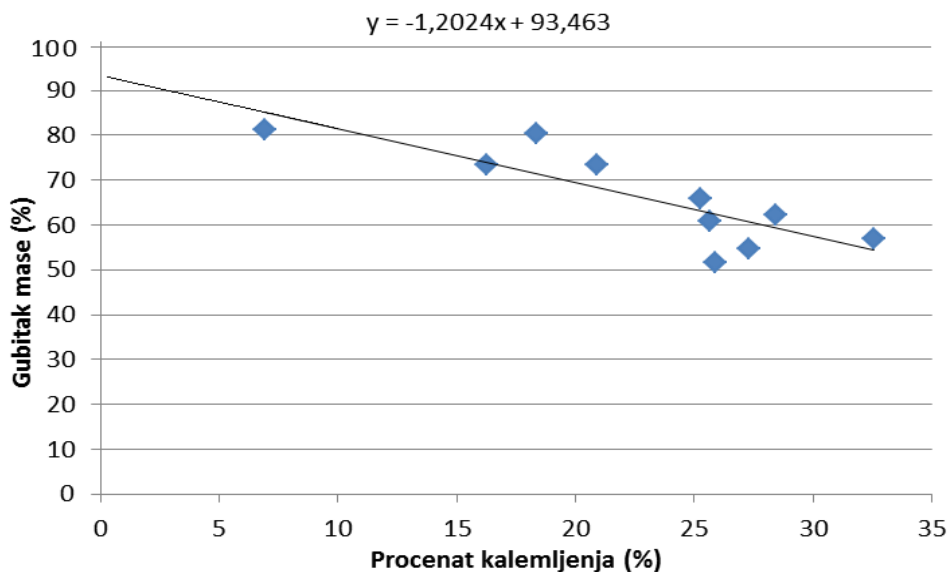
** R-koeficijent korelacije; p-statistička značajnost korelacije

Interesantno je da je isključivanjem uzorka 6, p vrednost smanjena u sva tri slučaja i imala je vrednosti niže od 0,05. Na osnovu ovih rezultata, očigledno je da su u reakciji kalemljenja, kada je DEEA korišćen kao aktivator, dobijeni proizvodi, koji se sa stanovišta načina biodegradacije razlikuju od svih ostalih dobijenih kopolimera, tj. njihova biodegradacija se odvijala na drugačiji način. Razlike najverovatnije potiču od različite trodimenzionalne strukture ovog kopolimera, ili različite distribucije PS i SK delova kopolimera, ili različite fleksibilnosti i mogućnosti prilaza (pristupa) mikroorganizama odgovornih za biodegradaciju delova kopolimera.

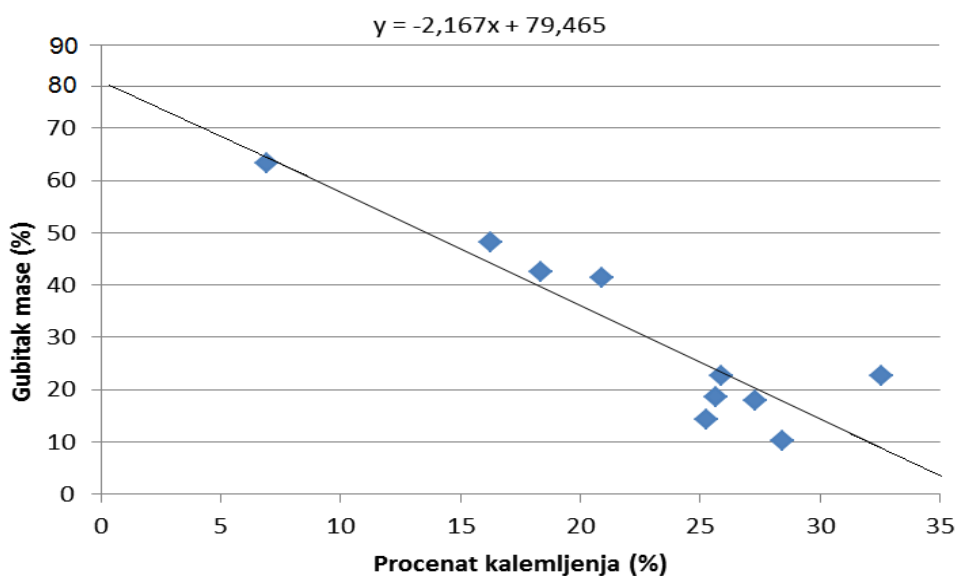
Jednačina koja povezuje procenat kalemljenja i procenat gubitka mase, u slučaju sve tri značajne korelacije, pokazuje različitu prirodu mikrobiološke degradacije kopolimera i različiti nivo mikrobiološke aktivnosti u tri različita tipa zemljišta. Jednačine korelacije, za sva tri tipa zemljišta, prikazane su na Slikama od 3.20. do 3.22.. Na ovim slikama prikazana je linearna zavisnost procenta gubitka mase i G vrednosti za svaki od tipova zemljišta.



Slika 3.20. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u zemljištu bogatom humusnim materijama



Slika 3.21. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u zemljištu za uzgajanje kaktusa



Slika 3.22. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u zemljištu za uzgajanje orhideja

Na osnovu korelacionih jednačina sa Slika 3.20. - 3.22. može se zaključiti da, kada bi stepen kalemljenja iznosio 0, tj. kada bi teorijski bio prisutan samo čist SK, stepen biodegradacije uzoraka ne bi bio 100 %, već 55 % za zemljište bogato humusnim materijama, 93 % za zemljište za uzgajanje kaktusa i oko 80 % za zemljište za uzgajanje orhideja. Ovo jasno pokazuje da i u slučaju najboljeg scenarija, sa potpunim

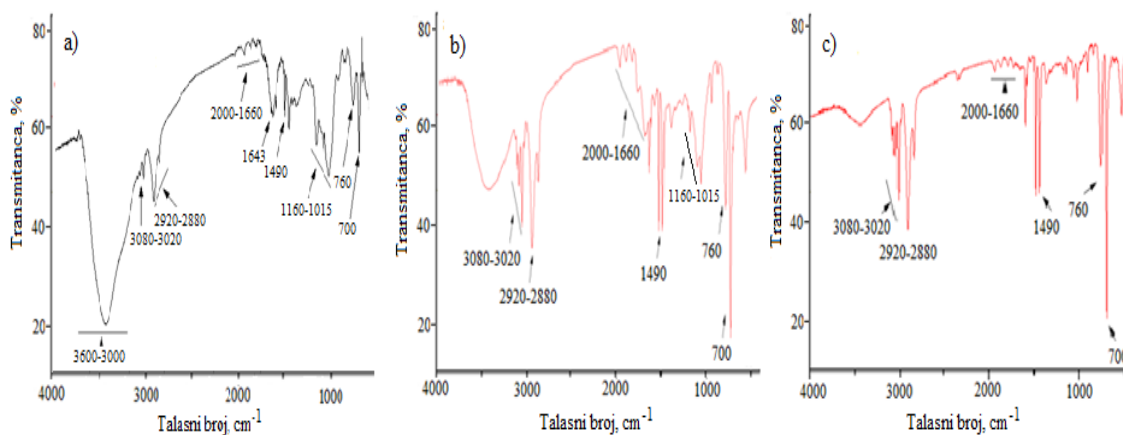
odsustvom nedegradabilne komponente, nakon 6 meseci biodegradacije kada je ravnoteža postignuta, mikroorganizmi u različitim tipovima zemljišta imaju različite mogućnosti za biodegradaciju SK, ali nijedan tip ovih mikroorganizama ne može u potpunosti da metaboliše prisutan SK u datom vremenu. Još jedan interesantan podatak koji opisuje biodegradaciju PS-g-SK kalemljenjih kopolimera u različitim tipovima zemljišta se može videti sa dijagrama prikazanih na Slikama 3.20. - 3.22. Teorijski, kada bi količina SK u kopolimeru bila veoma mala dolazilo bi do započinjanja procesa biodegradacije, ali kada SK ne bi bio prisutan (uzorak se sastoji samo od PS) do biodegradacije ne bi došlo. Međutim, do biodegradacije ne bi došlo kada bi kopolimer sadržavao SK, a količina PS bi bila veća od neke određene vrednosti koja je karakteristična za svaki od tipova zemljišta. Objašnjenje ovakvog ponašanja kopolimera u zemljištu može se dovesti u vezu sa strukturom kalemljenih kopolimera. U nekim delovima kopolimera, SK je zaštićen PS mrežom, pa samim tim postaje teže dostupan ili potpuno nedostupan prisutnim mikroorganizmima. Granična vrednost količine PS u kopolimeru koja bi sprečavala biodegradaciju je različita za svaki od tipova zemljišta i ne zavisi samo od strukture kopolimera već i od zajednica mikroorganizama. Stepni kalemljenja (x vrednosti) koji sprečavaju biodegradaciju ($y = 0$) mogu se očitati iz jednačina na Slikama 3.20. - 3.22. i oni iznose 43 % za zemljište bogato humusnim materijama, 77 % za zemljište za uzgajanje kaktusa i 37 % za zemljište za uzgajanje orhideja. Na osnovu ovih podataka može se videti da su G vrednosti koje bi dovodile do sprečavanja biodegradacije veće od G vrednosti korišćenih kopolimera, tako da su u ovom eksperimentu, logično, svi uzorci podlegli biodegradaciji u izvesnom stepenu.

U literaturi se mogu sresti radovi na temu biodegradacije blendi i kalemljenih kopolimera SK u zemljištu [168, 259, 304, 305, 306, 307, 314]. Prethodno navedeni rezultati za biodegradaciju različitih blendi SK i PS [304] i SK i PE [305, 307] u trajanju od 4 ili 6 meseci pokazali su zavisnost procenta biodegradacije od količine SK, a dobijene vrednosti biodegradacije su iznosile od 5 do 95 %. Kod kalemljenog kopolimera SK i poli(heksilen-adipata) [314] vrednosti biodegradacije u trajanju od 40 dana iznosile su oko 5,5 % kod kopolimera sa stepenom kalemljenja od 39,1 %, što je niže od vrednosti biodegradacije za PS-g-SK kopolimer ($G = 32,55$ %) nakon 45 dana (Tabele 3.17. do 3.19.). Za razliku od maksimalno ostvarene degradacije PS-g-SK kopolimera od 37 % u zemljištu u trajanju od 160 dana [168], rezultati degradacije PS-

g-SK kopolimera u tri različita tipa zemljišta, dobijeni u ovoj doktorskoj tezi, pokazali su znatno veće vrednosti degradacije; 62,61 % u zemljištu bogatom humusnim materijama, 63,39 % u zemljištu za uzgajanje orhideja i 81,30 % u zemljištu za uzgajanje kaktusa.

3.3.1 Karakterizacija PS-g-SK kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu

Kalemljeni kopolimeri PS i SK karakterisani su tokom i nakon biodegradacije u zemljištu FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom. Karakterizacija kopolimera je urađena sa ciljem praćenja promena koje se dešavaju tokom biodegradacionog procesa. Na Slici 3.23. prikazan je FTIR spektar PS-g-SK polimera sa stepenom kalemljenja od 20,91 %, pre i nakon biodegradacije, kao i FTIR spektar čistog PS, radi upoređivanja.

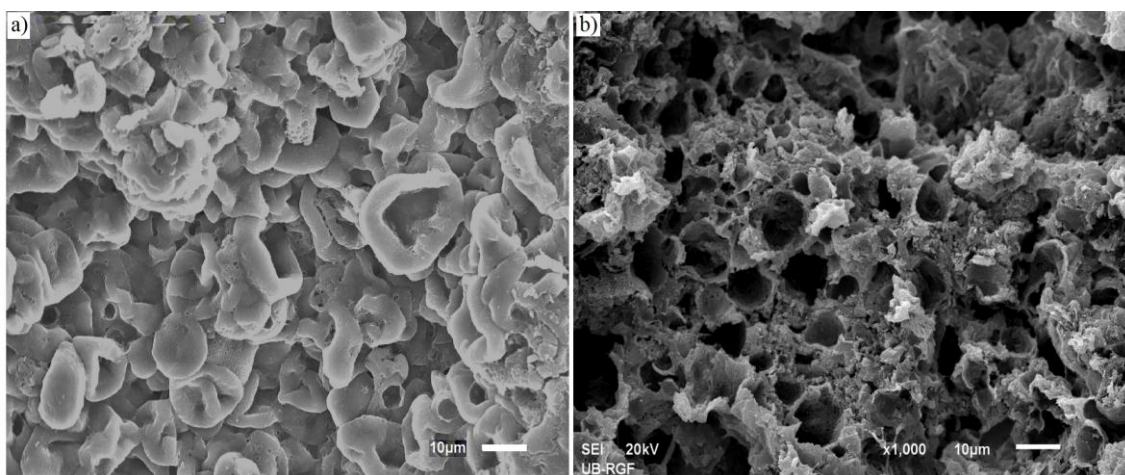


Slika 3.23. a) FTIR spektar PS-g-SK kopolimera sa procentom kalemljenja od 20,91 % pre biodegradacije i b) nakon biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa i c) FTIR spektar čistog PS

Na osnovu spektara sa Slike 3.23.b) i c) može se primetiti da su ovi spektri veoma slični. Kao što je poznato, prilikom razgradnje kalemljenih kopolimera u zemljištu, samo se SK razgrađuje, dok PS komponenta ostaje netaknuta, te bi sa porastom stepena biodegradacije spektar kopolimera trebao da sve više liči na spektar čistog PS. Kopolimer čiji je spektar pokazan na Slici 3.23.a) imao je stepen kalemljenja od 20,91 %. Na osnovu prethodnih rezultata, vidi se da je gubitak mase ovog kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa iznosio 73,52 %, pa se može pretpostaviti da je gotovo sav SK razgrađen u periodu od 6 meseci. U

preostaloj količini uzorka u velikoj većini se nalazio PS, pa se neki od karakterističnih pikova za SK ne zapažaju u FTIR spektru sa Slike 3.23.b). Traka SK koja je prisutna na spektru (b) nalazi se na talasnim brojevima od 1160 do 1015 cm^{-1} . Poređenjem spektara (b) i (c) vidi se da su svi karakteristični pikovi za čist PS prisutni i na spektru kopolimera nakon biodegradacije. Ovim je još jednom potvrđeno da su mikroorganizmi prisutni u zemljištu tokom biodegradacionog procesa razgrađivali samo molekule SK, dok je PS ostao u nepromenjenom obliku.

Pored FTIR spektroskopije, kalemljeni kopolimeri su karakterisani i SEM mikroskopijom za vreme i nakon biodegradacionog testa. Iako je biodegradacija trajala 6 meseci, SEM mikrografi su snimljeni i nakon 3 meseca, sa ciljem praćenja promena u morfologiji uzoraka. Na Slici 3.24. prikazni su SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera, stepena kalemljenja od 32,55 %, pre i nakon 3 meseca biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa.

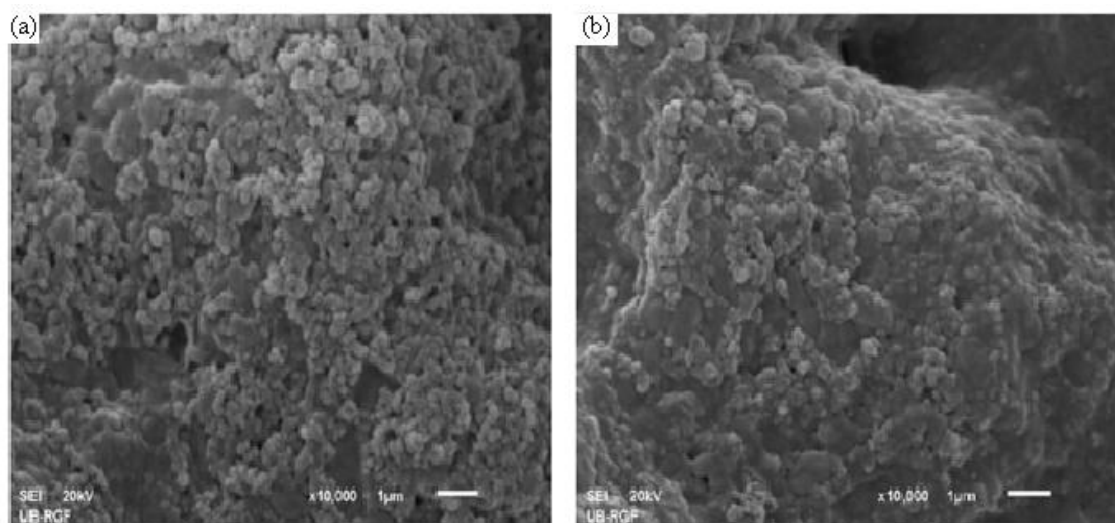


Slika 3.24. SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera ($G=32,55\%$) pre (a) i nakon 3 meseca biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa (b)

Na mikrografu (a) je prikazan uzorak sa najvećim stepenom kalemljenja, tj. najmanjom količinom SK, sa ciljem praćenja promene morfologije kod uzoraka za koje je očekivano da će imati manje procenata biodegradacije, na osnovu mehanizma po kome granule SK ostaju zarobljene unutar PS mreže i ne podležu biodegradaciji, tako da je samo manji deo ukupnog SK razgrađen. Sa SEM mikrografa sa Slike 3.24.b) i dalje se jasno mogu videti strukture SK i PS. Kao što se vidi PS komponenta, u obliku mreže, je

raspoređenja po granulama SK. Pored ovih struktura, na mikrografu su vidljive i šupljine kojih nema na SEM mikrografima pre biodegradacionog testa, a koje su posledica biodegradacionih procesa. Sa slike se vidi da su ove šupljine imale veličinu od 5 do 30 μm , što odgovara veličini SK granula, na osnovu čega se može zaključiti da je određeni deo granula SK razgrađen nakon 3 meseca biodegradacije. U unutrašnjosti uzorka verovatno postoje delovi u kojima je SK ostao zarobljen i kao takav neće podleći biodegradaciji pod uticajem mikroorganizama iz zemljišta duže od 6 meseci, ali ni videti na mikrografu.

Pored SEM mikrografa snimanih nakon 3 meseca biodegradacionog testa, snimani su i SEM mikrografi kopolimera nakon završetka biodegradacije (6 meseci). Na Slici 3.25. prikazani su mikrografi uzoraka sa različitim stepenom kalemljenja, nakon biodegradacije.



Slika 3.25. SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa; a) $G = 16,24 \%$ i b) $G = 25,27 \%$

Upoređivanjem mikrografa sa Slike 3.25. sa mikrografom čistog PS (Slika 3.4.b) zapaža se velika sličnost struktura. Na njima se vide isključivo aglomerati PS, dok se granule SK ne zapažaju. Na osnovu procenata biodegradacije za ova dva uzorka, može se zaključiti da je deo granula SK ostao u uzorcima (nije podlegao biodegradaciji), ali se na SEM mikrografima ne primećuju, jer su granule SK smeštene u unutrašnjosti uzorka verovatno zarobljene PS mrežom, koja je sprečavala napad mikroorganizama. Kada se

ova dva mikrografa porede sa mikrografima na Slici 3.24. jasno se uočava razlika, tj. nakon 6 meseci biodegradacionog testa na mikrografima se ne primećuju granule SK, kao ni šupljine nastale njihovom biodegradacijom. Na osnovu mikrografa može se zaključiti da su sve granule SK koje su bile dostupne napadu mikroorganizama biodegradovane, tako da se na površini uzorka mogu zapaziti samo aglomerati PS, što je predstavljalo još jedan dokaz da je nakon 6 meseci biodegradacija završena.

Na osnovu FTIR spektara i SEM mikrografa za vreme i nakon biodegradacije zaključeno je da je došlo do biodegradacije uzoraka kopolimera pod uticajem mikroorganizama prisutnih u zemljištu. Na osnovu ovih karakterizacionih metoda, na kraju biodegradacionog procesa, primećeno je prisustvo samo PS komponente polimera na SEM mikrografima, dok su se neki karakteristični pikovi SK javili na FTIR spektrima kopolimera nakon biodegradacije, što je upućivalo na nepotpunu razgradnju SK. Pošto je iz statističkih analiza i rezultata merenja gubitka mase uzoraka tokom biodegradacije takođe bilo poznato da se SK ne razrađuje u potpunosti, pretpostavljeno je da je preostali deo SK (manji deo od ukupne količine SK) ostao zarobljen PS lancima (mrežom), a potvrda ove teze vidljiva je na FTIR spektrima kopolimera, gde je preostala količina SK u uzorcima dovela do pojave nekih karakterističnih pikova, dok se na SEM mikrografima granule SK na površini uzoraka ne vide, što potvrđuje da su one zarobljene u unutrašnjosti PS mreže.

3.4 Biodegradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu

PMKK-g-SK kopolimeri su, slično PS-g-SK kopolimerima, podvrgnuti biodegradaciji u tri različita tipa zemljišta (zemljištu bogatom humusnim materijama, zemljištu za uzgajanje kaktusa i zemljištu za uzgajanje orhideja) u cilju praćenja uticaja procenta kalemljenja na stepen biodegradacije, kao i uticaja tipa zemljišta na brzinu biodegradacije. U eksperimentu biodegradacije nisu korišćeni svi sintetisani kopolimeri, već samo neki od njih, koji su prikazani u Tabeli 3.22., zajedno sa procentima kalemljenja i aminima koji su korišćeni kao aktivatori polimerizacione reakcije. Neki od uzoraka su sintetisani bez korišćenja amina. Količina amina iznosila je 0,001 mol, osim tamo gde je drugačije navedeno.

Tabela 3.22. Uzorci PMKK-g-SK kopolimera korišćeni u biodegradacionom procesu

Redni broj uzorka	Aminoaktivator	Stepen kalemljenja (%)
1	Bez aminoaktivatora	10,98
2	Bez aminoaktivatora	16,02
3	Bez aminoaktivatora	8,57
4	Bez aminoaktivatora	13,18
5	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin	21,12
6	4-(2-hidroksietil)morfolin	40,92
7	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin (0,002 mol)	34,72
8	<i>N,N</i> -dimetiletanolamin (0,004 mol)	21,96
9	<i>n</i> -propilamin (0,002 mol)	26,99
10	<i>n</i> -heksilamin (0,002 mol)	18,50

Rezultati merenja gubitka mase uzoraka prikazani su u Tabelama 3.23. - 3.25..

