



Doktorska disertacija

**ŠTUDIJ PREDOBDELAVE IN OPLAŠČANJA
REGENERIRANIH CELULOZNIH VLAKEN Z
NANO DELCI**

julij, 2010

Avtor: Silvo HRIBERNIK

Mentor: red.prof.dr. Majda Sfiligoj Smole

Somentor: red.prof.dr. Karin Stana Kleinschek

Somentor: red.prof.dr. Janko Jamnik

UDK klasifikacija: 677.463.017:544.722.12(043.3)

Avtor: Silvo Hribernik

Naslov: Študij predobdelave in oplaščenja regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci

UDK: 677.463.017:544.722.12(043.3)

Ključne besede: regenerirana celulozna vlakna, alkalna predobdelava, nabrekanje, sušenje, liofilizacija, struktura, WAXS, SAXS, vrstična elektronska mikroskopija, elektrokinetične lastnosti, mehanske lastnosti, sinteza delcev, lastnosti koloidnih sistemov, oplaščenje vlaken, magnetne lastnosti, termične lastnosti

Keywords: regenerated cellulose fibres, alkaline pre-treatment, swelling, drying, freeze-drying, structure, WAXS, SAXS, scanning electron microscopy, electrokinetical properties, mechanical properties, particle synthesis, properties of colloid systems, coating of fibres, magnetic properties, thermal properties

Obdelava teksta in slik: Silvo Hribernik

Št. izvodov: 9

Razmnoževanje: Fotokopirnica Zvezda danica

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju red.prof.dr. Majdi Sfiligoj Smole in somentorjema red.prof.dr. Karin Stana Kleinschek ter red.prof.dr. Janku Jamnik za pomoč in vodenje pri opravljanju podiplomskega dela. Zahvaljujem se tudi zaposlenim v Laboratoriju za obdelavo in preskušanje polimernih materialov na Fakulteti za strojništvo, ter zaposlenim v Laboratoriju za elektrokemijo na Kemijskem inštitutu.

Posebna zahvala velja staršem, ki so mi omogočili študij, ter prijateljem.

KAZALO

1	UVOD	- 2 -
1.1	OPREDELITEV PROBLEMA	- 2 -
1.2	NAMEN NALOGE	- 3 -
2	TEORETIČNI DEL	- 5 -
2.1	CELULOZA	- 5 -
2.2	SILICIJEV DIOKSID	- 20 -
2.3	MAGNETIT	- 26 -
2.4	STABILNOST KOLOIDNEGA SISTEMA	- 36 -
2.5	TEORETIČNE OSNOVE KARAKTERIZACIJSKIH METOD	- 45 -
3	EKSPERIMENTALNI DEL	- 53 -
3.1	PREDOBDELAVA REGENERIRANIH CELULOZNIH VLAKEN	- 53 -
3.2	SINTEZA DELCEV MAGNETITA (Fe_3O_4).....	- 54 -
3.3	IZDELAVA VISKOZNIH VLAKEN S PLASTMI MAGNETNIH NANO DELCEV	- 57 -
3.4	IZDELAVA VISKOZNIH VLAKEN S PLASTMI DELCEV SILICIJEVEGADIOKSIDA	- 60 -
3.5	IZVEDBA ŠIROKOKOTNE RENTGENSKE ANALIZE	- 62 -
3.6	IZVEDBA MALOKOTNE RENTGENSKE ANALIZE	- 62 -
3.7	DOLOČANJE ELEKTROKINETIČNIH LASTNOSTI.....	- 62 -
3.8	DOLOČANJE VELIKOSTI DELCEV MAGNETNIH TEKOČIN.....	- 63 -
3.9	DOLOČANJE MEHANSKIH LASTNOSTI VLAKEN	- 63 -
3.10	DOLOČANJE MAGNETNIH LASTNOSTI	- 64 -
3.11	DOLOČANJE TERMIČNIH LASTNOSTI.....	- 64 -
4	REZULTATI Z DISKUSIJO	- 65 -
4.1	POVRŠINSKA MORFOLOGIJA NEOBDELANIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN ..	- 65 -
4.2	STRUKTURNE LASTNOSTI NEOBDELANIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN	- 70 -
4.3	VPLIV OBDELAV VISKOZNIH VLAKEN NA NJIHOVE UPORABNE LASTNOSTI	- 81 -
4.4	SINTEZA DELCEV MAGNETITA.....	- 91 -
4.5	LASTNOSTI OPLAŠČENIH MAGNETNIH VISKOZNIH VLAKEN	- 116 -
4.6	LASTNOSTI OPLAŠČENIH VISKOZNIH VLAKEN Z DELCI SILICIJEVEGA DIOKSIDA	- 136 -