Tabela 3.23. Gubitak mase uzoraka PMKK-g-SK kopolimera i PMKK u zemljištu bogatom humusnim materijama tokom 6 meseci

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)										PMKK
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	0,2380	0,2333	0,2335	0,2450	0,1997	0,2452	0,2221	0,2648	0,2337	0,2534	0,2279
10	0,2293	0,2255	0,2217	0,2377	0,1895	0,2466	0,2151	0,2606	0,2269	0,2442	0,2202
20	0,2137	0,2231	0,2007	0,2105	0,1859	0,2460	0,2063	0,2359	0,2247	0,2376	0,2685
30	0,2111	0,2174	0,1884	0,2120	0,1796	0,2463	0,2066	0,2320	0,2259	0,2328	0,1266
40	0,1937	0,1983	0,1706	0,1964	0,1616	0,2268	0,1975	0,1998	0,2112	0,2134	0,0137
50	0,1900	0,1949	0,1625	0,1852	0,1513	0,2036	0,1935	0,1888	0,2054	0,2075	0,0051
60	0,1836	0,1893	0,1531	0,1691	0,1444	0,1637	0,1851	0,1690	0,1930	0,1968	0,0036
70	0,1737	0,1823	0,1444	0,1591	0,1353	0,1324	0,1773	0,1617	0,1786	0,1869	0,0016
80	0,1672	0,1799	0,1433	0,1585	0,1350	0,1114	0,1757	0,1604	0,1772	0,1859	0,0019
90	0,1625	0,1758	0,1375	0,1538	0,1200	0,0959	0,1753	0,1513	0,1713	0,1822	0,0020
100	0,1613	0,1736	0,1333	0,1535	0,1180	0,0764	0,1719	0,1470	0,1497	0,1769	0,0007
110	0,1564	0,1614	0,1279	0,1469	0,1086	0,0707	0,1647	0,1401	0,1338	0,1678	0,0002
120	0,1566	0,1578	0,1260	0,1470	0,1080	0,0684	0,1641	0,1405	0,1180	0,1667	0,0010
130	0,1539	0,1528	0,1199	0,1429	0,1053	0,0654	0,1606	0,1365	0,1132	0,1611	/
140	0,1476	0,1475	0,1097	0,1378	0,0989	0,0541	0,1525	0,1264	0,0959	0,1520	/
150	0,1449	0,1428	0,1053	0,1335	0,0863	0,0480	0,1476	0,1124	0,0716	0,1443	/
160	0,1370	0,1386	0,0959	0,1249	0,0582	0,0439	0,1422	0,1037	0,0653	0,1249	/
170	0,1301	0,1185	0,0799	0,1167	0,0404	0,0428	0,1352	0,0982	0,0639	0,1209	/
180	0,1181	0,1071	0,0522	0,0859	0,0406	0,0440	0,1194	0,0920	0,0576	0,0876	/

Tabela 3.24. Gubitak mase uzoraka PMKK-g-SK kopolimera i PMKK u zemljištu za uzgajanje kaktusa tokom 6 meseci

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)										PMKK
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0	0,2249	0,2463	0,2364	0,2540	0,2049	0,2058	0,2156	0,2366	0,2485	0,2415	0,2335
10	0,2151	0,2345	0,2057	0,2455	0,1924	0,2080	0,2068	0,2387	0,2392	0,2334	0,2332
20	0,1947	0,2129	0,1535	0,2168	0,1800	0,1817	0,2053	0,2341	0,2406	0,2320	0,1256
30	0,1724	0,1981	0,1210	0,1929	0,1612	0,1618	0,2010	0,2251	0,2326	0,2166	0,0960
40	0,1346	0,1815	0,0966	0,1666	0,1386	0,1304	0,1794	0,1899	0,2026	0,1828	0,0747
50	0,1123	0,1710	0,0855	0,1546	0,1256	0,1225	0,1555	0,1693	0,1869	0,1660	0,0673
60	0,0864	0,1529	0,0641	0,1366	0,1023	0,0975	0,1482	0,1468	0,1723	0,1454	0,0449
70	0,0719	0,1375	0,0473	0,1122	0,0724	0,0868	0,1306	0,1293	0,1641	0,1272	0,0392
80	0,0553	0,1189	0,0357	0,0958	0,0491	0,0812	0,1209	0,1146	0,1570	0,1059	0,0384
90	0,0400	0,1062	0,0276	0,0864	0,0389	0,0750	0,1095	0,1042	0,1517	0,0905	0,0384
100	0,0293	0,0909	0,0215	0,0709	0,0310	0,0495	0,0964	0,0952	0,1410	0,0829	0,0413
110	0,0241	0,0788	0,0175	0,0645	0,0277	0,0416	0,0862	0,0838	0,1287	0,0745	0,0368
120	0,0240	0,0732	0,0187	0,0579	0,0279	0,0405	0,0777	0,0791	0,1241	0,0716	0,0422
130	0,0205	0,0651	0,0175	0,0531	0,0258	0,0382	0,0736	0,0725	0,1182	0,0674	0,0406
140	0,0178	0,0539	0,0174	0,0470	0,0235	0,0337	0,0615	0,0614	0,1031	0,0551	0,0385
150	0,0140	0,0468	0,0171	0,0449	0,0223	0,0318	0,0498	0,0610	0,0882	0,0452	0,0394
160	0,0123	0,0459	0,0166	0,0436	0,0231	0,0328	0,0420	0,0612	0,0804	0,0370	0,0421
170	0,0089	0,0424	0,0160	0,0442	0,0259	0,0347	0,0390	0,0605	0,0740	0,0326	0,0436
180	0,0073	0,0426	0,0138	0,0424	0,0249	0,0344	0,0352	0,0609	0,0751	0,0291	0,0387

Tabela 3.25. Gubitak mase uzoraka PMKK-g-SK kopolimera i PMKK u zemljištu za uzgajanje orhideja tokom 6 meseci

Vreme trajanja degradacije (dani)	Masa uzorka (g)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	PMKK
0	0,2354	0,2417	0,2253	0,2421	0,2085	0,2281	0,2153	0,2358	0,2216	0,2455	0,2433
10	0,2116	0,1909	0,2190	0,2353	0,1897	0,2301	0,2012	0,2313	0,1991	0,2154	0,2492
20	0,1470	0,0827	0,1522	0,1465	0,1146	0,1983	0,1470	0,1648	0,1338	0,1330	0,2032
30	0,0575	0,0480	0,0701	0,0677	0,0533	0,1796	0,1047	0,0739	0,0977	0,0682	0,1362
40	0,0322	0,0198	0,0352	0,0453	0,0273	0,0905	0,0670	0,0548	0,0764	0,0414	0,0389
50	0,0258	0,0110	0,0278	0,0383	0,0219	0,0545	0,0483	0,0445	0,0499	0,0260	0,0035
60	0,0239	0,0071	0,0240	0,0340	0,0188	0,0318	0,0430	0,0415	0,0339	0,0191	0,0010
70	0,0199	0,0011	0,0192	0,0277	0,0140	0,0232	0,0380	0,0364	0,0104	0,0125	/
80	0,0186	/	0,0186	0,0269	0,0137	0,0218	0,0332	0,0348	0,0062	0,0102	/
90	0,0191	/	0,0170	0,0266	0,0138	0,0227	0,0352	0,0343	0,0050	0,0098	/
100	0,0181	/	0,0160	0,0255	0,0139	0,0224	0,0281	0,0328	/	0,0087	/
110	0,0165	/	0,0134	0,0238	0,0113	0,0199	0,0246	0,0295	/	0,0076	/
120	0,0180	/	0,0148	0,0239	0,0133	0,0206	0,0224	0,0299	/	0,0075	/
130	0,0170	/	0,0128	0,0246	0,0104	0,0190	0,0215	0,0289	/	0,0076	/
140	0,0152	/	0,0108	0,0205	0,0084	0,0173	0,0132	0,0257	/	0,0051	/
150	0,0161	/	0,0121	0,0211	0,0097	0,0177	0,0139	0,0260	/	0,0061	/
160	0,0159	/	0,0132	0,0216	0,0094	0,0180	0,0152	0,0297	/	/	/
170	/	/	/	0,0212	/	0,0174	/	0,0270	/	/	/
180	/	/	/	0,0195	/	0,0162	/	0,0250	/	/	/

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabelama 3.23. – 3.25. vidi se da su mikroorganizmi prisutni u različitim tipovima zemljišta, imali različit uticaj na brzinu biodegradacije uzoraka PMKK-g-SK kopolimera. Pored brzine biodegradacije, razlikovale su se i vrednosti gubitaka mase uzoraka u različitim tipovima zemljišta. Na osnovu vrednosti gubitaka mase uzoraka iz Tabela 3.23. - 3.25. izračunati su procenti biodegradacije za svaki uzorak u svakom od tipova zemljišta, na način predstavljen kod biodegradacije PS-g-SK kopolimera. Rezultati izračunatih gubitaka mase uzoraka, u procentima, prikazani su u Tabeli 3.26..

Tabela 3.26. Procenat gubitka mase uzoraka PMKK-g-SK kopolimera i PMKK u različitim tipovima zemljišta nakon biodegradacije u trajanju od 6 meseci

Tip zemljišta *	Gubitak mase uzorka (%)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	PMKK
1	50,38	54,09	77,64	64,94	79,77	82,54	46,24	65,26	75,35	65,43	99,91
2	96,75	82,78	94,16	83,31	89,11	84,55	83,67	74,43	70,22	87,95	83,43
3	93,54	100	95,21	91,94	95,97	92,24	93,87	89,40	97,74	97,92	100

* 1-Zemljište bogato humusnim materijama (crnica);

2-Zemljište za uzgajanje kaktusa;

3-Zemljište za uzgajanje orhideja

Na osnovu rezultata gubitaka mase uzoraka u različitim tipovima zemljišta vidi se da su procenti gubitaka mase različiti u različitim tipovima zemljišta. Na osnovu ovih vrednosti primećeno je da su najveći gubici mase uzoraka postignuti u zemljištu za uzgajanje orhideja, gde su svi uzorci imali gubitak mase veći od 89 %. Zatim, sledi zemljište za uzgajanje kaktusa gde su zabeleženi gubici mase koji su varirali od 70 pa sve do približno 97 % i na kraju zemljište bogato humusnim materijama gde su gubici mase iznosili od 46,2 do 82,5 %, ne računajući uzorak čiste PMKK.

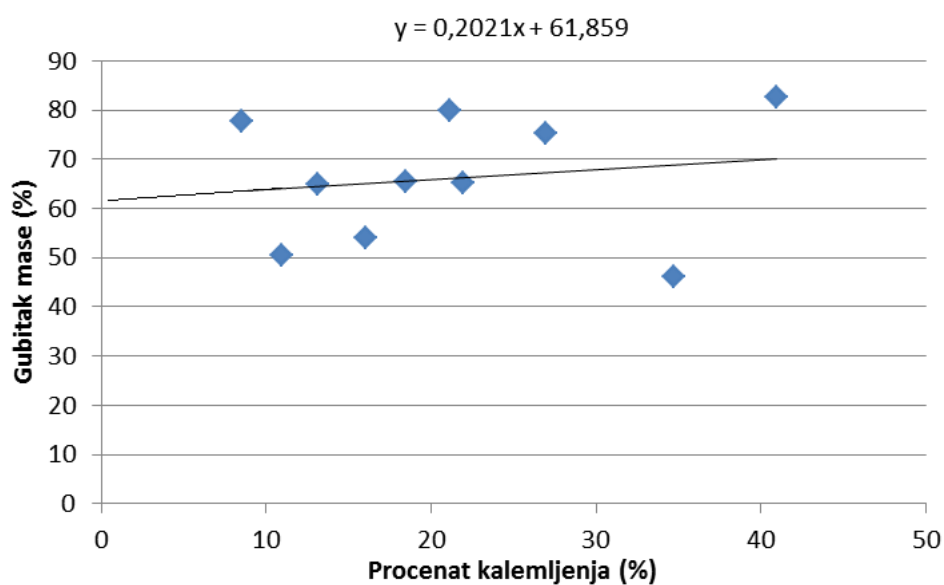
Izvršena korelacija između G vrednosti i procentualnog gubitka mase uzoraka pokazuje da ni u jednom od tri korišćena tipa zemljišta ne postoji značajna korelacija između G vrednosti i procenta biodegradacije uzoraka, što su potvrdili i korelacioni parametri, gde vrednosti statističke značajnosti korelacije nisu ulazile u široko prihvaćeni okvir za značajnu korelaciju za koje je $p \leq 0,1$ ili još drastičnije $p \leq 0,05$. Vrednosti korelacionih parametara i statističke značajnosti korelacije prikazani su u Tabeli 3.27., a zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u slučaju sva tri korišćenja tipa zemljišta na Slikama 3.26. - 3.28..

Tabela 3.27. Korelacioni parametri između procenta gubitka mase i stepena kalemljenja u slučaju svih 10 uzoraka

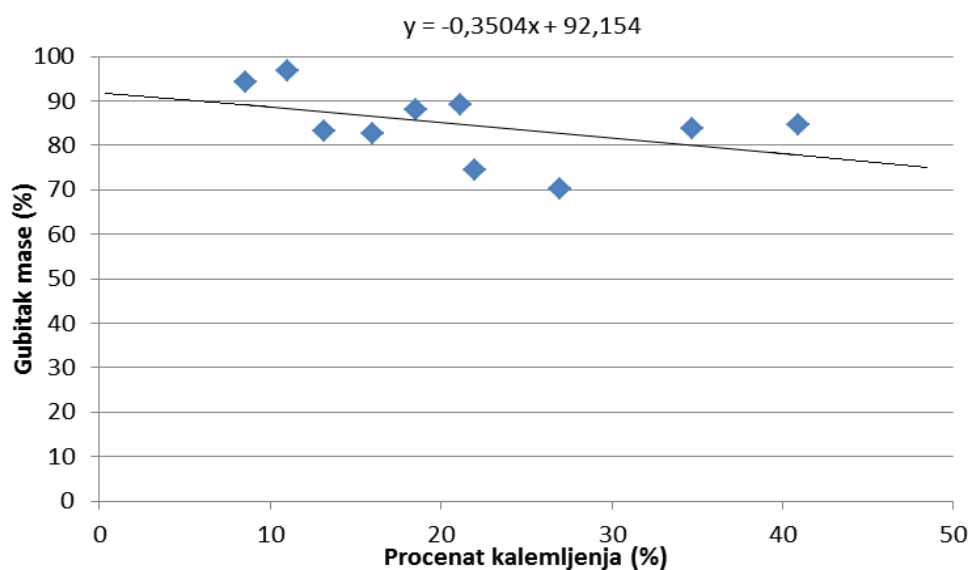
N*	Korelacioni parametri**	Zemljište bogato humusnim materijama	Zemljište za uzgajanje kaktusa	Zemljište za uzgajanje orhideja
10	R	0,164	-0,450	-0,183
10	p	0,651	0,192	0,613

* N-broj uzoraka

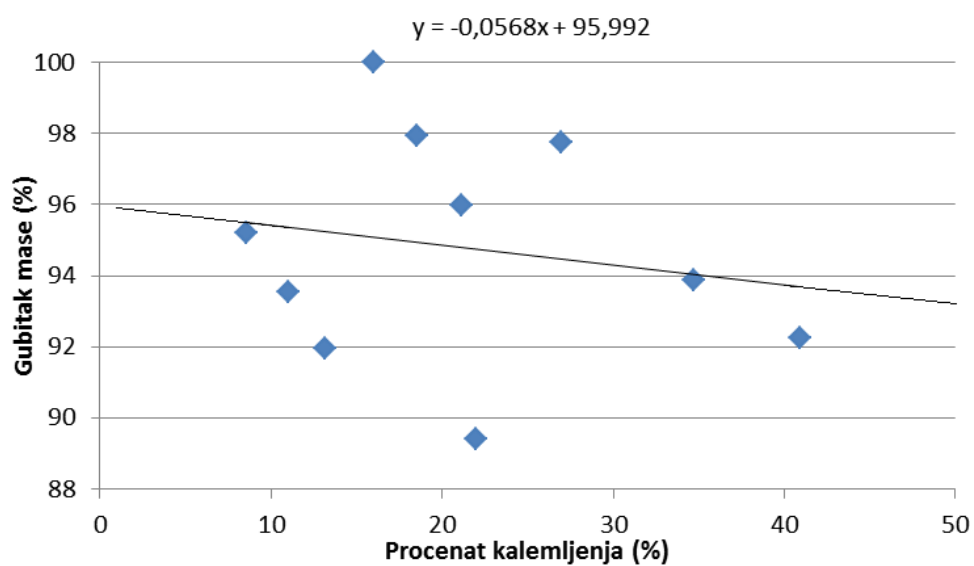
** R-koeficijent korelacije; p-statistička značajnost korelacije



Slika 3.26. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu bogatom humusnim materijama



Slika 3.27. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu za uzgajanje kaktusa



Slika 3.28. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu za uzgajanje orhideja

Kao što je rečeno, ne postoji značajna korelacija između procenta gubitka mase i G vrednosti ni za jedan od korišćena tri tipa zemljišta kod PMKK-g-SK kopolimera. Razlog za nepostojanje značajne korelacije je, verovatno, u načinu biodegradacije

PMKK-g-SK kopolimera. Ovi kopolimeri, kao i PS-g-SK kopolimeri, imali su jednu biodegradabilnu komponentu (SK) i jednu komponentu koja ne podleže biodegradaciji u zemljištu (PMKK) [328]. Iako PMKK ne podleže biodegradaciji pod uticajem različitih mikroorganizama u zemljištu, ova poli kiselina je rastvorljiva u vodi. Tokom biodegradacionog testa, mikroorganizmi su prvo napadali lako dostupan SK, kao i kod PS-g-SK kopolimera. Tokom ovog procesa, pretpostavljeno je, da dolazi do raskidanja veza unutar molekula SK što je omogućilo da zaštićeni delovi SK nakalemljeni na PMKK postanu slobodni, tj. dostupniji delovanju mikroorganizama. Za razliku od PS-g-SK kopolimera gde je proces biodegradacije zaustavljen kada je razgrađen sav lako dostupan SK, jer je ostatak SK bio zarobljen lancima PS, kod PMKK-g-SK polimera biodegradacija nije bila završena razgradnjom lako dostupnog SK. Tokom biodegradacionog eksperimenta, stalna vlažnost zemljišta je održavana zalivanjem zemljišta određenom količinom vode, a vlažno zemljište doводilo je do rastvaranja PMKK, koja je vodorastvorna i koja je oslobođena degradacijom SK zakačenog na lance PMKK, koji su oslobođeni degradacijom i raskidanjem veza lako dostupnog SK. Na osnovu ovog pretpostavljenog mehanizma, može se zaključiti da stepen kalemljenja utiče na procenat biodegradacije, ali da veći uticaj ima pakovanje i raspored lanaca na molekulima SK. Što su lanci PMKK gušće pakovani, veća količina SK će biti zaštićena, što će usporiti degradaciju u odnosu na kopolimere slične G vrednosti u kome su lanci PMKK ređe pakovani na molekulima SK.

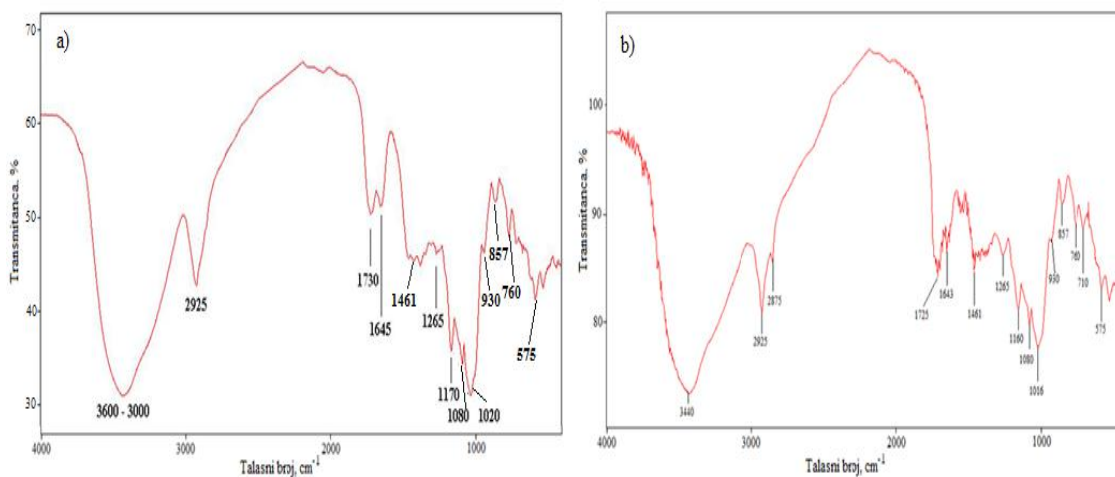
Poređenjem vrednosti za procenat biodegradacije u zemljištu kod PS-g-SK i PMKK-g-SK kopolimera vidi se da su veći gubici mase ostvareni kod PMKK-g-SK kopolimera. Razlog za ovu razliku u procentima biodegradacije nađen je u rastvaranju PMKK, koja utiče na povećanje vrednosti procenata biodegradacije.

Biodegradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu do sada nije proučavana, tako da nema literaturnih navoda sa kojima je moguće uporediti eksperimentalno dobijene rezultate iz disertacije.

3.4.1 Karakterizacija PMKK-g-SK kopolimera nakon biodegradacije u zemljištu

PMKK-g-SK kopolimeri su za vreme i nakon biodegradacije u zemljištu karakterisani FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom. Na Slici 3.29. prikazani su

FTIR spektri PMKK-g-SK kopolimera sa stepenom kalemljenja od 26,99 % (*n*-propilamin je korišćen kao aktivator), pre i nakon biodegradacije u zemljištu bogatom humusnim materijama.

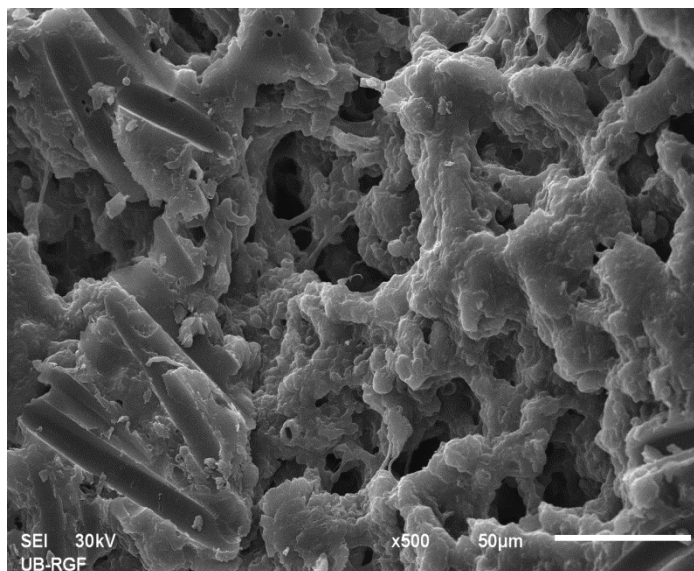


Slika 3.29. FTIR spektr PMKK-g-SK kopolimera ($G = 26,99\%$) pre (a) i nakon biodegradacije u zemljištu bogatom humusnima materijama (b)

Na osnovu rezultata dobijenih biodegradacijom ovog kopolimera u zemljištu bogatom humusnim materijama, procentualni gubitak mase ovog uzorka nakon 6 meseci iznosio je 75,35 %, što znači da ostaje oko 25 % nerazgrađenog uzorka. Analizom FTIR spektra PMKK-g-SK kopolimera nakon biodegradacije zapažene su sve karakteristične trake koje potiču i od SK i od PMKK. Upoređivanjem ovog spektra sa spektrom PMKK-g-SK kopolimera pre biodegradacije (Slika 3.29a) vidi se da su ovi spektri imali identične pikove, na osnovu čega se može zaključiti da nije došlo do potpune biodegradacije SK, koji je biodegradabilna komponenta kopolimera, a ni do potpunog rastvaranja PMKK. Za razliku od PS-g-SK kopolimera kod kojih su nakon biodegradacije u FTIR spektru zapaženi samo neki od karakterističnih pikova SK i sve trake PS, kod PMKK-g-SK polimera prisutni su svi pikovi od obe komponente kopolimera, a pojava obe vrste pikova ukazuje da degradacija SK i rastvaranje PMKK teku istovremeno, što se može dokazati i SEM mikrografom prikazanim na Slici 3.31..

SEM mikroskopija je korišćena kao metoda karakterizacije kopolimera tokom i nakon biodegradacije u zemljištu. Na Slici 3.30. prikazan je SEM mikrograf PMKK-g-

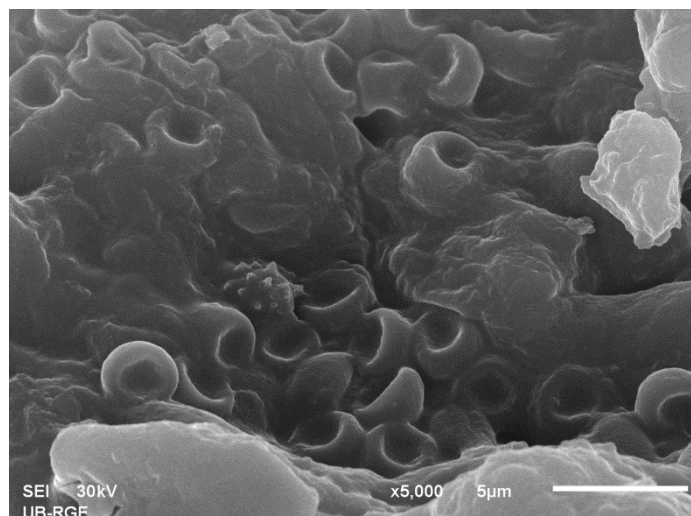
SK kopolimera stepena kalemljenja od 10,98 % nakon 3 meseca biodegradacije u zemljištu za uzgajanje orhideja.



Slika 3.30. SEM mikrograf PMKK-g-SK kopolimera ($G = 10,98\%$) nakon 3 meseca biodegradacije u zemljištu za uzgajanje orhideja

Na osnovu mikrografa može se zaključiti da je došlo do biodegradacije kopolimera, što je potvrđeno pojavom šupljina u njegovoj strukturi. Ove šupljine potiču od biodegradacije SK, tj. lako dostupnog SK, koji nije bio zarobljen PMKK. Šupljine koje su nastale biodegradacijom SK imale su različite veličine, koje su dostizale i preko 50 μm . Na SEM mikrografu se, takođe, primećuju granule SK koje su prisutne ispod sloja PMKK, što potvrđuje prethodnu konstataciju o prvobitnoj razgradnji lako dostupnog skroba.

Na Slici 3.31. prikazan je SEM mikrograf PMKK-g-SK kopolimera stepena kalemljenja od 26,99 % nakon biodegradacije u zemljištu bogatom humusnim materijama. Na ovom mikrografu se vidi da nije došlo do potpune razgradnje kopolimera. Nakon biodegradacije kopolimera, jasno se može videti da je površina celog uzorka bila prekrivena slojem PMKK. Pored PMKK u preostalom uzorku prisutan je i SK, koji je na nekim mestima sa lakoćom vidljiv ispod tankog sloja PMKK, što je ukazivalo na nepotpunu biodegradaciju ovog kopolimera.



Slika 3.31. SEM mikrograf PMKK-g-SK kopolimera ($G = 26,99\%$) nakon biodegradacije u zemljištu bogatom humusnim materijama

3.5 Biodegradacija PS-g-SK kopolimera u rečnoj vodi

PS-g-SK kopolimeri pored biodegradacije u tri različita tipa zemljišta podvrgnuti su i biodegradaciji u VOV-u, koja je premljena je iz 2 L savske vode i 3 L destilovane vode sa dodatkom prehrane za mikroorganizme [319]. Za praćenje biodegradacije korišćeno je 11 uzoraka kopolimera, identičnih onim uzorcima koji su korišćeni u biodegradacionom testu u zemljištu i 2 referentna uzorka, čist SK i PS. Biodegradacija je praćena gubitkom mase uzoraka.

Rezultati biodegradacije PS-g-SK kopolimera, zajedno sa čistim SK i PS, prikazani su u Tabeli 3.28.. U tabeli su prikazani i stepeni kalemljenja za svaki od uzoraka.

Tabela 3.28. Rezultati biodegradacije uzoraka PS-g-SK kopolimera, PS i SK u VOV-u

Stepen kalemljenja uzorka (%)	Masa uzorka (g)	Masa uzorka nakon 9 dana (g)	Gubitak mase nakon 9 dana (%)	Masa uzorka nakon 18 dana (g)	Gubitak mase nakon 18 dana (%)	Masa uzorka nakon 27 dana (g)	Gubitak mase nakon 27 dana (%)
12,93	0,2440	0,1187	51,35	0,0596	75,57	0,0315	87,07
16,24	0,2745	0,1778	35,23	0,1118	59,27	0,0727	73,52
25,90	0,2827	0,1830	35,27	0,1349	52,28	0,1078	61,87
32,55	0,2728	0,2168	20,53	0,1772	35,04	0,1479	45,78
25,67	0,2876	0,1905	33,76	0,1382	51,95	0,1123	60,95
6,91	0,2815	0,1047	62,81	0,0443	84,26	0,0194	93,09
25,27	0,2919	0,2249	22,95	0,1774	39,22	0,1467	49,74
28,45	0,2856	0,2259	20,90	0,1829	35,96	0,1453	49,12
18,37	0,2861	0,1854	35,20	0,1361	52,43	0,0997	65,15
20,91	0,2893	0,1857	35,81	0,1339	53,72	0,0983	66,02
27,30	0,2873	0,2224	22,59	0,1723	40,03	0,1380	51,97
PS	0,2669	0,2669	0	0,2669	0	0,2669	0
SK	0,2841	0,0943	66,81	0,0163	94,26	0	100

Na osnovu prikazanih rezultata može se reći da je stepen biodegradacije uzoraka zavisio od vremena, sa produženjem vremena rastao je procenat gubitka mase uzoraka. Takođe, može se videti da PS ne podleže biodegradaciji, dok je SK u potpunosti razgrađen u VOV-u nakon 27 dana i da je maksimalni procentualni gubitak mase uzoraka

kopolimera po isteku ovog vremena iznosio 93,09 % i to za uzorak u kome je G vrednost bila 6,91 %.

Pored procentualnog gubitka mase uzoraka, praćena je i zavisnost procentualnog gubitka mase od G vrednosti. Iz Tabele 3.28. može se zaključiti da je sa povećanjem G vrednosti stepen biodegradacije opadao. Iako je rečeno da je referentni uzorak SK razgrađen u potpunosti nakon 27 dana, sav SK prisutan u uzorcima kopolimera nije razgrađen u ovom vremenskom periodu. Samo kod dva uzorka sa najmanjim stepenom kalemljenja (6,91 i 12,93 %) sav SK prisutan u uzorku je podlegao biodegradaciji. Kod uzoraka sa većim procentom kalemljenja, SK je ostajao u manjoj ili većoj meri nerazgrađen. Ovaj fenomen se može objasniti preko strukture kopolimera, tj. načina kalemljenja PS na SK. Kao što je ranije rečeno, granule SK su prekrivene PS lancima (što je potvrđeno SEM mikroskopijom) tako da je deo granula SK ostao nedostupan mikroorganizmima prisutnim u VOV-u. Sa povećanjem procenta kalemljenja, količina SK koja je ostala zarobljena unutar PS lanaca se povećavala, što je uticalo na smanjenje stepena biodegradacije. Rezultati iz Tabele 3.28. ukazali su da uzorci sa jako bliskim G vrednostima imaju različite stepene biodegradacije, što se može objasniti različitom strukturom ovih kopolimera, tj. različitom distribucijom PS lanaca na granulama SK. Na kopolimerima gde su PS lanci bili blisko grupisani dolazilo je do veće prekrivenosti granula SK, pa samim tim i do manjeg procenta biodegradacije. Ukoliko PS lanci nisu bili blisko grupisani, nego su bili nasumično raspoređeni po površini granula SK, prekrivena količina SK nije bila velika, tako da je ona bila lako dostupna prisutnim mikroorganizmima (granule SK neće biti zarobljene PS lancima), što je vodilo i povećanju procenta biodegradacije uzoraka sa sličnim G vrednostima.

Poređenjem biodegradacije uzoraka PS-g-SK kopolimera u zemljištu (Tabela 3.20.) i VOV-u (Tabela 3.28.) može se zaključiti da su znatno veće vrednosti procenta biodegradacije ostvarene u biodegradacionom eksperimentu u VOV-u i to za mnogo kraće vreme (27 dana u VOV-u u poređenju sa 6 meseci u zemljištu).

Ukoliko se procenat kalemljenja i gubitak mase tokom biodegradacije dovedu u korelaciju zapaženo je da je između ovih parametara postojala značajna negativna korelacija, što je potvrđeno vrednostima za statističku značajnost korelacije koja je bila

manja od utvrđene vrednosti, $p \leq 0,05$. Vrednosti korelacionih parametara prikazani su u Tabeli 3.29..

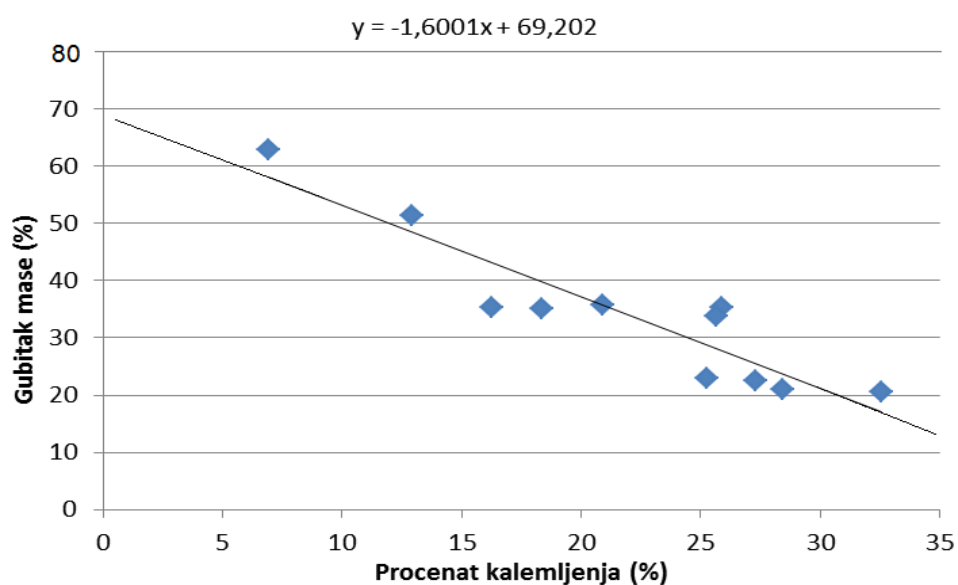
Tabela 3.29. Korelacioni parametri između G vrednosti i gubitka mase PS-g-SK kopolimera nakon 9, 18 i 27 dana

N*	Korelacioni parametri**	Nakon 9 dana	Nakon 18 dana	Nakon 27 dana
11	R	-0,9210	-0,9419	-0,9596
11	p	0,000	0,000	0,000

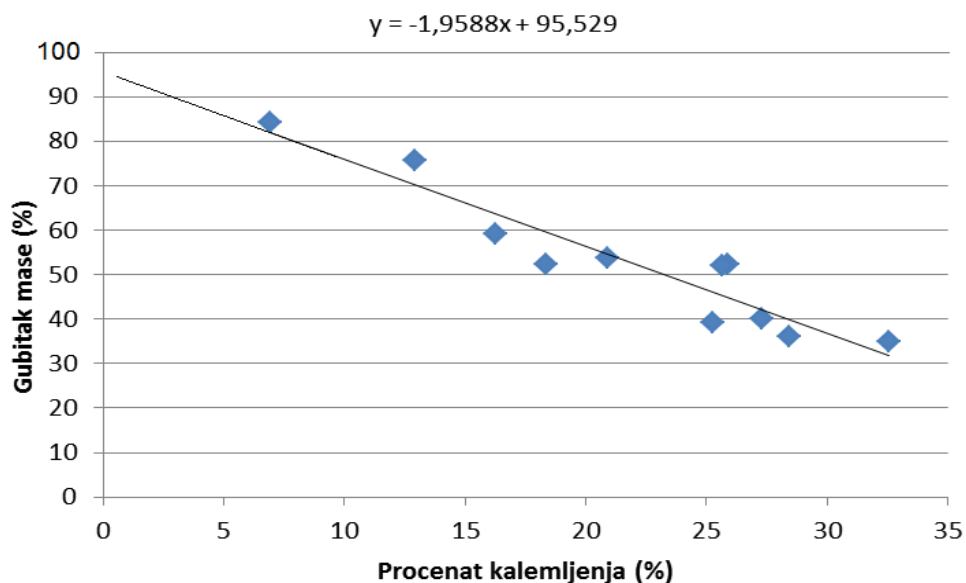
* N-broj uzoraka

** R-koeficijent korelacije; p-statistička značajnost korelacije

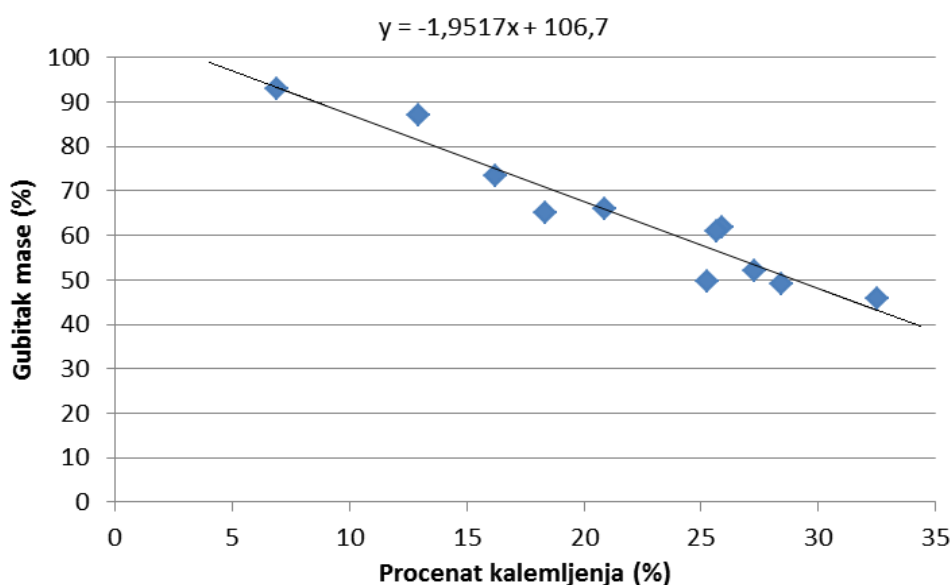
Korelacione jednačine koje povezuju procenat kalemljenja i procenat gubitka mase uzoraka nakon 9, 18 i 27 dana, prilikom razgradnje uzoraka u VOV-u, prikazane su na Slikama 3.32. - 3.34. Na ovim slikama je primećeno postojanje linearne zavisnosti procenta gubitka mase uzoraka i G vrednosti kopolimera.



Slika 3.32. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u VOV-u nakon 9 dana



Slika 3.33. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u VOV-u nakon 18 dana



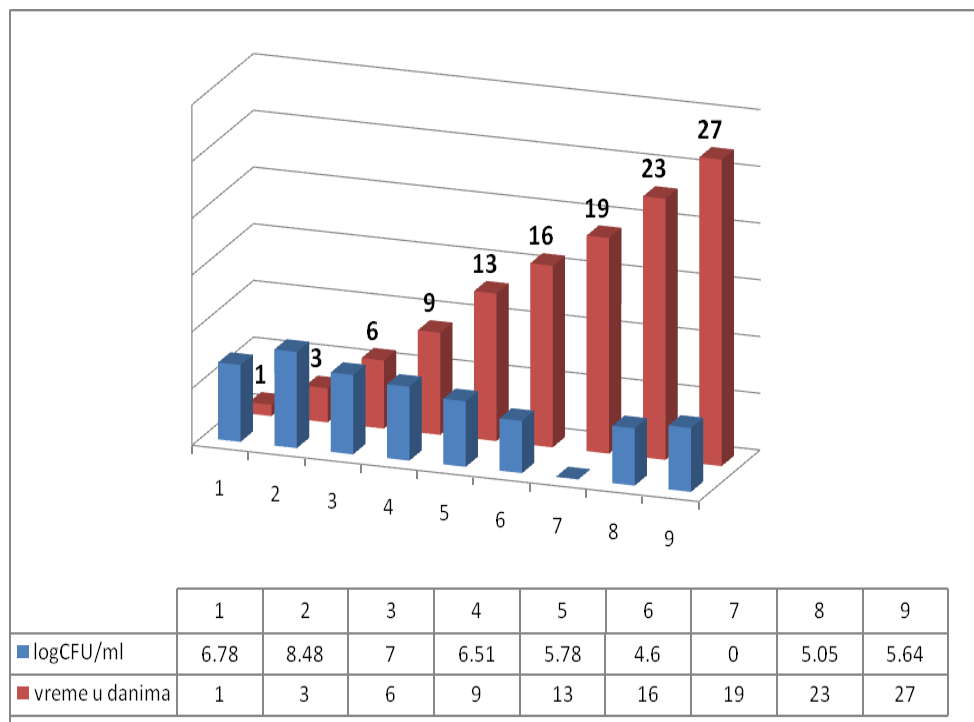
Slika 3.34. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PS-g-SK kopolimera u VOV-u nakon 27 dana

Kao što se sa Slika 3.32. - 3.34. i iz korelacionih jednačina može videti, teorijski govoreći, ukoliko bi procenat kalemljenja bio jednak 0 (kada bi se uzorak sastojao samo od čistog SK) vrednosti gubitaka mase uzoraka iznosile bi od približno 69 %, nakon 9 dana, 95,5%, nakon 18 dana, do teorijski nemogućih 107 %, nakon 27 dana. Na osnovu ovih vrednosti gubitaka mase, može se zaključiti da će prisutan SK u VOV-u u

potpunosti biti razgrađen (procenat biodegradacije iznosiće 100 %) u periodu između 18. i 27. dana, tako da bi se biodegradacioni proces u VOV-u čistog SK završio pre 27. dana. Ovako dobijene vrednosti iz korelacionih jednačina su u potpunoj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatima referentnog uzorka SK, za koji su eksperimentalni podaci imali sledeće vrednosti: 66,81 % (nakon 9 dana); 94,26 % (nakon 18 dana) i 100 % (nakon 27 dana). Biodegradacioni rezultati kopolimera sa najmanjim G vrednostima, takođe, potvrđuju da je sav SK razgrađen negde između 18. i 27. dana.

Daljom analizom korelacionih jednačina, može se utvrditi procenat kalemljenja koji dovodi do sprečavanja biodegradacije. Vrednosti za procenat kalemljenja koji su sprečavali biodegradaciju (G vrednosti za koje y u korelacionoj jednačini ima vrednost 0) kretali su se od približno 43 % (nakon 9 dana), preko približno 49 % (nakon 18 dana), do približno 55 % (nakon 27 dana). Pošto je u slučaju ispitivanih kopolimera udeo PS bio manji (od 6,91 do 32,55 %), biodegradacija u VOV-u se odigrala. Činjenica da vrednost udela PS u kopolimeru (G vrednost) koja je potrebna da dovede do sprečavanja procesa biodegradacije raste sa vremenom od približno 43 do približno 55 %, predstavljala je još jednu potvrdu da mikroorganizmi, na početku procesa biodegradacije, prvo degraduju lako dostupan, nezaštićen ili slabo zaštićen SK, dok kasnije razgrađuju sav dostupan SK, uključujući i SK koji je dosta zaštićen, ali ipak dostupan, koji na početku biodegradacionog procesa nije razgrađivan.

Tokom eksperimenta biodegradacije u rečnoj vodi, praćen je i ukupan broj mikroorganizama, *Koch*-ovom metodom, gde su uzorci VOV-a, u količini od 10 mL, uzimani su na svaka 2 do 4 dana. Dobijeni rezultati ovog ispitivanja prikazani su na Slici 3.35..