5	SKLEP	- 144 -
6	LITERATURA	- 150 -
7	ŽIVLJENJEPIS	- 170 -

ŠTUDIJ PREDOBDELAVE IN OPLAŠČANJA REGENERIRANIH CELULOZNIH VLAKEN Z NANO DELCI

Ključne besede: regenerirana celulozna vlakna, alkalna predobdelava, nabrekanje, sušenje, liofilizacija, struktura, WAXS, SAXS, vrstična elektronska mikroskopija, elektrokinetične lastnosti, mehanske lastnosti, sinteza delcev, lastnosti koloidnih sistemov, oplaščenje vlaken, magnetne lastnosti, termične lastnosti

POVZETEK

Cilj naloge "Študij predobdelave in oplaščenja regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci" je razvoj postopkov za oplaščenje celuloznih vlaken s funkcionalnimi nano delci, ki bi obstoječemu naboru lastnosti teh materialov dodali nove. Uporabili smo viskozna vlakna, ki smo jih oplaščili z delci silicijevega dioksida (SiO_2) in železovega oksida-magnetita (Fe_3O_4). Raziskava je bila razdeljena v tri dele; predobdelava viskoznih vlaken z namenom aktivacije njihove površine ter povečanja pornega sistema s čimer izboljšamo adhezijo delcev in omogočimo njihovo rast v notranjosti vlaken. V drugem delu smo raziskali sintezo delcev magnetita ter lastnosti nastalih delcev; sintezne postopke smo primerjali z vidika njihove primernosti v kombinaciji s celuloznimi substrati. Tretji del je zajemal oplaščenje vlaken z delci silicijevega dioksida in magnetita po različnih postopkih. Z nabrekanjem v vodnih raztopinah natrijevega hidroksida različnih koncentracij smo odprli strukturo vlaken, s postopki sušenja z zamrzovanjem (liofilizacija) pa smo to povečanje pornega sistema ohranili, v primerjavi s sušenjem na zraku ali pri povišanih temperaturah. Raziskali smo vpliv postopkov predobdelav na nadmolekulske strukturo vlaken, povečanje njihovega pornega sistema, na elektrokinetične lastnosti (površinski potencial) ter mehanske lastnosti. Povečanje deleža por je odvisno od uporabljene koncentracije natrijevega hidroksida in postopka zamrzovanja; višje koncentracije so v tem pogledu bolj učinkovite, vendar povzročajo znatnejše poslabšanje mehanskih lastnosti vlaken. Za nadaljnje postopke oplaščenja smo uporabili vlakna, nabrekana v 5 ut.% NaOH, ki smo jih počasi zamrzovali in liofilizirali. Podrobna raziskava sinteze delcev magnetita je zajemala variiranje molarne koncentracije raztopin prekursorjev ter njihovih razmerij, ter načina dodajanja komponent v reakcijski sistem. Spremljanje poteka reakcij in nastanka magnetita v posameznih fazah dodajanja reagentov oz. v določenih pH področjih ter analiza magnetnih lastnosti nastalih delcev je bila osnova za izbiro postopkov za kasnejše oplaščenje celuloznih vlaken. Koloidne lastnosti pripravljenih disperzij magnetita so bile raziskane s stališča njihove elektroforetične

mobilnosti in velikosti delcev. Oplaščanje regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci je potekalo po postopku in situ formacije delcev na površini vlaken za oba sistema delcev ter v primeru magnetita tudi z adsorpcijo delcev iz predhodno pripravljene disperzije. Aktivirana površina liofiliziranih vlaken diktira nastanek homogenih in gostejših plasti nano delcev v primerjavi z neenakomerno pokritimi površinami in aglomerati na zraku sušenih vlaken oz. vlaken brez predhodnega nabrekanja. Postopek liofilizacije pa omogoča v primeru delcev silicijevega oksida tudi njihovo rast v notranjosti vlaken. Lastnosti pripravljenih kompozitnih vlaken (viskozna vlakna z nano delci), ki so posledica anorganske faze, so v veliki meri izrazitejše v primeru liofiliziranih vlaken; stopnja zaščite proti vnetju vlaken in posledičnem temperaturnem razpadu, ki jo dajejo delci silicijevega dioksida ter vrednosti nasičene magnetizacije, ki jo prispevajo delci magnetita so višje pri vlaknih, ki smo jih pred nanosom delcev liofilizirali.