Slika 3.35. Promena broja mikroorganizama tokom izvođenja biodegradacionog eksperimenta u VOV kod PS-g-SK kopolimera

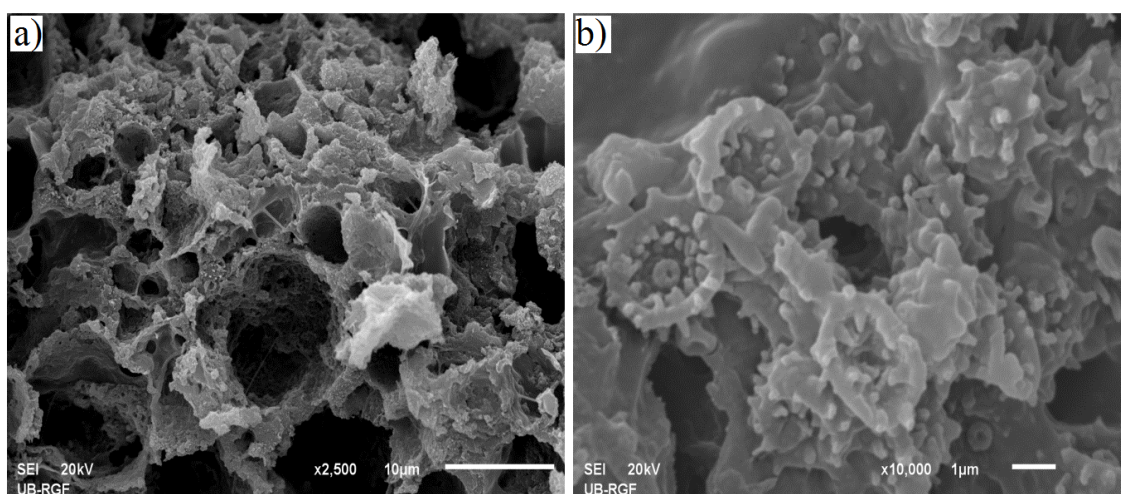
Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 3.35., vidi se da je broj mikroorganizama rastao tokom prvih tri dana izvođenja biodegradacionog eksperimenta. Povećanje broja mikroorganizama dovedeno je u vezu sa dodatkom prehrane pri pravljenju VOV-a. Nakon prvih tri dana, broj mikroorganizama je počeo blago da opada da bi log CFU/mL svoj minimum dostigao u devetnaestom danu, kada je vrednost log CFU/mL iznosila 0, što je značilo da nije došlo do formiranja nijedne kolonije mikroorganizama, pri korišćenom razblaženju od 10^{-5} . Pad u broju kolonija po mL uzorka VOV-a objašnjen je na osnovu procesa degradacije PS-g-SK kopolimera. Kao što je već konstatovano, sav dostupan SK je u VOV-u razgrađen u nekom momentu između 18. i 27. dana, a poznato je na osnovu eksperimentalnih rezultata i da je već nakon 18 dana SK razgrađen u količini od oko 95 %. Ukoliko se zna da je jedini izvor ishrane mikroorganizama SK, može se zaključiti da će smanjenje njegove količine, uticati i na smanjenje broja prisutnih mikroorganizama. Zbog veoma male količine SK u sistemu u 19. danu, broj formiranih kolonija pri razblaženju od 10^{-5} iznosio je 0. Da bi potpuna degradacija bila osigurana, nakon 19. dana u sistem je dodata nova količina nutrijenata, kako bi se broj mikroorganizama ponovo povećao. Dodatkom nutrijenata

već na sledećem merenju zapaženo je povećanje broja formiranih kolonija, čiji broj se značajnije nije menjao ni u poslednjem merenju. Naravno, može se pretpostaviti da bi u sledećim merenjima došlo do pada broja kolonija na 0, usled nedostatka hranljivih materija.

Na osnovu pregleda literature, može se zaključiti da biodegradacija kalemljenih kopolimera SK i PS u vodi do sada nije ispitivana. Do sada navedeni podaci o biodegradaciji različitih kalemljenih kopolimera SK [292, 296, 299, 300] ukazuju na manji stepen degradacije od rezultata degradacije dobijenih u ovoj doktorskoj tezi pri razgradnji PS-g-SK kopolimera u VOV-u (od 8,59 % za 28 dana kod akrilonitril-g-SK kopolimera [296] do 65 % kod kalemljenih kopolimera SK i etil-metakrilata za isti vremenski period [296]).

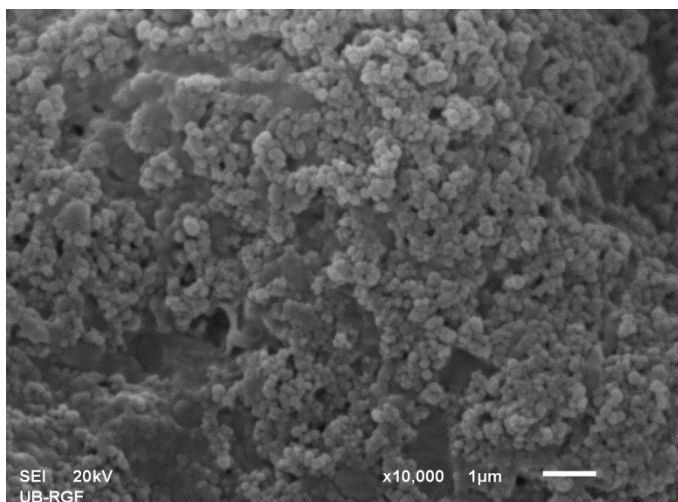
3.5.1 Karakterizacija PS-g-SK kopolimera tokom i nakon biodegradacije u rečnoj vodi

PS-g-SK kopolimeri su karakterisani tokom i nakon biodegradacije u VOV-u SEM mikroskopijom. Na Slici 3.36. prikazani su SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera ($G = 12,93\%$) 13 dana nakon početka biodegradacije, a na Slici 3.37. prikazan je SEM mikrograf PS-g-SK kopolimera ($G = 6,91\%$) nakon biodegradacije u VOV-u.



Slika 3.36. SEM mikrografi PS-g-SK kopolimera ($G = 12,93\%$) nakon 13 dana od početka biodegradacije u VOV-u a) sa uvećanjem od 2500 puta i b) sa uvećanjem od 10000 puta

Na Slici 3.36.a), prikazan je SEM mikrograf PS-g-SK kopolimera, na kome su vidljive šupljine nastale dejstvom mikroorganizama u VOV-u. Ovaj mikrograf je veoma sličan mikrografu prikazanom na Slici 3.24.b), koji pokazuje biodegradaciju PS-g-SK kopolimera nakon 3 meseca biodegradacije u zemljištu za uzgajanje kaktusa. Šupljine koje su nastale u kopolimeru su posledica delovanja mikroorganizama, tj. posledica razgradnje SK u kopolimeru. Na Slici 3.36.b) prikazan je mikrograf drugog dela istog uzorka sa 4 puta većim uvećanjem na kome se uočavaju kolonije mikroorganizama veličine oko 5 x 3 μm , raspoređene po površini kopolimera.



Slika 3.37. SEM mikrograf PS-g-SK kopolimera ($G = 6,91\%$) nakon biodegradacije u VOV-u

Nakon biodegradacije uzorka kopolimera sa G vrednošću od 6,91 % u VOV-u, razgrađen je sav prisutan SK, a u uzorku je preostao čist PS, što je potvrđeno SEM mikrografom sa Slike 3.37.. Na ovom mikrografu vidljivi su samo konglomerati PS, koji su imali dimenzije manje od 1 μm , dok se granule SK ne vide niti naziru ispod površine uzorka.

3.6 Biodegradacije PMKK-g-SK kopolimera u rečnoj vodi

Pored PS-g-SK kopolimera i PMKK-g-SK kopolimeri su podvrgnuti biodegradaciji u VOV-u dobijenoj iz savske rečne vode. Biodegradacija je praćena na 10 uzoraka PMKK-g-SK kopolimera i na 2 referentna uzorka, čistom SK i PMKK.

Gubici masa uzoraka kopolimera, SK i PMKK postignuti tokom biodegradacionog testa u VOV-u, zajedno sa njihovim G vrednostima prikazani su u Tabeli 3.30..

Tabela 3.30. Rezultati biodegradacije PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u

Stepen kalemljenja (%)	Masa uzorka (g)	Masa uzorka nakon 7 dana (g)	Gubitak mase nakon 7 dana (%)	Masa uzorka nakon 14 dana (g)	Gubitak mase nakon 14 dana (%)	Masa uzorka nakon 21 dana (g)	Gubitak mase nakon 21 dana (%)
10,78	0,2824	0,1457	48,41	0,0445	84,24	0	100
16,02	0,2588	0,1037	59,93	0	100	0	100
8,57	0,2674	0,0507	81,04	0	100	0	100
13,16	0,2585	0,0494	80,89	0	100	0	100
21,12	0,2723	0,1067	60,82	0	100	0	100
40,92	0,2789	0,1209	56,65	0,0100	96,41	0	100
34,72	0,2627	0,1523	42,02	0,0408	84,66	0	100
21,96	0,2616	0,0859	67,16	0	100	0	100
26,99	0,2826	0,1046	62,99	0,0095	96,64	0	100
18,50	0,2693	0,0794	70,52	0	100	0	100
PMKK	0,2232	0	100	0	100	0	100
SK	0,2734	0,1643	39,90	0,0792	71,03	0	100

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3.30., može se zaključiti da su svi uzorci u potpunosti biodegradovani nakon 21 dana. Vidi se, takođe, da je SK nakon 14 dana biodegradovan u količini od približno 71 %, dok je vrednost procenta biodegradacije SK nakon 21 dana iznosila 100 %. Iz dobijenih rezultata zaključeno je da je SK u

potpunosti razgrađen pre 21. dana eksperimenta, a imajući u vidu rezultate dobijene degradacijom SK, kao referentnog uzorka, kod praćenja biodegradacije PS-g-SK kopolimera, može se pretpostaviti da je SK u potpunosti razgrađen negde između 18. i 21. dana. Kada se posmatraju gubici mase PMKK, vidi se da je čista PMKK nestala već nakon 7 dana, a gubitak mase nije bio posledica delovanja mikroorganizama (PMKK nije biodegradabilna) [328], već posledica rastvaranja ove kiseline u vodi. Na osnovu ovih zaključaka, moguće je pretpostaviti šta se dešava sa uzorcima PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u, tj. mogući degradacioni mehanizam se sastoji iz dva koraka, koji se dešavaju istovremeno: u prvom koraku dolazi do napada mikroorganizama na dostupan SK i njegove degradacije uz oslobađanje lanaca PMKK na kojima je prisutna manja količina SK, a u drugom koraku dolazi do degradacije SK na lancima PMMK uz raskidanje C-O veza nastalih u reakciji makroradikala SK i monomera MKK i rastvaranja PMKK. Posledica ovog mehanizma je potpuni nestanak većine uzoraka već nakon 14 dana, a svih uzoraka nakon 21 dana.

Ukoliko se G vrednosti i procentualni gubitak mase tokom biodegradacije u VOV-u dovedu u korelaciju zapaženo je da između ovih parametara ne postoji značajna negativna korelacija, što je potvrđeno vrednostima za statističku značajnost korelacije koja je veća od utvrđene vrednosti ($p \leq 0,05$). Vrednosti korelacionih parametara prikazani su u Tabeli 3.31..

Tabela 3.31. *Korelacioni parametri između G vrednosti i gubitka mase PMKK-g-SK kopolimera nakon 7, 14 i 21 dana*

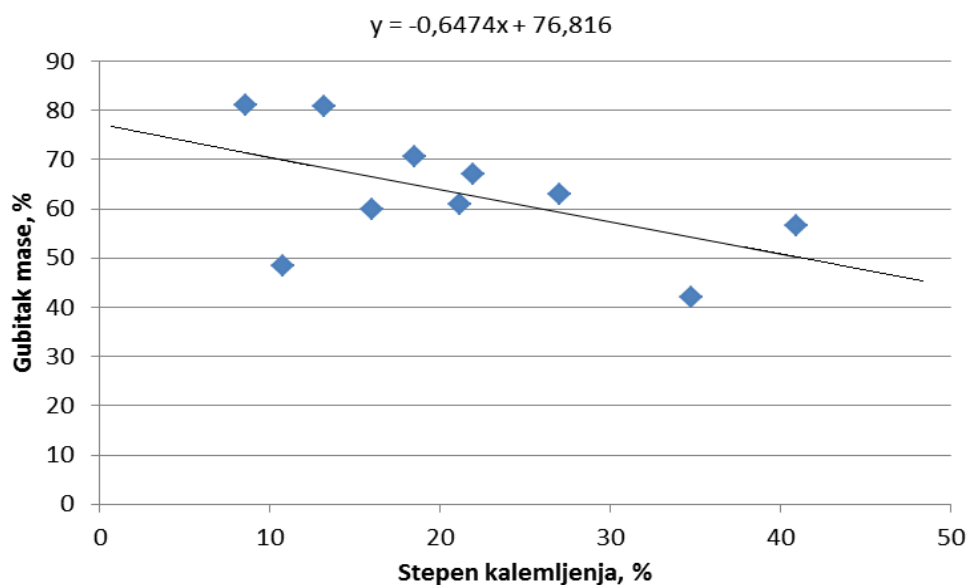
N*	Korelacioni parametri**	Nakon 7 dana	Nakon 14 dana	Nakon 21 dana
10	R	-0,534	-0,220	/
10	p	0,112	0,541	/

* N-broj uzoraka

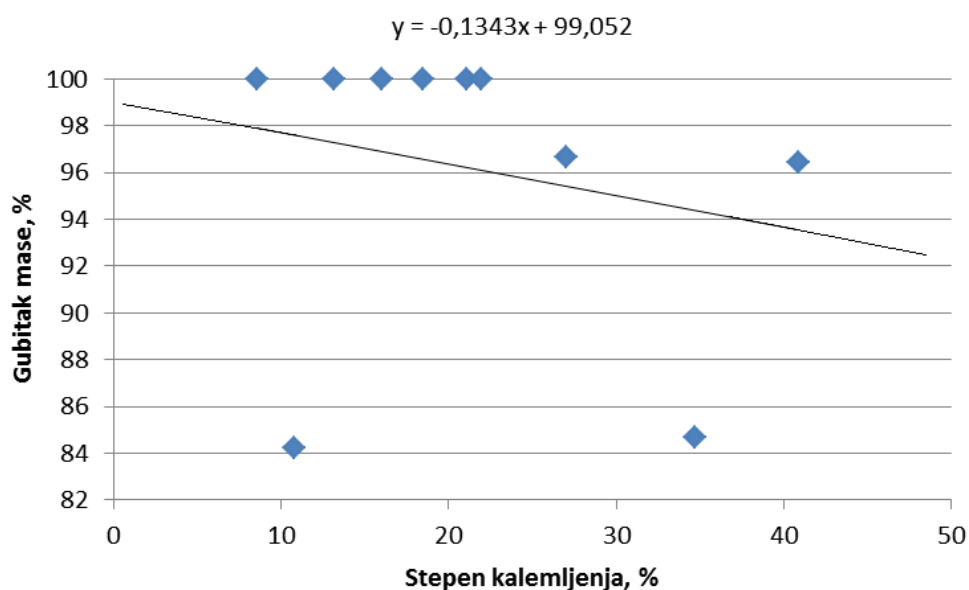
** R-koeficijent korelacije; p-statistička značajnost korelacije

Vrednosti korelacionih parametara dobijenih na osnovu podataka biodegradacije nakon 21. dana nije moguće utvrditi, jer su gubici masa za sve uzorke bili 100 %, pa

nije bilo moguće izvršiti korelaciju između G vrednosti i procentualnog gubitka mase uzoraka PMKK-g-SK kopolimera. Dijagrami zavisnosti izmedju G vrednosti kopolimera i procenta biodegradacije nakon 7 i 14 dana prikazani su na Slikama 3.38. i 3.39..



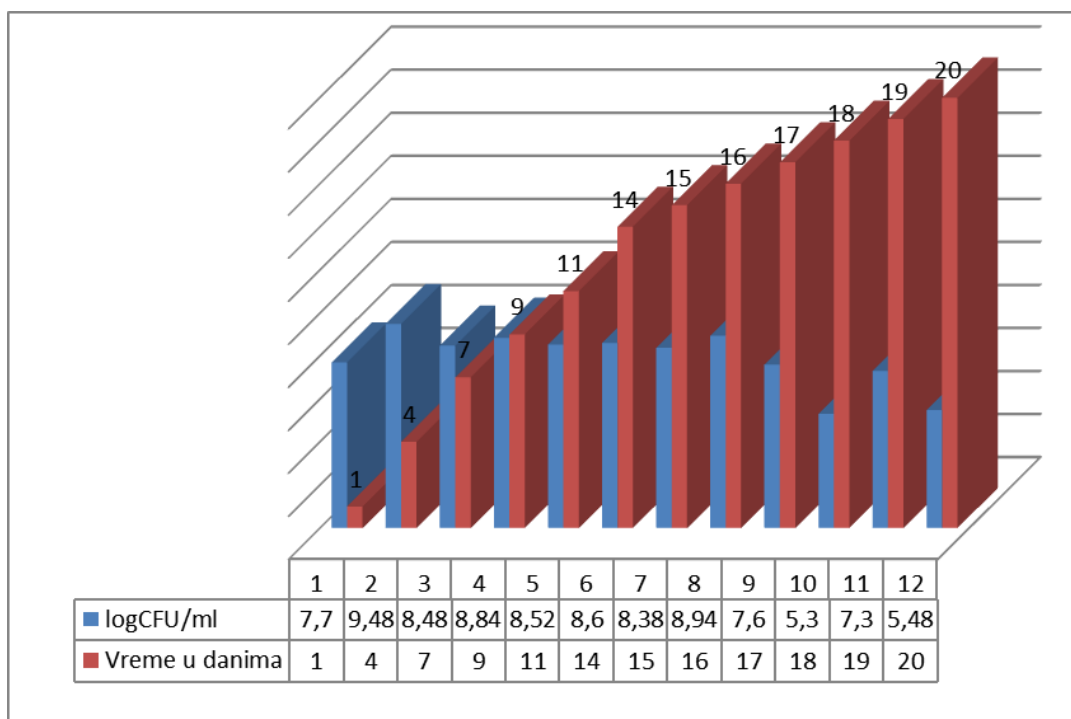
Slika 3.38. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u nakon 7 dana



Slika 3.39. Zavisnost gubitka mase od procenta kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u nakon 14 dana

Nedostatak značajnosti korelacije može biti objašnjen preko mehanizma degradacije. Za razliku od PS-g-SK kopolimera, gde je PS, kao komponenta koja ne podleže biodegradaciji, ostajao u potpuno nepromenjenom obliku, kod PMKK-g-SK kopolimera, PMKK se rastvara u vodi što je dovelo do opšteg porasta gubitka mase, koje, sledi, nije samo posledica biodegradacije SK već i rastvaranja komponente koja ne podleže biodegradaciji.

Tokom biodegradacije PMKK-g-SK kopolimera u rečnoj vodi, praćen je i ukupan broj mikroorganizama, *Koch*-ovom metodom. Uzorci veštačke otpadne vode, u količini od 10 mL, uzimani su na početku eksperimenta na svaka 3 dana, zatim na 2 dana, a u poslednjoj, trećoj, nedelji eksperimenta svakodnevno. Rezultati dobijeni *Koch*-ovom metodom prikazani su na Slici 3.40..



Slika 3.40. Promena broja mikroorganizama tokom biodegradacije PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 3.40. vidi se da se broj mikroorganizama povećavao u prva četiri dana eksperimenta, što je posledica dodatka nutrijenata pri pravljenju VOV-a, neposredno pre dodatka uzoraka. Od 7. do 16. dana broj mikroorganizama u sistemu bio je približno konstantan (logCFU/mL približno 8,5), što

ukazuje na stabilan izvor hrane za mikroorganizme, tj. ukazuje na dovoljne količine SK u VOV-u. Merenja izvršena 17. i 18. dana ukazala su na pad broja mikroorganizama u sistemu (minimum se javio 18. dana, sa vrednošću logCFU/mL od 5,3), što je ukazalo na nedostatak SK, što je potvrđeno i eksperimentalnim vrednostima za koje je SK potpuno biodegradovan negde između 14. i 21. dana. Ukoliko se zna da je SK jedini izvor ishrane mikroorganizama, zaključeno je da će se sa smanjenjem njegove količine, smanjiti i broj prisutnih mikroorganizama. Da bi se osigurala potpuna degradacija, nakon 18. dana u sistem je dodata nova količina nutrijenata, kako bi se broj mikroorganizama ponovo povećao. Već na sledećem merenju broj mikroorganizama je značajno porastao, ali na poslednjem merenju 20. dana broj mikroorganizama se ponovo smanjio, što ukazuje da su izvori hrane potpuno iscrpljeni i da bi sa produžetkom eksperimenata broj mikroorganizama dalje opadao do njihovog potpunog nestanka.

Zbog potpunog nestanka uzoraka nakon 3 nedelje, nije bilo moguće izvršiti karakterizaciju kopolimera nakon biodegradacionog eksperimenta.

Pregledom literature ustanovljeno je da biodegradacija PMKK-g-SK kopolimera u VOV-u do sada nije ispitivana. *Aspergillus niger* je korišćena za praćenje biodegradacije kalemljenih kopolimera SK i PMMK, pri čemu je nakon 20 dana skoro sav SK potpuno degradovan dok je PMMK ostao netaknut [297]. Ukupan gubitak mase PMMK-g-SK kopolimera bio je manji nego kod PMKK-g-SK kopolimera iz ove doktorske disertacije gde je potpuni gubitak mase uzoraka kopolimera postignut nakon 21 dana (Tabela 3.30.).

4 ZAKLJUČAK

U prvom delu ove doktorske disertacije sintetisani su kalemljeni kopolimeri skroba (SK) i polistirena (PS) metodom emulzione polimerizacije. Ispitan je uticaj različitih reakcionih parametara, kao i različitih aktivatora reakcije polimerizacije na stepen kalemljenja, tj. na udeo PS u kopolimeru, sa ciljem dobijanja kopolimera sa što je moguće višim vrednostima stepena kalemljenja. Utvrđeno je da su sa porastom temperature reakcije rasle vrednosti stepena kalemljenja (G) i efikasnosti kalemljenja, koje su dostigle svoje maksimume na temperaturi od 75 °C, dok je najveći prinos (Y) postignut na 50 °C, usled dužeg reakcionog vremena u odnosu na reakciju na 75 °C (koje je iznosilo 15 min zbog mogućnosti geliranja skroba na datoj temperaturi) i brže reakcije kalemljenja i homopolimerizacije u odnosu na reakciju koja se odigravala na 25 °C. Dodatak 0,002 mol DMEA kao aktivatora uticao je da se u ovim reakcijama ostvari maksimalna G vrednost od 25,90 % na temperaturi od 75 °C, pri reakcionom vremenu od 15 min, koncentraciji inicijatora od 0,015 mol/dm³, a ova vrednost je uzeta kao referentna vrednost. Smanjenje koncentracije monomera sa 0,96 na 0,56 mol/dm³ (razblaženjem, pri stalnom masenom odnosu monomera stirena i SK od 1:1) uticalo je na smanjenje G vrednosti koja je u slučaju koncentracije od 0,56 mol/dm³ iznosila samo 1,42 % usled nemogućnosti polimerizovanja stirena u većoj meri i smanjene verovatnoće reakcije kalemljenja monomera na makroradikal SK usled prevelikog razblaženja. Uticaj reakcionog vremena (od 15 do 180 min) istražen je na reakciji sa manjom koncentracijom monomera (0,56 mol/dm³). Optimalno vreme iznosilo je 60 min, a G je dostigao vrednost od 23,13 %, što je bilo manje od referentne vrednosti (25,90 %). Uticaj pH na G vrednost PS-g-SK kopolimera do sada nije sretan u literaturi. Utvrđeno je da sa povećanjem ili sniženjem pH vrednosti G opada, usled kisele ili bazne hidrolize SK, koja vodi smanjenju količine SK u sistemu, a samim tim i do manje verovatnoće odigravanja reakcije kalemljenja. Uticaj koncentracije inicijatora (od 0,007 do 0,02 mol/dm³) praćen je na referentnoj sintezi, gde je utvrđeno da sa porastom koncentracije inicijatora G vrednost raste do neke optimalne koncentracija, a zatim opada. Sa povećanjem koncentracije inicijatora, rasla je i količina stvorenih radikala, a samim tim i broj stvorenih makroradikala SK na kojima se odigrava reakcija

kalemljenja. Kada je količina inicijatora bila veća od neke optimalne vrednosti G je opadao, a razlog leži u povećanom učešću radikala u reakcijama terminacije i homopolimerizacije. Optimalna koncentracija inicijatora iznosila je $0,015 \text{ mol/dm}^3$, a G vrednost 25,90 %. U literaturi do sada nije zabeleženo praćenje uticaja vrste i količine amina na reakciju kalemljenja PS-g-SK kopolimera, tako da je ova doktorska disertacija prva koja je ispitala ovaj uticaj. Veliki uticaj na Y i G vrednosti imala je pK_a vrednost amina. Sa povećanjem kiselosti amina rastao je prinos i stepen kalemljenja, ali pri sličnim pK_a vrednostima, glavni uticaj na G vrednost imali su sterni faktori, koji su u nekim slučajevima imali dominantnu ulogu. Kao najjači aktivator pokazao se 4-(2-hidroksietil)morfolin sa G vrednošću od 28,45 %, koji je ujedno bio i najjača kiselina, a kao najjači inhibitor reakcije pokazao se 1-(2-hidroksietil) piperazin, za koji je G vrednost iznosila 0, tj. do reakcije kalemljenja nije ni došlo. Kod primarnih amina koji su imali slične pK_a vrednosti glavnu ulogu na G vrednost su imali sterni faktori, gde je sa produženjem alkil niza G vrednost opadala. Kod tercijarnih amina slične pK_a vrednosti veličina supstituenata na azotu određivala je uspešnost reakcije kalemljenja, gde veći supstituenti (azot više zaštićen) daju niže G vrednosti. Pored kiselosti i sternih faktora veliku ulogu na Y i G vrednosti imala je i količina amina, čija uloga je praćena na sintezi sa DMEA (G=25,90 %), a količine amina su iznosile od 0,0005 do 0,008 mol. Sa porastom količine amina do 0,001 mol, Y i G vrednosti su rasle, da bi se sa daljim povećanjem količine amina, tj. odnosa inicijator : aktivator zapazio pad u vrednostima ovih parametara, usled povećanog učešća amina i njegovih radikala u sporednim reakcijama sa rastućim makroradikalom skroba i polistirena i kiseonikom. Najveća G vrednost, ostvarena je pri količini DMEA od 0,001 mol i imala je vrednost od 32,55 %. Reakcija sa morfolinskim derivatom u količini od 0,001 mol je, takođe, urađena, ali vrednost stepena kalemljenja je opala sa 28,45 na 24 %, što ukazuje da veliku ulogu pored kiselosti amina ima i njegova količina. Na osnovu svih prikazanih rezultata može se zaključiti da je najveći stepen kalemljenja koji je postignut u ovim sintezama iznosio 32,55 %, pri korišćenju DMEA kao aktivatora polimerizacije u količini od 0,001 mol, što je veće za približno 8,5 % od maksimalne vrednosti koja je dokumentovana u literaturi kada je reč o G vrednostima PS-g-SK kopolimera ostvarenim bez modifikacije SK i bez upotrebe amina kao aktivatora [153].

U drugom delu ove teze sintetisani su kalemljeni kopolimeri metakrilne kiseline (MKK) i SK sa ciljem dobijanja najviših G vrednosti. Ispitivanje uticaja temperature (od 55 do 75 °C) i koncentracije monomera MKK (od 0,775 do 1,452 mol/dm³, pri stalnom masenom odnosu MMK i SK od 1:1) na G pokazalo je da sa porastom temperature do neke optimalne i koncentracije monomera pri istoj temperaturi dolazi do povećanja G vrednosti. Povećanjem temperature iznad optimalne dolazilo je do smanjenja G vrednosti, a razlog je ležao u većoj količini stvorenog homopolimera što je uticalo na smanjenje stepena kalemljenja. Optimalna temperatura iznosila je 70 °C, a za referentnu vrednost uzeta je sinteza sa G vrednošću od 16,02 %, dobijena pri koncentraciji monomera od 0,775 mol/dm³, reakcionom vremenu od 2,5 h i količini KPS od 0,0015 mol. Uticaj reakcionog vremena (30 do 270 min) ispitan je na referentnoj sintezi. Utvrđeno je da sa produženjem reakcionog vremena od 30 do 150 min G vrednost raste sa 11,39 na 16,02 %, a sa daljim produženjem reakcionog vremena G vrednost opada, što se može povezati sa trošenjem monomera u sporednim reakcijama. Povećanje količine inicijatora sa 0,00075 mol na 0,001 mol dovelo je do povećanja G vrednosti sa 8,57 na 22,94 %, što je bila veća G vrednost od sinteze u kojoj je količina inicijatora bila 0,0015 mol (referentna sinteza 16,02 %). Sa daljim povećanjem količine inicijatora G vrednost je opadala, što se može objasniti trošenjem radikala u reakcijama terminacije i homopolimerizacije MKK. Na reakciji sa G vrednošću od 22,94 % ispitan je uticaj pH vrednosti na G (ovo istraživanje do sada nije sretano u literaturi). Ovim ispitivanjem je utvrđeno da je sa snižavanjem pH vrednosti dolazilo do povećanje hidrolize SK koja je uticala na smanjenje G vrednosti. Na smanjenje G vrednosti uticalo je i vreme dodatka *p*-toluensulfonske kiseline, jer što je ona ranije dodavana (na početku kada i monomer i skrob u odnosu na trenutak kada se dodaje neposredno pre inicijatora), veći je bio stepen hidrolize SK, a samim tim je bio manji G. U literaturi do sada nije zabeleženo praćenje uticaja različitih vrsta i količine amina na reakciju kalemljenja PMKK-g-SK kopolimera, tako da je ova doktorska disertacija prva koja je ispitala ovaj uticaj. Prilikom sinteze PMKK-g-SK kopolimera korišćeni su isti amini kao i prilikom sinteze PS-g-SK kopolimera. Veliki uticaj na G vrednost kao i kod PS-g-SK kopolimera imala je pK_a vrednost amina, gde je sa povećanjem kiselosti amina rastao G, ali dominantan efekat na G pri sličnim pK_a vrednostima, imali su sterni faktori (dužina alkil niza i zaštićenost azotovog atoma). U

ispitivanju uticaja različitih amina na G količina amina u svim sintezama bila je 0,001 mol (molski odnos inicijator:aktivator iznosio je 1:1). Kao i kod PS-g-SK kopolimera kao najjači aktivator pokazao se morfolinski derivat, koji je i najjača kiselina i za koji je G vrednost iznosila 40,92 %. Piperazinski derivat se ponovo pokazao kao izraziti inhibitor reakcije kalemljenja, ali je za razliku od sinteze PS-g-SK kopolimera u ovom slučaju do reakcije kalemljenja ipak došlo. Na osnovu dobijenih rezultata samo dva amina pokazala su aktivatorsko dejstvo u količini od 0,001 mol, a to su morfolinski derivat i DEEA, gde su povećanja G vrednosti u odnosu na sintezu bez amina iznosila oko 18 i 2 %, redom. Pored kiselosti i sternih faktora veliku ulogu na G vrednosti imala je i količina amina, pa su sve sinteze urađene sa količinom amina od 0,002 mol, pri čemu je kod svih sinteza zapaženo povećanje G vrednosti osim kod morfolinskog i piperazinskog derivata. Najveće povećanje G od 13,5 % ostvareno je kod sinteze gde je korišćen DMEA kao aktivator (ukupna vrednost za G iznosila je 34,72 %). Na ovoj sintezi je ispitan uticaj daljeg povećavanja (do 0,005 mol) količine amina na G vrednost, ali sa daljim povećanjem količine amina, tj. odnosa inicijator:aktivator G vrednost je opadala, usled prevelike potrošnje amina u sporednim reakcijama sa rastućim makroradikalima SK-PS, kiseonikom i rastvaračem. Maksimalni stepen kalemljenja dobijen kod ovih kopolimera iznosio je 40,92 %, a korišćeni aktivator bio je 4-(2-hidroksietil)morfolin u količini od 0,001 mol. Ova vrednost je do sada najveća zabeležena G vrednost u literaturi, a do sada maksimalne vrednosti su se kretale od 16,7 do 33 % [242, 245, 246].

Takođe, predložen je mehanizam reakcije kalemljenja i inicijacije prilikom korišćenja aktivatora (amina). Kod korišćenja amina u reakcijama inicijacije dobijeni proizvodi zavise isključivo od amina. Ukoliko je korišćen primarni ili sekundarni amin, pored persulfatnog radikala (potiče od KPS-a) dobija se i radikalaminske komponente na kome je radikalni centar smešten na N-atomu. Kada je korišćen tercijarni amin na aminskoj komponenti radikalni centar se nalazi na C atomu. Radikali koji su nastali u fazi inicijacije reaguju sa SK, pri čemu dolazi do stvaranja SK makroradikala koji reaguje sa monomerima stirena ili MKK pri čemu počinje reakcija kalemljenja. Pored kalemljenja monomera G vrednost može se povećati i kalemljenjem homopolimera (PS ili PMKK), koji takođe nastaje u ovom sistemu.

Obe vrste kopolimera su karakterisane FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom. Kod FTIR spektara PS-g-SK kopolimera nije zapažen nijedan karakterističan pik koji bi potvrdio kalemljenje, ali zajedno sa načinom prečišćavanja dobijenih kopolimera (ekstrakcija i hidroliza) i SEM mikroskopijom možemo sa sigurnošću reći da je do reakcije kalemljenja došlo. Kod PMMK-g-SK kopolimera u FTIR spektrima se zapaža karakteristična traka koja potvrđuje kalemljenje. Ova traka potiče od C=O vibracija karboksilne grupe, i ona se pomera sa 1710 cm^{-1} kod spektra čiste PMKK na 1730 cm^{-1} kod kopolimera. Ovo pomeranje nastalo je kao posledica uspostavljanja vodonočnih veza između karboksilnih grupa PMKK i hidroksilnih grupa SK, a ne estarskih veza kada bi se ova traka nalazila između 1770 i 1735 cm^{-1} . Pošto se ovaj pik nalazi na 1730 cm^{-1} , može se tvrditi da se mehanizam stvaranja kalemljenih kopolimera ne odvija preko stvaranja estara, nego isključivo reakcijom makroradikala SK i monomera MKK.

PS-g-SK i PMKK-g-SK kopolimeri podvrgnuti su biodegradaciji u dve različite sredine, u zemljištu i u vodi (VOV). Potrebno je istaći da biodegradacija PMKK-g-SK kopolimera u zemljištu do sada nije sretana u literaturi, kao ni biodegradacija obe vrste kopolimera u VOV-u. Biodegradacija u zemljištu je trajala 6 meseci za obe vrste kopolimera. Za ispitivanje su korišćena tri tipa zemljišta: zemljište bogato humusnim materijama, zemljište za uzgajanje kaktusa i zemljište za uzgajanje orhideja. Ispitivanje degradacije kod PS-g-SK kopolimera pokazalo je da su se uzorci najbrže degradovali u zemljištu za uzgajanje kaktusa u količini od 51,54 do 81,30 %, zatim u zemljištu za uzgajanje orhideja od 10,23 do 63,39 % i na kraju u zemljištu bogatom humusnima materijama od 12,02 do 62,61 %, a procenti degradacije, verovatno, su zavisili od vrste i broja mikroorganizama u različitim tipovima zemljišta. Takođe, utvrđeno je da PS ne podleže biodegradaciji u zemljištu, a da se prvo degraduje lako dostupan SK, a zatim i teže dostupan SK, dok jedan deo SK ne podleže biodegradaciji pošto ostaje zarobljen lancima PS i kao takav ostaje nedostupan napadu mikroorganizama. Kada je izvršena korelacija stepena biodegradacije i G vrednosti, primećeno je da je u slučaju zemljišta za uzgajanje kaktusa i orhideja postojala značajna negativna korelacija, za koju je statistička značajnost korelacije $p \leq 0,1$. Iz korelacionih jednačina je utvrđeno da se ni u jednom zemljištu SK ne bi u potpunosti razgradio u periodu od 6 meseci (degradacija SK od 55 do 93 %), a takođe i procenat PS koji bi sprečio početak degradacije (od 43

do 77 %). Poređenjem literaturnih rezultata sa rezultatima biodegradacije PS-g-SK kopolimera u zemljištu dobijenim u ovom radu, može se reći da su rezultati degradacije u ovom radu bili veći od do sada najvećih postignutih vrednosti u literaturi, za koje procenat degradacije iznosio 37 % u periodu od 160 dana [168]. Kod PMKK-g-SK kopolimera najveće vrednosti degradacije su postignute u zemljištu za uzgajanje orhideja i kretale su se od 89,40 do 100 %, zatim u zemljištu za uzgajanje kaktusa od 70,22 do 96,75 % i na kraju u zemljištu bogatom humusnim materijama od 46,24 do 82,54 %, što opet zavisi od količine i vrste mikroorganizama u različitim tipovima zemljišta. Korelacijom stepena biodegradacije i G vrednosti, utvrđeno je da u slučaju PMKK-g-SK nije postojala značajna korelacija ni za jedan od korišćenih tipova zemljišta. Objašnjenje je nađeno u biodegradacionom mehanizmu, gde se kod PMKK-g-SK kopolimera pored degradacije SK, paralelno javlja i rastvaranje PMKK. Delovanjem mikroorganizama, verovatno, dolazi do raskidanja C-O veze između PMKK i SK, pa tako PMKK postaje slobodna, čime je omogućeno i njeno rastvaranje.

Biodegradacija u VOV-u je izvođena u kontinualnom protočnom sistemu koji je po prvi put iskorišćen na ovakvim sistemima. Procenti degradacije kod PS-g-SK kopolimera su se kretali od 45,78 do 87,07 %, a u uzorku sa najvećim stepenom degradacije došlo je do razgradnje svog prisutnog SK. Utvrđeno je postojanje značajne negativne korelacije između stepena degradacije i G vrednosti, na osnovu čega je zaključeno da bi sav SK u sistemu bio degradovan između 18 i 27 dana, što je eksperimentalno i potvrđeno, a količina PS koja bi sprečila degradaciju iznosila bi 55 %. Kraće vreme degradacije kod PMKK-g-SK kopolimera uzrokovano je rastvaranjem PMKK u vodi (koja postaje slobodna raskidanjem C-O veza SK i PMKK), koje je i uticalo na nepostojanje značajne korelacije između stepena biodegradacije i G vrednosti. Kod PMKK-g-SK kopolimera za sve uzorke nakon 21 dan stepen biodegradacije je iznosio 100 %. Obe vrste kopolimera su u toku i nakon biodegradacije karakterisane FTIR spektroskopijom i SEM mikroskopijom, koje su potvrdile da je do biodegradacije došlo.

Na kraju, predloženi su i mehanizmi degradacije ovih kopolimera. Kod PS-g-SK kopolimera prvo dolazi do biodegradacije lako dostupnog SK, a sa njegovim nestankom i do razgradnje skrivenih granula, koje su ipak dostupne, dok PS ne podleže nikakvim

promenama. Takođe, kod biodegradacije ove vrste kopolimera dolazi do nepotpune razgradnje skroba, a razlog za to se nalazi u zaštićenosti granula SK lancima PS koji ih prekrivaju u obliku mreže, pa takav SK ostaje nedostupan mikroorganizmima. Što je veća količina SK u kopolimeru veća je i biodegradacija, ali se može desiti da uzorci sličnih G vrednosti imaju različitu degradaciju usled različitog rasporeda PS lanaca na granulama SK. Mehanizam degradacije PMKK-g-SK kopolimera sastoji se iz dva koraka, koji se dešavaju istovremeno. Prvo kao i kod PS-g-SK kopolimera mikroorganizmi prvo napadaju lako dostupan, a zatim i zaštićeniji SK. Prilikom degradacije SK dolazi do raskidanja veza unutar SK tako da se lanci PMKK zajedno sa SK odvajaju od ostatka uzorka, da bi se nakon delovanja mikroorganizam raskinula i C-O veza između PMKK i SK, što omogućuje rastvaranje PMKK, a samim tim dovodi do veće vrednosti stepena degradacije, a i veće vrednosti stepena degradacije u odnosu na PS-g-SK kopolimere.

Literatura

1. Pareta R, Edirisinghe MJ. A novel method for the preparation of starch films and coatings. *Carbohydr Polym*, 2006; 63(3): 425–431.
2. Lohaus G, Fischer K. Intracellular and intercellular transport of nitrogen and carbon. In: Foyer CH, Noctor G, editors. *Advances in photosynthesis and respiration*, Vol. 1. New York: Kluwer academic publishers, 2004. pp. 239-258.
3. Jane J, Kasemsuwan T, Leas S, Zobel HF, Robyt JF. Antology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch/Starke*, 1994; 46(4): 121-129.
4. Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydr Polym*, 1997; 32(3-4): 177-191.
5. Jane JL. Structural features of starch granules II. In: Bemiller J, Whistler R, Editors. *Starch: chemistry and technology*, third edition. London: Academic Press, 2009. pp 201-202.
6. Ramesh M, Mitchell JR, Harding SE. Amylose content of rice starch. *Starch/Starke*, 1999; 51(8-9): 311–313.
7. Imam SH, Wood DF, Abdelwahab MA, Chiou BS, Williams TG, Glenn GM, Orts WJ. Starch: chemistry, microstructure, processing, and enzymatic degradation. In: Ahmed J, Tiwary BK, Imam SH, Rao MA, editors. *Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012. pp. 5-33.
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/Starch>
9. <http://www.aaf-eu.org/the-uses-of-starch/>
10. Rao MA. Phase transitions, food texture and structure. In: McKenna BM, editor. *Texture in food*, Vol. 1: Semi-solid foods. Cambridge: Woodhead publishing limited, 2003. pp. 36-45.
11. Takeda Y, Tokunaga N, Takeda C, Hizukuri S. Physicochemical properties of sweet potato starches. *Starch/Starke*, 1986; 38(10): 345-350.
12. Takeda C, Takeda Y, Hiyukuri S. Structure of the amylopectin fraction of amylo maize. *Carbohydr Res*, 1993; 246(1): 273-281.
13. Hizukuri S, Takeda Y, Shitaozono T, Abe J, Otakara A, Takeda C, Suzuki A. Structure and properties of water chestnut (*Trapa natans* L. var. *bispinosa* Makino) starch. *Starch/*

Starke, 1988; 40(5): 165-171.

14. Tsai CS. Biomacromolecules: Introduction to structure, function and informatics. New Jersey: John Wiley and sons, 2007. pp. 163-165.

15. Jane J, Chen YY, Lee LF, McPherson AE, Wong KS, Radosavljevic M, Kasemsuwan T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chem*, 1999; 76(5): 629-637.

16. Takeda Y, Hizikuri S, Takeda C, Suzuki A. Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molar fractions of branched and unbranched molecules. *Carbohydr Res*, 1987; 165(1): 139-145.

17. Wang YJ, White P, Pollak L, Jane J. Amylopectin and intermediate materials in starches from mutant genotypes of the Oh43 inbred line. *Cereal Chem*, 1993; 70(5): 521-525.

18. Hayashi A, Kinoshita K, Miyake Y, Cho CH. Conformation of amylose in solution. *Polym J*, 1981; 13(6): 537-541.

19. Takeo K, Tokumura A, Kuge T. Complexes of starch and its related materials with organic compounds. Part. X. X-Ray diffraction of amylose-fatty acid complexes. *Starch/Starke*, 1973; 25(11): 357-362.

20. Zobel HF. Molecules to Granules: A comprehensive starch review. *Starch/Starke*, 1988; 40(2): 44-50.

21. Gidley MJ, Bulpin PV. Aggregation of amylose in aqueous systems: the effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics. *Macromolecules*, 1989; 22(1): 341-346.

22. Yoo SH, Jane J. Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. *Carbohydr Polym*, 2002; 49(3): 297-305.

23. Hizikuri S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydr Res*, 1986; 147(2): 342-347.

24. French D. Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *J Jpn Soc Starch Sci*, 1972; 19(1): 8-25.

25. Myers RL. The 100 most important chemical compounds - A reference guide. Westport: Greenwood Press, 2007. pp. 266-268.

26. Staudinger H. Uber Polymerisation. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1920; 53: 1073-1085.

27. Liebman KC. Metabolism and toxicity of styrene. *Environ Health Persp*, 1975; 11: 115–119.
28. Boyer RF. Anecdotal history of styrene and polystyrene. *J Macromol Sci - Chemistry*, 1981; A15: 1411 – 1434.
29. Yeniova CE. Impact modified polystyrene based nanocomposites. Master rad, *The graduate school of natural and applied science of Middle east technical university* 2009.
30. Orhan Y, Hrenovic J, Buyukgungor H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions. *Acta Chim Slov*, 2004; 51(3): 579-588.
31. Yang HS, Yoon JS, Kim MN. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polym Degrad Stab*, 2005; 87(1): 131-135.
32. Galgali P, Puntambekar US, Gokhale DV, Varma A J. Fungal degradation of carbohydrate-linked polystyrenes. *Carbohydr Polym*, 2004; 55(4), 393-399.
33. <http://blog.cutplastic.co.uk/the-history-of-acrylic-120.html>
34. Weissermel K, Arpe HJ. Industrial organic chemistry, third edition. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997. pp. 281-283.
35. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924633>
36. Blauer G. Polymerization of methacrylic acid at pH 4 to 11. *Trans Faraday Soc*, 1960; 56: 606-612.
37. Gao B, Hu H, Guo J, Li Y. Preparation of polymethacrylic acid-grafted HEMA/PVP microspheres and preliminary study on basic protein adsorption. *Colloids Surf, B: Biointerfaces*, 2010; 77(2): 206-213.
38. Zhang Z, Lei H. Preparation of α -alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate. *Microelectron Eng*, 2008; 85(4): 714-720.
39. Saboktakin MR, Maharramov A, Ramazanov MA. pH-sensitive starch hydrogels via free radical graft copolymerization, synthesis and properties. *Carbohydr Polym*, 2009; 77(3): 634-638.
40. Odian G. Principles of polymerization, fourth edition. Hoboken, New Jersey: A John Wiley & Sons, 2004. pp. 465-467.
41. Ebewele RO. Polymer science and technology. In: Ebewele RO, editor. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. pp.150-154.

42. Ceresa RJ. Block and graft copolymers, in Encyclopedia of polymer science and technology. In: Mark H, Gaylord NG, Bikales NM, editors. New York: Interscience, 1976.
43. Zhu G, Li T. Properties of polyurethane–polystyrene graft copolymer membranes used for separating water–ethanol mixtures. *Eur Polym J*, 2005; *41*(5): 1090-1096.
44. Jung H, Kim SY, Lee K, Lee BH, Shim SE, Choe S. high molecular weight monodisperse polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization, using a novel bifunctional macromonomer. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005; *43*(16): 3566-3573.
45. Kim SY, Lee K, Jung H, Shim SE, Choe S. Effect of polyurethane-based macromonomers in the dispersion polymerization of styrene. *J Appl Polym Sci*, 2008; *109*(4): 2656-2664.
46. Tanobe VOA, Sydenstricker THD, Amico SC, Vargas JVS, Zavadzki SF. Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as sorbent material for oil spills. *J Appl Polym Sci*, 2009; *111*(4): 1842-1849.
47. Khayet M, Nasef MM, Mengual JI. Radiation grafted poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation. *J Membr Sci*, 2005; *263*(1-2): 77-95.
48. Khayet M, Nasef MM, Mengual JI. Application of poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene membranes in pervaporation. *Desalination*, 2006; *193*(1-3): 109-118.
49. Zhou Y, Bai Y, Wei J. Ultraviolet grafting of styrene and maleic anhydride on polyethylene-terephthalate film. *J Appl Polym Sci*, 2006; *102*(1): 285-288.
50. Njikang GN, Gauthier M, Li J. Sustained release properties of arborescent polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) copolymers. *Polymer*, 2008, *49*(25): 5474-5481.
51. Pitsikalis M, Sioula S, Pispas S, Hadjichristidis N, Cook DC, Li J, Mays JW. Linking reactions of living polymers with bromomethylbenzene derivatives: synthesis and characterization of star homopolymers and graft copolymers with polyelectrolyte branches. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999; *37*(23): 4337-4350.
52. Ryu SW, Hirao A. Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization, 7. Synthesis of well-defined highly branched polymers and graft

- copolymers having one branch per repeating unit using poly(*m*-halomethylstyrene)s as backbone polymers. *Macromol Chem Phys*, 2001; 202(9): 1727-1736.
53. Kee RA, Gauthier M. Arborescent polystyrene-graft-poly(2-vinylpyridine) copolymers: synthesis and enhanced polyelectrolyte effect in solution. *Macromolecules*, 2002; 35(17): 6526-6532.
54. Yang JM, Hsiue GH. Radiation-induced graft copolymer SBS-g-VP for biomaterial usage. *J Biomed Mater Res*, 1996; 31(2): 281-286.
55. Na H, Zhongbin N, Hong C, Xiaoya L, Mingqing C. Preparation of P4VP-g-PSt copolymer microspheres with controllable size by atom transfer radical polymerization synthesized poly(4-vinylpyridine) macromonomer. *Chin J Chem*, 2009; 27(11): 2249-2254.
56. Zhu G. Micellization of polystyrene-graft-poly(ethylene oxide) and its mixtures with polystyrene homopolymer in ethanol. *Eur Polym J*, 2005; 41(11): 2671-2677.
57. Se K, Miyawaki K, Hirahara K, Takano A, Fujimoto T. Model block-graft copolymer via anionic living polymerization: preparation and characterization of polystyrene-*block*-[poly(*p*-hydroxystyrene)-*graft*-poly(ethylene oxide)]-*block*-polystyrene. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998; 36(17): 3021-3034.
58. Nguyen SH, Berek D, Capek I, Chiantore O. Polystyrene-graft-poly(ethylene oxide) copolymers prepared by macromonomer technique in dispersion. I. Liquid chromatographic separation of product mixtures. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000; 38(12): 2284-2291.
59. Pang X, Wang G, Jia Z, Liu C, Huang J. Preparation of amphiphilic macro-rings of poly(ethylene oxide) with multi-polystyrene lateral chains and their extraction for dyes. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007; 45(24): 5824-5837.
60. Liu Z, Xiao H, Wiseman N, Zheng A. Poly(ethylene oxide) macromonomer-grafted polymer nanoparticles synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization. *Colloid Polym Sci*, 2003; 281(9): 815-822.
61. Wang G, Shi Y, Fu Z, Yang W, Huang Q, Zhang Y. Controlled synthesis of poly(ϵ -caprolactone)-graft-polystyrene by atom transfer radical polymerization with poly(ϵ -caprolactone-co- α -bromo- ϵ -caprolactone) copolymer as macroinitiator. *Polymer*, 2005; 46(23): 10601-10606.

62. Janata M, Masar B, Toman L, Vlček P, Latalova P, Brus J, Holler P. Synthesis of novel types of graft copolymers by a “grafting-from” method using ring-opening polymerization of lactones and lactides. *React Funct Polym*, 2003, 57(2-3): 137-146.
63. Darcos V, Al Tabchi H, Coudane J. Synthesis of PCL-*graft*-PS by combination of ROP, ATRP, and click chemistry. *Eur Polym J*, 2011, 47(2): 187-195.
64. Xu X, Huang J. Synthesis and characterization of well-defined poly(2-hydroxyethyl methacrylate-*co*-styrene)-*graft*-poly(ϵ -caprolactone) by sequential controlled polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004; 42(21): 5523-5529.
65. Kikuchi A, Nose T. Characterization of poly(methyl methacrylate)-*graft*-polystyrene prepared from methacryloyloxyethyl polystyrene macromonomer. *Polymer*, 1995; 36(14): 2781-2786.
66. Morales G, Guerrero R. Synthesis of graft copolymers. II. Synthesis of polystyrene-*g*-poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci*, 2002; 83(1): 12-18.
67. Tizpar S, Abbasian M, Taromi FA, Entezami AA. Grafting of poly(methyl methacrylate) or polyacrylonitrile onto polystyrene using ATRP technique. *J Appl Polym Sci*, 2006; 100(4): 2619-2627.
68. Li C, Shi Y, Fu Z. Synthesis of well-defined polystyrene-*graft*-poly(methyl methacrylate). *Polym Int*, 2006; 55(1): 25-30.
69. Liu S, Sen A. Syntheses of *syndiotactic*-Polystyrene-*graft*-poly(methyl methacrylate), *syndiotactic* Polystyrene-*graft*-poly(methyl acrylate), and *syndiotactic*-Polystyrene-*graft*-*atactic*-polystyrene with Defined Structures by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*, 2000; 33(14): 5106-5110.
70. Yoshida E. Graft copolymerization of methyl methacrylate on polystyrene backbone through nitroxide-mediated photo-living radical polymerization. *Colloid Polym Sci*, 2011; 289(7): 837-841.
71. Batis C, Karanikolopoulos G, Pitsikalis M, Hadjichristidis N. Complex macromolecular architectures utilizing metallocene catalyst. *Macromolecules*, 2003; 36(26): 9763-9774.
72. Zhang H, Ruckenstein E. Graft, block-*graft*, and star-shaped copolymers by an in situ coupling reaction. *Macromolecules*, 1998; 31(15): 4753-4759.

73. Cho K. Mechanical effects according to the type of poly(styrene-co-methyl methacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces. *Polymer*, 1996, 37(21): 4849-4852.
74. Fischer M, Hellmann GP. Block-graft copolymers on the basis of a styrene-butadiene diblock copolymer. *Polymer*, 1996; 37(20): 4547-4554.
75. Jiang DD, Wilkie CA. Graft copolymerization of methacrylic acid, acrylic acid and methyl acrylate onto styrene-butadiene block copolymer. *Eur Polym J*, 1998; 34(7): 997-1006.
76. Jiang DD, Wilkie CA. Chemical initiations of graft copolymerization of methyl methacrylate onto styrene-butadiene block copolymer. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997; 35(5): 965-973.
77. Soh JS. Phenoxy and diglycidyl ether of bisphenol-A as compatibilizers for nylon 6/methyl methacrylate-styrene-butadiene graft polymer blends. *Polymer*, 1994; 35(13): 2764-2773.
78. Dompas D, Groeninckx G, Isogawa M, Hasegawa T, Kadokura M. Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 2. Rubber cavitation behavior in poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends. *Polymer*, 1994; 35(22): 4750-4759.
79. Dompas D, Groeninckx G, Isogawa M, Hasegawa T, Kadokura M. Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 3. Impact mechanical behavior of poly(vinyl chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends. *Polymer*, 1994; 35(22): 4760-4765.
80. Yang JM, Wang MC, Hsu YG, Chang CH. Preparation of SBS-g-VP copolymer membrane by UV radiation without degassing. *J Appl Polym Sci*, 1997; 65(1): 109-116.
81. Yang JM, Hsiue GH. Radiation-induced graft copolymer SBS-g-VP for biomaterial usage. *J Biomed Mater Res*, 1996; 31(2): 281-286.
82. Lee WF, Chen YJ. Graft copolymerization of *N*-isopropylacrylamide on styrene-butadiene-styrene block copolymer. *J Appl Polym Sci*, 2001; 82(11): 2641-2650.
83. Kennedy JE, Devine DM, Lyons JG, Geever LM, Higginbotham CL. The synthesis and characterization of grafted random styrene butadiene for biomedical applications. *J Mater Sci*, 2009; 44(3): 889-896.

84. Gianoglio Pantano IA, Brandolin A, Sarmoria C. Mathematical modeling of the graft reaction between polystyrene and polyethylene. *Polym Degrad Stab*, 2011; 96(4): 416-425.
85. Martini RE, Brignole EA, Barbosa SE. Grafting of polystyrene onto polyethylene in near critical media. *J Appl Polym Sci*, 2012; 123(5): 2787-2799.
86. Salih MA, Buttafava A, Ravasio U, Mariani M, Faucitano A. EPR investigation on radiation-induced graft copolymerization of styrene onto polyethylene: Energy transfer effects. *Radiat Phys Chem*, 2007; 76(8-9): 1360-1366.
87. Diaz MF, Barbosa SE, Capiati NJ. Polyethylene-polystyrene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight. *Polymer*, 2002; 43(18): 4851-4858.
88. Deng J, Wang L, Liu L, Yang W. Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations. *Prog Polym Sci*, 2009; 34(2): 156-193.
89. Deng JP, Yang WT, Ranby B. Auto-initiating performance of styrene of surface photografting polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2001; 22(7): 535-538.
90. Keneyoshi H, Matyjaszewski K. Synthesis of a linear polyethylene macromonomer and preparation of polystyrene-graft-polyethylene copolymers via grafting-through atom transfer radical polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2007; 105(1): 3-13.
91. Yan J, Miao X, Cui X, Jin W, Liang H, Li J, Wang H. Process of grafting styrene onto LLDPE by swelling and suspension copolymerization. *Polym Eng Sci*, 2010; 50(9): 1713-1720.
92. Kim BS, Kim SC. Free radical grafting of styrene onto polyethylene in intensive mixer. *J Appl Polym Sci*, 1998; 69(7): 1307-1317.
93. Park ES, Jin HJ, Lee IM, Kim MN, Lee HS, Yoon JS. Grafting of polystyrene branches to polyethylene and polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2002; 83(5): 1103-1111.
94. Shi L, Bi W, Chen H, Tang T. Synthesis and morphology of polyethylene chains grafted onto the surface of crosslinked polystyrene microspheres. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007; 45(19): 4477-4486.
95. Sari A, Alkan C, Bicer A. Synthesis and thermal properties of polystyrene-graft-PEG copolymer as new kinds of solid-solid phase change materials for thermal energy storage. *Mater Chem Phys*, 2012; 133(1): 87-94.

96. Braunschier C, Hametner C, Frohlick J, Schnoller J, Hutter H. Novel monodisperse PEG-grafted polystyrene resins: synthesis and application in gel-phase ^{13}C NMR spectroscopy. *Tetrahedron Lett*, 2008; 49(50): 7103-7105.
97. Zalipsky S, Chang JL, Albericio F, Barany G. Preparation and applications of polyethylene glycol-polystyrene graft resin supports for solid-phase peptide synthesis. *React Polym*, 1994; 22(3): 243-258.
98. Lester EA, Babensee JE. Proinflammatory phenotype of endothelial cells after coculture with biomaterial-treated blood cells. *J Biomed Mater Res, Part A*, 2003; 64A(3): 397-410.
99. Meng F, Engbers GHM, Feijen J. Polyethylene glycol-grafted polystyrene particles. *J Biomed Mater Res, Part A*, 2004; 70A(1): 49-58.
100. Kates SA, McGuinness BF, Blackburn C, Griffin GW, Sole NA, Barany G, Albericio F. 'High-load' polyethylene glycol-polystyrene (PEG-PS) graft supports for solid phase synthesis. *J Pept Sci*, 1998; 47(5): 365-380.
101. Herman LW, Tarr G, Kates SA. Optimization of synthesis of peptide combinatorial libraries using a one-pot method. *Mol Divers*, 1996; 2(3): 147-155.
102. Song LH, Park SH, Jung SH, Kim SD, Park SB. Synthesis of polyethylene glycol-polystyrene core-shell structure particles in a plasma-fluidized bed reactor. *Korean J Chem Eng*, 2011; 28(2): 627-632.
103. Gao Y, Nie Z, Li H. Synthesis of syndiotactic polystyrene-graft-poly(ethylene glycol) copolymer by photochemical reaction. *J Polym Res*, 2009; 16(6): 709-717.
104. Picchioni F, Goossens JGP, Van Duin M, Magusin P. Solid-state modification of isotactic polypropylene (iPP) via grafting of styrene. I. Polymerization experiments. *J Appl Polym Sci*, 2003; 89(12): 3279-3291.
105. Zhang L, Fan G, Guo C, Dong JY, Hu Y, Huang M. Synthesis of polypropylene graft copolymers from a hydroxyl-group-containing polypropylene precursor via atom-transfer radical polymerization. *Polym Int*, 2006; 55(6): 675-680.
106. Li Z, Ke Y, Hu Y. Study on a new kind of polypropylene-graft-polystyrene: preparation and application. *J Appl Polym Sci*, 2004; 93(1): 314-322.
107. Schulze U, Fonagy T, Komber H, Pompe G, Pionteck J, Ivan B. Synthesis of poly(propene-*g*-styrene) graft copolymers by metallocene catalyzed copolymerization of propene with allyl-terminated polystyrene macromonomer obtained via quasiliving

- atom transfer radical polymerization and the effect of the grafts on blending polypropene with polystyrene. *Macromolecules*, 2003; *36(13)*: 4719-4726.
108. Sun F, Fu Z, Deng Q, Fan Z. Solid-state graft polymerization of styrene in spherical polypropylene granules in the presence of TEMPO. *J Appl Polym Sci*, 2009; *112(1)*: 275-282.
109. Miwa Y, Yamamoto K, Sakaguchi M, Shimada S. Well-defined polystyrene grafted to polypropylene backbone by “living” radical polymerization with TEMPO. *Macromolecules*, 2001; *34(7)*: 2089-2094.
110. Blakey I, Day G, Girjes E, Hunter DS, Rasoul F. Characterization of grafted supports used for solid-phase synthesis. *Polym Int*, 2003; *52(11)*: 1734-1739.
111. Lu HL, Chung TC. Synthesis of PP graft copolymers via anionic living graft-from reactions of polypropylene containing reactive *p*-methylstyrene units. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999; *37(22)*: 4176-4183.
112. Caporaso L, Iudici N, Oliva L. Synthesis of well-defined polypropylene-graft-polystyrene and relationship between structure and the ability to compatibilize the polymeric blends. *Macromolecules*, 2005; *38(11)*: 4894-4900.
113. Kawahara N, Saito J, Matsuo S, Kaneko H, Matsugi T, Kojoh S, Kashiwa N. New methodology for synthesizing polypropylene-graft-polystyrene (PP-g-PS) by coupling reaction with brominated polypropylene. *Polym Bull*, 2007; *59(2)*: 177-183.
114. Freddi G, Ishiguro Y, Kasai N, Crighton JS, Tsukada M. Properties of poly(styrene)-‘grafted’ silk fibbers and molecular weight of poly(styrene). *J Appl Polym Sci*, 1996; *61(12)*: 2197-2205.
115. Suksawad P, Yamamoto Y, Kawahara S. Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene. *Eur Polym J*, 2011; *47(3)*: 330-337.
116. Pukkate N, Yamamoto Y, Kawahara S. Mechanism of graft copolymerization of styrene onto deproteinized natural rubber. *Colloid Polym Sci*, 2008; *286(4)*: 411-416.
117. Kawahara S, Kawazura T, Sawada T, Isono Y. Preparation and characterization of natural rubber dispersed in nano-matrix. *Polymer*, 2003; *44(16)*: 4527-4531.
118. Pukkate N, Kitai T, Yamamoto Y, Kawazura T, Sakdapipanich J, Kawahara S. Nano-matrix structure formed by graft-copolymerization of styrene on natural rubber. *Eur Polym J*, 2007; *43(8)*: 3208-3214.

119. Asaletha R, Kumaran MG, Thomas S. Thermal behavior of natural rubber/polystyrene blends: thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Polym Degrad Stab*, 1998; *61(3)*: 431-439.
120. Xi XL, Zhao ZQ, Zhang Q, Shi Y, Cai XP, Fu ZF. Synthesis of EPR-g-styrene by anionic coupling technique. *Chin Chem Lett*, 2007; *18(8)*: 963-965.
121. Aroonsingkarat K, Hansupalak N. Prediction of styrene conversion of polystyrene/natural rubber graft copolymerization using reaction conditions: Central composite design versus artificial neural networks. *J Appl Polym Sci*, 2013; *128(4)*: 2283-2290.
122. Man SHC, Hashim AS, Akil HM. Studies on the curing behavior and mechanical properties of styrene/methyl methacrylate grafted deproteinized natural rubber latex. *J Polym Res*, 2008; *15(5)*: 357-364.
123. Koshijima T, Muraki E. Radical grafting on lignin. Part I. Radiation induced grafting of styrene onto hydrochloric acid lignin. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1968; *6(6)*: 1431-1440.
124. Phillips RB, Brown W, Stannett VT. The graft polymerization of styrene and lignin. I. Hydrochloric acid lignin. *J Appl Polym Sci*, 1971; *15(12)*: 2929-2940.
125. Phillips RB, Brown W, Stannett VT. The graft polymerization of styrene and lignin. II. Kraft softwood lignin. *J Appl Polym Sci*, 1972; *16(1)*: 1-14.
126. Milstein O, Gersonde R, Huttermann A, Chen MJ, Meister JJ. Fungal biodegradation of lignopolystyrene graft copolymers. *Appl Environ Microbiol*, 1992; *58(10)*: 3225-3232.
127. Chen MJ, Gunnells DW, Gardner DJ, Milstein O, Gersonde R, Feine HJ, Huttermann A, Frund R, Ludemann HD, Meister JJ. Graft copolymers of lignin with 1-ethenylbenzene. 2. Properties. *Macromolecules*, 1996; *29(5)*: 1389-1398.
128. Meister JJ, Chen MJ. Synthesis and identification of graft copolymers of wood pulp and styrene. *J Polym Environ*, 1995; *3(4)*: 259-272.
129. Pengfei L, Maolin Z, Jilan W. Study on radiation-induced grafting of styrene onto chitin and chitosan. *Radiat Phys Chem*, 2001; *61(2)*: 149-153.
130. Kurita K, Hashimoto S, Yoshino H, Ishii S, Nishimura SI. Preparation of chitin/polystyrene hybrid materials by efficient graft copolymerization based on mercaptichitin. *Macromolecules*, 1996; *29(6)*: 1939-1942.

131. Kurita K, Inoue S, Yamamura K, Yoshino H, Ishii S, Nishimura S. Cationic and radical graft polymerization of styrene onto iodochitin. *Macromolecules*, 1992; 25(14): 3791-3794.
132. Liu P, Su Z. Surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of styrene from chitosan particles. *Mater Lett*, 2006; 60(9-10): 1137-1139.
133. Hua D, Deng W, Tang J, Cheng J, Zhu X. A new method of controlled grafting modification of chitosan via nitroxide-mediated polymerization using chitosan-TEMPO macroinitiator. *Int J Biol Macromol*, 2008; 43(1): 43-47.
134. Beddows CG, Gil MH, Guthrie JT. Immobilization of BSA, enzymes and cells of *Bacillus stearothermophilus* onto cellulose, polygalacturonic acid and starch based graft copolymers containing maleic anhydride. *Biotechnol Bioeng*, 1986; 28(1): 51-57.
135. Abou-Zeid NY, Higazy A, Hebeish A. Graft copolymerization of styrene, methylmethacrylate, and acrylonitrile onto jute fibers. *Angew Makromol Chem*, 1984; 121(1): 69-87.
136. Ladaviere C, Averlant-Petit MC, Fabre O, Durand A, Dellacherie E, Marie E. Preparation of polysaccharide-coated nanoparticles by emulsion polymerization of styrene. *Colloid Polym Sci*, 2007; 285(6): 621-630.
137. Voronov S, Donchak V, Harhai H, Tokarev V, Fernandez C. Peroxide macroinitiators for improving biodegradability of polymers. *Polym Int*, 2001; 50(6): 688-692.
138. Min TI, Inagaki H. New aspect of graft polymerization of styrene onto cellulose induced by gamma rays. *Polymer*, 1980; 21(3): 309-316.
139. Choudhury JP, Ghosh P, Guha BK. Styrene-grafted cellulose acetate reverse osmosis membrane for ethanol separation. *J Membr Sci*, 1988; 35(3): 301-310.
140. Abdel-Razik EA. Graft copolymerization of polystyrene macromonomers onto ethyl cellulose homogeneously using UV irradiation. *J Photochem Photobiol A:Chem*, 1993; 73(1): 53-58.
141. Statiukha O, Bataille P, Statiutkha G. Study of the molar mass of grafted polystyrene onto cellulose by the probability indices optimization. *Can J Chem Eng*, 1997; 75(4): 801-805.
142. Shen D, Yu H, Huang Y. Synthesis of graft copolymer of ethyl cellulose through living polymerization and its self-assembly. *Cellulose*, 2006; 13(3): 235-244.

143. Liu W, Liu R, Li Y, Kang H, Shen D, Wu M, Huang Y. Self-assembly of ethyl cellulose-graft-polystyrene copolymers in acetone. *Polymer*, 2009; 50(1): 211-217.
144. Morandi G, Heath L, Thielemans W. Cellulose nanocrystals grafted with polystyrene chains through surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP). *Langmuir*, 2009; 25(14): 8280-8286.
145. Shen D, Yu H, Huang Y. Densely grafting copolymers of ethyl cellulose through atom transfer radical polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005; 43(18): 4099-4108.
146. Raus V, Štěpanek M, Uchman M, Šlouf M, Latalova P, Čadova E, Netopilik M, Křiž J, Dybal J, Vlček P. Cellulose-based graft copolymers with controlled architecture prepared in a homogeneous phase. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011; 49(20): 4353-4367.
147. Harrisson S, Drisko GL, Malmstrom E, Hult A, Wooley KL. Hybrid rigid/soft and biologic/synthetic materials: polymers grafted onto cellulose microcrystals. *Biomacromolecules*, 2011; 12(4): 1214-1223.
148. Castelvetro V, Geppi M, Giaiacopi S, Mollica G. Cotton fibers encapsulated with homo- and block copolymers: synthesis by atom transfer radical polymerization grafting-from technique and solid-state NMR dynamic investigations. *Biomacromolecules*, 2007; 8(2): 498-508.
149. Barsbay M, Guven O, Stenzel MH, Davis TP, Barner-Kowollik C, Barner L. Verification of controlled grafting of styrene from cellulose via radiation-induced RAFT polymerization. *Macromolecules*, 2007; 40(20): 7140-7147.
150. Roy D, Guthrie JT, Perrier S. Graft polymerization: grafting polystyrene from cellulose via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Macromolecules*, 2005; 38(25): 10363-10372.
151. Nishioka N, Funakoshi M, Inamoto K, Uno M, Ueda A. Thermal decomposition of cellulose/synthetic polymer blends containing grafted products. V. Cellulose/polystyrene blends. *J Appl Polym Sci*, 2010; 118(4): 2482-2487.
152. Vlček P, Janata M, Latalova P, Dybal J, Špírková M, Toman L. Bottlebrush-shaped copolymers with cellulose diacetate backbone by a combination of ring opening polymerization and ATRP. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008; 46(2): 564-573.

153. Kaewtatip K, Tanrattanakul V. Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydr Polym*, 2008; 73(4): 647-655.
154. Kaewtatip K, Tanrattanakul V, Szecsenyi KM, Pavličević J, Budinski-Simenić J. Thermal properties and morphology of cassava starch grafted with different content of polystyrene. *J Therm Anal Calorim*, 2010; 102(3): 1035-1041.
155. Cho CG, Lee K. Preparation of starch-g-polystyrene copolymer by emulsion polymerization. *Carbohydr Polym*, 2002; 48(2): 125-130.
156. Song S, Wang C, Pan Z, Wang X. Preparation and characterization of amphiphilic starch nanocrystals. *J Appl Polym Sci*, 2008; 107(1): 418-422.
157. Fanta GF, Burr RC, Doane WM, Russell CR. Graft polymerization of styrene onto starch by simultaneous cobalt-60 irradiation. *J Appl Polym Sci*, 1977; 21(2): 425-433.
158. Henderson AM, Rudin A. Effects of water, methanol, and ethanol on the production of starch-g-polystyrene copolymers by cobalt-60 irradiation. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1981; 19(7): 1707-1719.
159. Kiatkamjornwong S, Sonsuk M, Wittayapichet S, Prasassarakich P, Vejjanukroh PC. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastic. *Polym Degrad Stab*, 1999; 66(3): 323-335.
160. De Bruyn H, Sprong E, Gaborieau M, Roper III JA, Gilbert RG. Starch-graft-(synthetic copolymer) latexes initiated with Ce^{4+} and stabilized by amylopectin. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007; 45(18): 4185-4192.
161. Janarthanan P, Yunus WMZW, Ahmad MB. Thermal behavior and surface morphology studies on polystyrene grafted sago starch. *J Appl Polym Sci*, 2003; 90(8): 2053-2058.
162. Mange S, Dever C, De Bruyn H, Gaborieau M, Castignolles P, Gilbert RG. Grafting of oligosaccharides onto synthetic polymer colloids. *Biomacromolecules*, 2007; 8(6): 1816-1823.
163. Athawale VD, Rathi SC. Role and relevance of polarity and solubility of vinyl monomers in graft polymerization onto starch. *React Funct Polym*, 1997; 34(1): 11-17.
164. Fang JM, Fowler PA, Hill CAS. Studies on the grafting of acryloylated potato starch with styrene. *J Appl Polym Sci*, 2005; 96(2): 452-459.
165. De Graaf RA, Janssen LPBM. The production of the new partially biodegradable starch plastic by reactive extrusion. *Polym Eng Sci*, 2000; 40(9): 2086-2094.

166. Ismail H, Irani M, Ahmad Z. Utilization of waste polystyrene and starch for superabsorbent composite preparation. *J Appl Polym Sci*, 2013; 127(6): 4195-4202.
167. Trimnell D, Stout EI, Doane WM, Russell CR. Graft copolymers from thiolated starch and vinyl monomers. *J Appl Polym Sci*, 1977; 21(3): 655-663.
168. Singh B, Sharma N. Optimized synthesis and characterization of polystyrene graft copolymers and preliminary assessment of their biodegradability and application in water pollution alleviation technologies. *Polym Degrad Stab*, 2007; 92(5): 876-885.
169. Meshram MW, Patil VV, Mhaske ST, Thorat BN. Graft copolymers of starch and its application in textiles. *Carbohydr Polym*, 2009; 75(1): 71-78.
170. Wang C, Li X, Chen J, Fei G, Wang H, Liu Q. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile pregelled starch graft copolymers using ferrous sulfate- hydrogen peroxide redox initiation system as surface sizing agent. *J Appl Polym Sci*, 2011; 122(4): 2630-2638.
171. Mou J, Li X, Wang H, Fei G, Liu Q. Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion. *Starch/Starke*, 2012; 64(10): 826-834.
172. De Bruyn H, Sprong E, Gaborieau M, David G, Roper III JA, Gilbert RG. Starch-graft-copolymer latexes initiated and stabilized by ozonolyzed amylopectin. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006; 44(20): 5832-5845.
173. Wang H, Brown HR. Ultraviolet grafting of methacrylic acid and acrylic acid on high-density polyethylene in different solvents and the wettability of grafted high-density polyethylene. I. Grafting. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004; 42(2): 253-262.
174. Jin E, Xie M, Gao Y, Wang H. Effect of acid and pH value on the photografting initiated by aliphatic ketones in aqueous solutions. *J Appl Polym Sci*, 2011; 120(2): 701-709.
175. Wang H, Brown HR. Aliphatic ketones as photoinitiators for photografting. *Macromol Rapid Comm*, 2004; 25(13): 1257-1262.
176. Wang H, Brown HR, Li Z. Aliphatic ketones/water/alcohol as a new photoinitiating system for the photografting of methacrylic acid onto high-density polyethylene. *Polymer*, 2007; 48(9): 939-948.

177. Song A, Zhao D, Rong R, Zhang L, Wang H. Photografting of methacrylic acid onto HDPE initiated by acetaldehyde in aqueous solutions. *J Appl Polym Sci*, 2011; *119*(2): 629-635.
178. Han J, Wang H. Photografting of acrylic acid and methacrylic acid onto polyolefines initiated by formaldehyde in aqueous solutions. *J Appl Polym Sci*, 2009; *113*(4): 2062-2071.
179. Yamada K, Yamagami S, Naohara Y. Estimation of surface properties of grafted layers formed on low- and high-density polyethylene plates by photografting of methacrylic acid and acrylic acid at different monomer concentrations and temperatures. *J Appl Polym Sci*, 2012; *125*(4): 2614-2625.
180. Irwan GS, Kuroda SI, Kubota H, Kondo T. Effect of monomer concentration on characteristics on methacrylic acid-grafted polyethylene film prepared by photografting. *Eur Polym J*, 2002; *38*(6): 1145-1150.
181. Kubota H, Koyama M. Photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film in presence of polyfunctional monomers. *J Appl Polym Sci*, 1997; *63*(12): 1635-1641.
182. Kubota H, Kojima M, Kuroda SI. Characteristics of methacrylic acid-grafted polyethylene films by photografting in the presence of polyfunctional monomers. *J Appl Polym Sci*, 2006; *100*(2): 1262-1268.
183. Irwan GS, Kuroda SI, Kubota H, Kondo T. Photografting of methacrylic acid on polyethylene film: Effect of mixed solvents consisting of water and organic solvent. *J Appl Polym Sci*, 2002; *83*(11): 2454-2461.
184. Irwan GS, Kuroda SI, Kubota H, Kondo T. Examination of the role of oxygen in the photografting of methacrylic acid on a polyethylene film with a mixed solvent consisting of water and organic solvents. *J Appl Polym Sci*, 2003; *89*(4): 992-998.
185. Nho YC, Jin JH. Graft polymerization of acrylic acid and methacrylic acid onto radiation-peroxidized polyethylene film in presence of metallic salt and sulfuric acid. *J Appl Polym Sci*, 1997; *63*(9): 1101-1106.
186. Drescher B, Scranton AB, Klier J. Synthesis and characterization of polymeric emulsifiers containing reversible hydrophobes: poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol). *Polymer*, 2001; *42*(1): 49-58.

187. Bell CL, Peppas NA. Water, solute and protein diffusion in physiologically responsive hydrogels of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol). *Biomaterials*, 1996; *17(12)*: 1203-1218.
188. Mathur AM, Hammonds KF, Klier J, Scranton AB. Equilibrium swelling of poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels Effect of swelling medium and synthesis conditions. *J Controlled Release*, 1998; *54(2)*: 177-184.
189. Arslan M, Yigitoglu M. Use of methacrylic acid grafted poly(ethylene terephthalate) fibers for the removal of basic dyes from aqueous solutions. *J Appl Polym Sci*, 2008; *110(1)*: 30-38.
190. El-Gendy EH, El-Shanshoury IA. Thermal stability of radiation-grafted and dyed poly(ethylene terephthalate) fabric. *J Appl Polym Sci*, 2006; *101(2)*: 1007-1020.
191. Arslan M. Preparation and application of glycidyl methacrylate and methacrylic acid monomer mixture-grafted poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of methylene blue from aqueous solution. *J Appl Polym Sci*, 2011; *119(5)*: 3034-3042.
192. Celik M, Sacak M. Grafting of acrylamide-methacrylic acid mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers by azobisisobutyronitrile. *J Appl Polym Sci*, 1996; *59(4)*: 609-617.
193. Coskun R, Yigitoglu M, Sacak M. Adsorption behavior of copper (II) ion from aqueous solution on methacrylic acid-grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *J Appl Polym Sci*, 2000; *75(6)*: 766-772.
194. Coskun R, Soykan C, Sacak M. Adsorption of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Sep Purif Technol*, 2006; *49(2)*: 107-114.
195. Shi L, Liu Y, Wang L. Solvent effects in the polyethylene terephthalate surface modification by cold argon plasma-induced grafting polymerization of methacrylic acid. *J Appl Polym Sci*, 2010; *117(3)*: 1460-1468.
196. Uchida E, Iwata H, Ikada Y. Surface structure of poly(ethylene terephthalate) film grafted with poly(methacrylic acid). *Polymer*, 2000; *41(10)*: 3609-3614.
197. Yamada K, Kimura J, Hirata M. Autohesive properties of polyolefins photografted with hydrophilic monomers. *J Appl Polym Sci*, 2003; *87(14)*: 2244-2252.

198. Kaur I, Misra BN, Kumar S. Graft copolymerization of methacrylic acid onto isotactic polypropylene by radiochemical methods. *J Appl Polym Sci*, 1998; 69(1): 143-152.
199. Mosleh S, Gawish SM. Synthesis and characterization of novel grafted amphoteric poly(propylene) fabrics. *J Appl Polym Sci*, 2003; 88(10): 2504-2510.
200. Ma ZL, Zhao M, Hu HF, Ding HT, Zhang J. Compatibilization of intumescent flame retardant/polypropylene composites based on α -methacrylic acid grafted polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2002; 83(14): 3128-3132.
201. Kee RA, Gauthier M. Arborescent polystyrene-graft-poly(*tert*-butyl methacrylate) copolymers: synthesis and enhanced polyelectrolyte effect in solution. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008; 46(7): 2335-2346.
202. Štepanek M, Košovan P, Prochazka K. Self-assembly of poly(4-methylstyrene)-g-poly(methacrylic acid) graft copolymer in selective solvents for grafts: scattering and molecular dynamics simulation study. *Langmuir*, 2010; 26(12): 9289-9296.
203. Zeng Z, Yu J, Guo ZX. Preparation of carboxyl-functionalized polystyrene/silica composite nanoparticles. *Macromol Chem Physic*, 2004; 205(16): 2197-2204.
204. Jiang DD, Wilkie CA. Graft copolymerization of methacrylic acid, acrylic acid and methyl acrylate onto styrene-butadiene block copolymer. *Eur Polym J*, 1998; 34(7): 997-1006.
205. Zhang J, Li Y, Zhao S, Xie L, Sheng K. Compatibility effect of radiation-grafting-functionalized styrene-butadiene-styrene on polyamide 6/styrene-butadiene-styrene blends. *J Appl Polym Sci*, 2008; 108(2): 1029-1036.
206. Guan J, Gao C, Feng L, Shen J. Functionalizing of polyurethane surfaces by photografting with hydrophilic monomers. *J Appl Polym Sci*, 2000; 77(11): 2505-2512.
207. Zhu Y, Gao C, Guan J, Shen J. Engineering porous polyurethane scaffolds by photografting polymerization of methacrylic acid for improved endothelial cell compatibility. *J Biomed Mater Res, Part A*, 2003; 67A(4): 1367-1373.
208. Langer NM, Wilkie CA. Surface modification of polyamide-6: graft copolymerization of vinyl monomers onto polyamide-6 and thermal analysis of the graft copolymers. *Polym Adv Technol*, 1998; 9(5): 290-296.

209. Shalaby SE, Al-Balakocy NG, Abdel-Fatah OM, Elshafei AM. Antimicrobial finishing of regular and modified nylon-6 fabrics. *J Appl Polym Sci*, 2008; *110*(2): 738-746.
210. Shen J, Li Y, Zuo Y, Zou Q, Li J, Huang D, Wang X. Characterization and cytocompatibility of surface modified polyamide66. *J Biomed Mater Res, Part B*, 2009; *91B*(2): 897-904.
211. Zahran MK, Mahmoud RI. Peroxydiphosphate-metal ion-cellulose thiocarbonate redox system-induced graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fabric. *J Appl Polym Sci*, 2003; *87*(12): 1879-1889.
212. Zahran MK. Graft copolymerization of methyl methacrylate and other vinyl monomers onto cotton fabric using ferrous cellulose thiocarbonate-*N*-bromosuccinimide redox initiation system. *J Appl Polym Sci*, 1996; *62*(1): 49-57.
213. Zahran MK. Grafting of methacrylic acid and other vinyl monomers onto cotton fabric using Ce (IV) ion-cellulose thiocarbonate redox system. *J Polym Res*, 2006; *13*(1): 65-71.
214. Mondal IH, Uraki Y, Ubukata M, Itoyama K. Graft polymerization of vinyl monomers onto cotton fibres pretreated with amines. *Cellulose*, 2008; *15*(4): 581-592.
215. Sokker HH, Gad YH, Ismail SA. Synthesis of bifunctional cellulosic adsorbent by radiation induced graft polymerization of glycidyl methacrylate-*co*-methacrylic acids. *J Appl Polym Sci*, 2012; *126*(S1): E54-E62.
216. Hebeish A, El-Hilw ZH. Preparation of DEAE cotton-*g*-poly(methacrylic acid) for use as ion exchanger. *J Appl Polym Sci*, 1998; *67*(4): 739-745.
217. Khan F. UV-radiation-induced preirradiation graft copolymerization of methacrylic acid and acrylic acid onto jute fibre. *Polym Int*, 2004; *53*(11): 1581-1584.
218. Khan F. Photoinduced graft-copolymer synthesis and characterization of methacrylic acid onto natural biodegradable lignocellulose fiber. *Biomacromolecules*, 2004; *5*(3): 1078-1088.
219. Kumar R, Srivastava A, Behari K. Graft copolymerization of methacrylic acid onto xanthan gum by Fe²⁺/H₂O₂ redox initiator. *J Appl Polym Sci*, 2007; *105*(4): 1922-1929.
220. Mundargi RC, Agnihotri SA, Patil SA, Aminabhavi TM. Graft copolymerization of methacrylic acid onto guar gum, using potassium persulfate as an initiator. *J Appl Polym Sci*, 2006; *101*(1): 618-623.

221. Yadav M, Mishra DK, Behari K. Synthesis of partially hydrolyzed graft copolymer (H-partially carboxymethylated guar gum-g-methacrylic acid): A superabsorbing material. *Carbohydr Polym*, 2011; 85(1): 29-36.
222. Zhu Y, Gao C, Liu Y, Shen J. Endothelial cell functions *in vitro* cultured on poly(L-lactic acid) membranes modified with different methods. *J Biomed Mater Res, Part A*, 2004; 69A(3): 436-443.
223. Yang C, Song X, Sun C, Chen M, Xu Y, Liu X, Ni Z. Graft copolymerization of soybean protein isolate and methacrylic acid. *J Appl Polym Sci*, 2006; 102(4): 4023-4029.
224. Tripathy J, Mishra DK, Yadav M, Sand A, Behari K. Modification of *k*-carrageenan by graft copolymerization of methacrylic acid: synthesis and applications. *J Appl Polym Sci*, 2009; 114(6): 3896-3905.
225. Pourjavadi A, Harzandi AM, Hosseinzadeh H. Modified carrageenan. 6. Crosslinked graft copolymer methacrylic acid and kappa-carrageenan as a novel superabsorbent hydrogel with low salt- and high pH-sensitivity. *Macromol Res*, 2005; 13(6): 483-490.
226. Silva I, Gurruchaga M, Goni I. The influence of crosslinking amylose-methacrylic acid graft copolymers on the release of BSA. *Macromol Symp*, 2007; 253(1): 82-87.
227. Hsu ST, Lin WC, Hsiao WF, Lee CC, Pan TC, Wang TT, Huang YM. Preparation of methacrylic acid-grafted chitin using cerium (IV) ion and its application in adsorbing paraquat. *J Appl Polym Sci*, 2013; 127(1): 760-764.
228. Tian Y, Wu M, Liu R, Li Y, Wang D, Tan J, Wu R, Huang Y. Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydr Polym*, 2011; 83(2): 743-748.
229. Abdel-Halim ES, Al-Deyab SS. Chemically modified cellulosic adsorbent for divalent cations removal from aqueous solutions. *Carbohydr Polym*, 2012; 87(2): 1863-1868.
230. Anirudhan TS, Tharun AR, Rijith S, Suchithra PS. Synthesis and characterization of a novel graft copolymer containing carboxyl groups and its application to extract uranium (VI) from aqueous media. *J Appl Polym Sci*, 2011; 122(2): 874-884.
231. Anirudhan TS, Tharun AR, Rejeena SR. Investigation on poly(methacrylic acid)-grafted cellulose/bentonite superabsorbent composite: synthesis, characterization and

- adsorption characteristics of bovine serum albumin. *Ind Eng Chem Res*, 2011; 50(4): 1866-1874.
232. Shantha KL, Bala U, Rao KP. Tailor-made chitosans for drug delivery. *Eur Polym J*, 1995; 31(4): 377-382.
233. Mishra DK, Tripathy J, Srivastava A, Pandey PK, Behari K. Synthesis and characterization of chitosan-g-methacrylic acid and studies of its additional physicochemical properties, such as swelling, metal-ion sorption, and flocculation behavior. *J Appl Polym Sci*, 2009; 113(4): 2429-2439.
234. El-Tahlawy KF, El-Rafie SM, Aly AS. Preparation and application of chitosan/poly(methacrylic acid) graft copolymer. *Carbohydr Polym*, 2006; 66(2): 176-183.
235. Bayramoglu G, Erdogan H, Arica MY. Studies of adsorption of alkaline trypsin by poly(methacrylic acid) brushes on chitosan membranes. *J Appl Polym Sci*, 2008; 108(1): 456-465.
236. Bayramoglu G, Ekici G, Besirli N, Arica MY. Preparation of ion-exchange beads based on poly(methacrylic acid) brush grafted chitosan beads: isolation of lysozyme from egg white in batch system. *Colloids Surf A*, 2007; 310(1-3): 68-77.
237. Joshi JM, Sinha VK. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan grafted methacrylic acid initiated by ceric ammonium nitrate. *J Polym Res*, 2006; 13(5): 387-395.
238. Sun T, Xu P, Liu Q, Xue J, Xie W. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *Eur Polym J*, 2003; 39(1): 189-192.
239. Anirudhan TS, Rijith S. Synthesis and characterization of carboxyl terminated poly(methacrylic acid) grafted chitosan/bentonite composite and its application for the recovery of uranium (VI) from aqueous media. *J Environ Radioact*, 2012; 106: 8-19.
240. Anirudhan TS, Rijith S, Tharun AR. Adsorptive removal of thorium (IV) from aqueous solution using poly(methacrylic acid)-grafted chitosan/bentonite composite matrix: process design and equilibrium studies. *Colloids Surf A*, 2010; 368(1-3): 13-22.
241. Mostafa KM. Graft polymerization of methacrylic acid on starch and hydrolyzed starches. *Polym Degrad Stabil*, 1995; 50(2): 189-194.

242. Mostafa KM, Samarkandy AR, El-Sanabary AA. Grafting onto carbohydrate polymer using novel potassium persulfate/tetramethylethylene diamine redox system for initiating grafting. *Adv Polym Tech*, 2011; 30(2): 138-149.
243. Hebeish A, Beliakova MK, Bayazeed A. Improved synthesis of poly(MAA)-starch graft copolymers. *J Appl Polym Sci*, 1998; 68(10): 1709-1715.
244. Beliakova MK, Aly AA, Abdel-Mohdy FA. Grafting of poly(methacrylic acid) on starch and poly(vinyl alcohol). *Starch/Starke*, 2004; 56(9): 407-412.
245. Athawale VD, Rathi SC. Syntheses and characterization of starch-poly(methacrylic acid) graft copolymers. *J Appl Polym Sci*, 1997; 66(7): 1399-1403.
246. Shaikh MM, Lonikar SV. Starch-acrylics graft copolymers and blends: synthesis, characterization, and applications as matrix for drug delivery. *J Appl Polym Sci*, 2009; 114(5): 2893-2900.
247. Mostafa KM, Samarkandy AR, El-Sanabary AA. Preparation of poly(MAA)-crosslinked pregelled starch graft copolymer and its application in waste water treatments. *J Appl Polym Sci*, 2009; 112(5): 2838-2846.
248. Mostafa KM, Samarkandy AR, El-Sanabary AA. Removal of basic dyes from aqueous medium using novel poly(MAA)-cross linked pregelled starch graft copolymer. *J Appl Polym Sci*, 2010; 118(5): 2728-2735.
249. Qiu K, Shui L, Feng X. Studies on radical polymerization of methyl methacrylate initiated with organic peroxide-amine systems. *Polym Commun*, 1984; 1: 64-70.
250. Elvira C, Levenfeld B, Vazquez B, San Roman J. Amine activators for the 'cool' peroxide initiated polymerization of acrylic monomers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996; 34(13): 2783-2789.
251. Oduola MK, Uyigue L. Amine peroxide initiated polymerization reactions: effect on molecular weight. *J Emerg Trends Eng Appl Sci*, 2011; 2(1): 137-142.
252. Klimov ES, Davydova OA. Free radicals in benzoyl peroxide/amine initiating system. *Theor Exp Chem*, 1997; 33(2): 75-77.
253. Sideridou ID, Achilias DS, Karava O. Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: Effect of the amine and monomer chemical structure. *Macromolecules*, 2006; 39(6): 2072-2080.

254. Achilias DS, Sideridou SD. Kinetics of the benzoyl peroxide/amine initiated free-radical polymerization of dental dimethacrylate monomers: Experimental studies and mathematical modelling for TEGDMA and Bis-EMA. *Macromolecules*, 2004; 37(11): 4254-4265.
255. Kolyakine EV, Polyanskova VV, Grishin DF. Sterically hindered aliphatic amines in the controlled synthesis of polystyrene. *Russ Chem Bul, International Edition*, 2007; 56(1): 168-173.
256. Kolyakine EV, Polyanskova VV, Grishin DF. Specifics of synthesis of styrene homo- and copolymers in the presence of piperidine-base amines and peroxide initiator. *Polym Sci, Ser A*, 2007; 49(8): 876-883.
257. Sciannamea V, Catala JM, Jerome R, Detrembleur C. Fast controlled radical polymerization of styrene mediated by oligomeric nitroxides formed in situ. *Macromol Rapid Commun*, 2007; 28(2): 147-151.
258. Zaikina AV, Yarmukhamedova EI, Puzin YI, Fatykhov AA, Monakov YB. *N,N*-dimethyl-*N*-(methylferrocenyl)amine as a bifunctional component of initiating systems for free-radical polymerization of methyl methacrylate. *Polym Sci, Ser A*, 2006; 48(5): 457-461.
259. Monakov YB, Puzin YI, Zaikina AV, Yarmukhamedova EI, Fatykhov AA, Zaikov GE. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of *N,N*-dimethyl-*N*-(methylferrocenyl)amine. *J Appl Polym Sci*, 2007; 103(2): 724-727.
260. Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LA, Rabek JF. Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer*, 2003; 44(18): 5219-5226.
261. Schroeder WF, Cook WD, Vallo CI. Photopolymerization of *N,N*-dimethylaminobenzyl alcohol as amine co-initiator for light-cured dental resins. *Dent Mater*, 2008; 24(5): 686-693.
262. Cook WD, Chen F. Enhanced photopolymerization of dimethacrylates with ketones, amines, and iodonium salts: The CQ system. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011; 49(23): 5030-5041.
263. Chesnokov SA, Cherkasov VK, Abakumov GA, Mamysheva ON, Chechet YV, Nevodchikov VI. Influence of *o*-benzoquinone nature on initiation of radical

- polymerization by the *o*-benzoquinone-*tert*-amine system. *Russ Chem Bul, International Edition*, 2001; 50(12): 2366-2371.
264. Shushunova NY, Chesnokov SA. Inhibition of polymerization of methyl methacrylate by an ortho-benzoquinone-amine system. *Polym Sci, Ser B*, 2009; 51(11-12): 427-437.
265. Rodrigues MR, Catalina F, Neumann MG. MMA photopolymerization initiated by thionine/triethylamine. *J Photochem Photobiol A*, 1999; 127(1-3): 147-152.
266. Rodrigues MR, Catalina F, Neumann MG. Photoinitiation of MMA polymerization by thionine/amine systems in the presence of SDS micelles. *J Photochem Photobiol A*, 1999; 124(1-2): 29-34.
267. Valderas C, Bertolotti S, Previtali CM, Encinas MV. Influence of the amine structure on the polymerization of methyl methacrylate photoinitiated by aromatic ketone/amine. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002; 40(16): 2888-2893.
268. Encinas MV, Rufs AM, Bertolotti S, Previtali CM. Free radical polymerization photoinitiated by riboflavin/amines. Effect of the amine structure. *Macromolecules*, 2001; 34(9): 2845-2847.
269. Jain K, Klier J, Scranton AB. Photopolymerization of butyl acrylate-in-water microemulsions: polymer molecular weight and end-groups. *Polymer*, 2005; 46(25): 11273-11278.
270. Balta DK, Karasu F, Aydin M, Arsu N. The effect of the amine structure on photoinitiated free radical polymerization of methyl methacrylate using bisketocoumarin dye. *Prog Org Coat*, 2007; 59(4): 274-277.
271. Guo X, Qiu K, Feng X. Studies of the initiation mechanism of vinyl polymerization with the system persulfate/N-alkyl substituted ethylenediamine derivatives. *Chin J Polym Sci*, 1989; 7(2): 165-173.
272. Larpent C, Bernard E, Richard J, Vaslin S. Polymerization in microemulsions with polymerizable cosurfactants: A route to highly functionalized nanoparticles. *Macromolecules*, 1997; 30(3): 354-362.
273. Mohan YM, Murthy PSK, Raju KM. Synthesis, characterization and effect of reaction parameters on swelling properties of acrylamide-sodium methacrylate superabsorbent copolymers. *React Funct Polym*, 2005; 63(1): 11-26.

274. Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong K. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide/itaconic acid superabsorbent. *Carbohydr Polym*, 2006; 66(2): 229-245.
275. Sepulveda P, Binner JGP. Persulfate-amine initiation systems for gelcasting of ceramic foams. *Chem Mater*, 2001; 13(11), 4065-4070.
276. Lozinsky VI, Ivanov RV, Kalinina EV, Timofeeva GI, Khokhlov AR. Redox-initiated radical polymerization of acrylamide in moderately frozen water solutions. *Macromol Rapid Commun*, 2001; 22(17): 1441-1446.
277. Ivanov RV, Lozinsky VI. Cryopolymerization of acrylamide: Effect of thermal prehistory of a moderately frozen reaction system. *Polym Sci, Ser A*, 2006; 48(12): 1232-1239.
278. Allen NS, Edge M. Polymer structure and stability. In: Allen NS, editor. *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*. Barking, Essex: Elsevier Science Publishers LTD, 1992. pp 1-22.
279. Bastioli C. Biodegradability of polymers-mechanisms and evaluation methods. In: Bastioli C, editor. *Handbook of biodegradable polymers*, vol 1. Shawbury, Shropshire: Rapra Technology Limited, 2005. pp 1-33.
280. West RJ, Gonsior SJ. Biodegradation of triethanolamine. *Environ Toxicol Chem*, 1996; 15(4): 472-480.
281. Doi Y, Abe H. Structural effects on on biodegradation of aliphatic polyesters. *Macromol Symp*, 1997; 118(1): 725-731.
282. Patil RD, Dalev PG, Mark JE, Vassileva E, Fakirov S. Biodegradation of chemically modified gelatin films in lake and river waters. *J Appl Polym Sci*, 2000; 76(1): 29-37.
283. Klečka GM, Gonsior SJ, West RJ, Goodwin PA, Markham DA. Biodegradation of bisphenol A in aquatic environments: river die away. *Environ Toxicol Chem*, 2001; 20(12): 2725-2735.
284. Artham T, Doble M. Bisphenol A and metabolites released by biodegradation of polycarbonate in seawater. *Environ Chem Lett*, 2012; 10(1): 29-34.
285. Rutkowska M, Krasowska K, Heimowska A, Steinka I, Janik H. Degradation of polyurethanes in sea water. *Polym Degrad Stabil*, 2002; 76(2): 233-239.

286. Langlois V, Vallee-Rehel K, Peron JJ, Le Borgne A, Walls M, Guerin P. Synthesis and hydrolytic degradation of graft copolymers containing poly(lactid acid) side chains:in vitro release studies of bioactive molecules. *Polym Degrad Stabil*, 2002; 76(3): 411-417.
287. Rafiemanzelat F, Zonouz AF, Emtiazi G. Synthesis of new poly(ether-urethane-urea)s based on amino acid cyclopeptide and PEG: study of their environmental degradation. *Amino Acids*, 2013; 44(2): 449-459.
288. Hashimoto K, Sudo M, Ohta K, Sugimura T, Yamada H, Aoki T. Biodegradation of nylon4 and its blend with nylon6. *J Appl Polym Sci*, 2002; 86(9): 2307-2311.
289. Bernhard M, Eubeler JP, Zok S, Knepper TP. Aerobic biodegradation of polyethylene glycols of different molecular weights in wastewater and seawater. *Water Res*, 2008; 42(19): 4791-4801.
290. Park CH, Kang YK, Im SS. Biodegradability of cellulose fabrics. *J Appl Polym Sci*, 2004; 94(1): 248-253.
291. Bhat DK, Kumar MS. Biodegradability of PMMA blends with some cellulose derivatives. *J Polym Environ*, 2006; 14(4): 385-392.
292. Sahoo PK, Rana PK. Synthesis and biodegradability of starch-g-ethyl methacrylate/sodium acrylate/sodium silicate superabsorbing composite. *J Mater Sci*, 2006; 41(19): 6470-6475.
293. Cretu A, Kipping M, Adler HJ, Kuckling D. Synthesis and characterization of hydrogels containing biodegradable polymers. *Polym Int*, 2008; 57(7): 905-911.
294. Lešinsky D, Fritz J, Braun R. Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions. *Bioresource Technol*, 2005; 96(2): 197-201.
295. Calil MR, Gaboardi F, Guedes CGF, Rosa DS. Comparison of the biodegradation of poly(ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by the Sturm test and selected cultured fungi. *Polym Test*, 2006; 25(5): 597-604.
296. Navarchian AH, Sharafi A, Kermanshahi RK. Biodegradation study of starch-graft-acrylonitrile copolymer. *J Polym Environ*, 2013; 21(1): 233-244.
297. Moreno-Chulim MV, Barahona-Perez F, Canche-Escamilla G. Biodegradation of starch and acrylic-grafted starch by *Aspergillus niger*. *J Appl Polym Sci*, 2003; 89(10): 2764-2770.

298. Guohua Z, Ya L, Cuilan F, Min Z, Caiqiong Z, Zongdao C. Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film. *Polym Degrad Stabil*, 2006; 91(4): 703-711.
299. Luckachan GE, Jose L, Prasad VS, Pillai CKS. Sugar end-capped polyethylene: ceric ammonium nitrate initiated oxidation and melt phase grafting of glucose onto polyethylene and its microbial degradation. *Polym Degrad Stabil*, 2006; 91(7): 1484-1494.
300. Dave H, Rao PVC, Desai JD. Biodegradation of starch-polyethylene films in soil and by microbial cultures. *World J Microbiol Biotechnol*, 1997; 13(6): 655-658.
301. Phang YN, Chee SY, Lee CO, Teh YL. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. *Polym Degrad Stabil*, 2011; 96(9): 1653-1661.
302. El-Arnaouti MB, Abdel Ghaffar AM, El Shafey HM. Radiation-induced graft copolymerization of acrylic acid/acrylonitrile onto LDPE and PET films and its biodegradability. *J Appl Polym Sci*, 2008; 107(2): 744-754.
303. Guruprasad KH, Shashidhara GM. Grafting, blending, and biodegradability of cellulose acetate. *J Appl Polym Sci*, 2004; 91(3): 1716-1723.
304. Schlemmer D, Sales MJA, Resck IS. Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil. *Carbohydr Polym*, 2009; 75(1): 58-62.
305. Ratanakamnuan U, Aht-Ong D. Photobiodegradation of low-density polyethylene/banana starch films. *J Appl Polym Sci*, 2006; 100(4): 2725-2736.
306. Shang XY, Fu X, Chen XD, Yang LS. Biodegradation of blends of polyethylene-octene elastomer with starches by fungi. *J Appl Polym Sci*, 2009; 114(6): 3574-3584.
307. Tanrattanakul V, Panwiriyarat W. Compatibilization of low-density polyethylene/cassava starch blends by potassium persulfate and benzoyl peroxide. *J Appl Polym Sci*, 2009; 114(2): 742-753.
308. Goswami TH, Maiti MM. Biodegradability of gelatin-PF resin blends by soil burial method. *Polym Degrad Stabil*, 1998; 61(2): 355-359.
309. Takasu A, Aoi K, Tsuchiya M, Okada M. New chitin-based polymer hybrids, 4: Soil burial degradation behaviour of poly(vinyl alcohol)/chitin derivative miscible blends. *J Appl Polym Sci*, 1999; 73(7): 1171-1179.

310. Tan L, Chen Y, Zhou W, Li F, Chen L, He X. Preparation and biodegradation of copolyesters based on poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene glycol)/oligo(lactic acid) by transesterification. *Polym Eng Sci*, 2010; 50(1): 76-83.
311. Kaur I, Bhalla TC, Deepika N, Gautam N. Biodegradation and swelling studies of gelatin-grafted polyethylene. *J Appl Polym Sci*, 2008; 107(6): 3878-3884.
312. Khanna ND, Kaur I, Bhalla TC, Gautam N. Effect of biodegradation on thermal and crystalline behaviour of polypropylene-gelatin based copolymers. *J Appl Polym Sci*, 2010; 118(3): 1476-1488.
313. Kaur I, Bhalla TC, Deepika N, Gautam N. Study of the biodegradation behavior of soy protein-grafted polyethylene by the soil burial method. *J Appl Polym Sci*, 2009; 111(5): 2460-2467.
314. Zhu C, Kou X, You Y, Zhang Z, Zuo J. Synthesis and biodegradation of starch-graft-poly(hexylene adipate). *J Appl Polym Sci*, 2003; 89(3): 848-854.
315. Trimnell D, Swanson CL, Shogren RL, Fanta GF. Extrusion processing of granular starch-g-poly(methyl acrylate): Effect of extrusion conditions on morphology and properties. *J Appl Polym Sci*, 1993; 48(9): 1665-1675.
316. <http://studenti.rs/skripte/poljoprivreda-sumarstvo/smonica/>
317. Galić Z, Ivanišević P, Pekeć S, Kebert M, Stojnić S. Karakteristike tipova zemljišta na adama u srednjem podunavlju. *Glasnik Šumarskog fakulteta*, 2009; 100: 55-70.
318. Miladinović M, Koković N, Perović V, Jaramaz D. Proizvodnja pokrivke šampinjona na bazi kiselog treseta. *Zbornik naučnih radova Instituta PKB Agroekonomik*, 2009; 15(1-2): 177-181.
319. Raičević JB. Razvoj optimizacija metode za određivanje biorazgradivosti površinski aktivnih materija. *Diplomski rad, TMF*, 2001.
320. Galat A. Study of the Raman scattering and infrared absorption spectra of branched polysaccharides. *Acta Biochim Pol*, 1980; 27(2): 135-142.
321. Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem*, 2002; 50(14): 3912-3918.
322. Lobo H, Bonila JV. Handbook of plastic analysis. In: Lobo H, Bonila JV, editors. New York: CRC Press, first edition 2003. pp. 233-234.

323. Bowler P, Williams MR, Angold RE. A hypothesis for the morphological changes which occur on heating lenticular wheat starch in water. *Starch/Starke*, 1980; 32(6): 186-189.
324. Sandhu KS, Singh N. Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. *Food Chem*, 2007; 101(4): 1499-1507.
325. Ratnayake WS, Jackson DS. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: new insights. *J Agr Food Chem*, 2006; 54(10): 3712-3716.
326. Veličković JS. Sinteza i svojstva itakonskih polimera dobijenih upotrebom amino-aktivatora. *Doktorska disertacija, TMF*, 2005.
327. McNeill IC, Ahmed S, Memetea L. Thermal degradation of vinyl acetate – methacrylic acid copolymer and homopolymers. I. An FTIR spectroscopic investigation of structural changes in the degrading material. *Polym Degrad Stabil*, 1995; 47(3): 423-433.
328. Peppas NA, Huang Y, Torres-Lugo M, Ward JH, Zhang J. Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annu Rev Biomed Eng*, 2000; 2(1): 9-29.

Biografija autora

Vladimir B. Nikolić je rođen u Šapcu, 25.07.1985. godine. Osnovnu školu i gimnaziju je završio u Šapcu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisao je 2004. godine. Diplomirao je na Katedri za Primenjenu hemiju 2008. godine sa prosečnom ocenom 8,63, odbranivši diplomski rad na temu „Optimizacija uslova sinteze termoplastičnih poli(uretan-etilenoksid-dimetilsiloksana)” sa ocenom 10.

U oktobru 2008. godine upisao je doktorske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na Katedri za Primenjenu hemiju, i položio sve predviđene ispite sa srednjom ocenom 9,33. Od juna 2009. godine zaposlen je u Inovacionom centru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, prvo kao istraživač-pripravnik, a od marta 2012. godine kao istraživač-saradnik. Trenutno je angažovan na projektu OI 172001 pod nazivom "Proučavanje fizičko-hemijskih i biohemijskih procesa u životnoj sredini koji utiču na zagađenje i istraživanje mogućnosti za minimiziranje posledica".

Izjava o autorstvu

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Владимир Б. Николит

број индекса ХЕ 08/2008

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

КОПОЛИМЕРИ ДОБИЈЕНИ КАЛЕНЉЕЊЕМ ВИНИЛНИХ КОМОНА НА СЕРОБ-
УТИЦАЈ АКЦИЈА НА СИНТЕЗУ И ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ У ИЗОТНОЈ СРЕДИНИ

- 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, 16.10.2013.

Владимир Николит

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Владимир Николит

Број индекса ХЕ 08/2008

Студијски програм ДОКТОР ХЕМИЈСКИХ НАУКА

Наслов рада КОЛИЧИНЕ ДОБИЈЕНИ ВЛАКНАНИМ ВИННИЧКИМ МОДЕРА НА СТОС-УЛИЦИЈАНИВА НА СИНТЕСКИ ПРОЦЕСИ
ДЕГРАДАЦИЈЕ У НИВОЈО СРЕДИНИ

Ментор ВАНРЕДНИ ПРОФЕСОР, ДР АЛЕКСАНДАР ПОПОВИЋ

Потписани/а Владимир Николит

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, 16.10.2013.

Владимир Николит

Izjava o korišćenju

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

КОПОЛИМЕРЦ ДОБИЋЕНИ КАМЕНЉЕЊЕМ ВИНИЛНИХ МОНОМЕРА НА СЕРОС-УТИЦАЈ АМИНА НА СИНТЕЗУ И ПРОЦЕСИ ДЕГРАДАЦИЈЕ У ИММОБИЛНОЈ СРЕДИНИ

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, 16.10.2013.

Владимир Мишић

1. **Ауторство** - Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.** Дозвољавање 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.