STUDY OF PRE-TREATMENT AND COATING OF REGENERATED CELLULOSE FIBRES WITH NANO PARTICLES

Key words: regenerated cellulose fibres, alkaline pre-treatment, swelling, drying, freeze-drying, structure, WAXS, SAXS, scanning electron microscopy, electrokinetical properties, mechanical properties, particle synthesis, properties of colloid systems, coating of fibres, magnetic properties, thermal properties

ABSTRACT

Aim of the presented thesis is a development of procedures for coating of regenerated cellulose fibres with functional nano particles, which can add new properties to these fibres. We have used viscose fibres, which were coated with silicon dioxide particles (SiO_2) and iron oxide-magnetite particles (Fe_3O_4). Research work was divided into three parts; pre-treatment of viscose fibres with an aim to activate their surface and to enlarge their pore system, which would enhance the adhesion of particles to the fibres' surface and allow them to also grow in the inside of fibres. Second part is concerned with the magnetite particles' synthesis and their properties; synthesis procedures were compared from the viewpoint of their suitability to be combined with cellulose fibres. Third part deals with the coating of fibres with silicon dioxide and iron oxide-magnetite particles with different procedures. Swelling of fibres in aqueous solutions of sodium hydroxide opens their fibrillar structure, while freezing and freeze-drying retains this enlargement of the pore system, in contrast with conventional air or elevated

temperature drying. Effect of different pre-treatment procedures on fibres' supramolecular structure, enlargement of their pore system, surface potential and mechanical properties was investigated. Degree of enhancement of the pore system depends on the used concentration of sodium hydroxide and type of freezing; higher alkali concentrations are more effective, but at a cost of extensive decrease of mechanical properties' values. For coating with nano particles, fibres, swollen in 5 w.% NaOH and slowly frozen prior to freeze-drying, were used. Analysis of magnetite particles' synthesis comprised of variations of molar concentrations of precursor solutions as well as different addition protocols of reactants into the reaction system. Following the synthesis and evolution of particles' formation in different stages of synthesis procedure i.e. at different pH values and analysis of particles' properties was basis for choosing the synthesis routes for subsequent coatings of fibres. Colloidal properties of prepared dispersions were investigated from a viewpoint of particles' electrophoretic mobility and their sizes. Coating of fibres was carried out with an in situ formation of particles in presence of fibres and in the case of magnetite, also with an adsorption of particles from a pre-prepared dispersion. Activated surface of viscose fibres dictates the formation of surface layers of particles; homogenous and densely packed layers are formed, while air-dried fibres exhibit unevenly covered surfaces and aggregates of particles. Freeze-dried fibres also enable, in the case of silicon dioxide, their growth in the interior of fibres. Properties of prepared composite fibres (viscose fibres with nano particles), which result from the presence of inorganic phase, are more pronounced with freeze-drying pre-treatment; degree of combustion prevention and subsequent temperature degradation, which is yielded with silica particles and saturation magnetization values, contributed by magnetite particles.

UPORABLJENI SIMBOLI

ζ	-	zeta potencial
U_s	-	potencial zaradi pretoka
d	-	premer delca
k	-	Boltzmannova konstanta
2θ	-	uklonski kot
D	-	dimenzija kristalitov
I	-	intenziteta
f_{am}	-	faktor orientacije amorfne faze
O_{sp}	-	specifična površina praznin
λ	-	valovna dolžina
M_s	-	nasičena magnetizacija
M_r	-	retentivna magnetizacija
H	-	magnetno polje
σ	-	natezna napetost
ε	-	raztezek
γ	-	površinska napetost
p	-	tlak
T	-	temperatura

UPORABLJENE KRATICE

Fe_3O_4	-	magnetit
SiO_2	-	silicijev dioksid
NaOH	-	natrijev hidroksid
SEM	-	vrstična elektronska mikroskopija
EKA	-	elektrokinetični analizator
iep	-	izoelektrična točka
ZP	-	zeta potencial
DLS	-	dinamično sipanje svetlobe
SAXS	-	malokotno rentgensko sipanje
WAXS	-	širokokotno rentgensko sipanje
XRD	-	rentgenska praškovna analiza
TGA	-	termogravimetrična analiza
DTA	-	diferenčna termogravimetrična analiza
EDX	-	elementarna disperzna rentgenska analiza

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA STROJNIŠTVO

I Z J A V A

Podpisani Silvo Hribernik vpisna številka 95027996 izjavljam, da je predložena doktorska disertacija z naslovom Študij predobdelave in oplaščenja regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci:

- rezultat lastnega raziskovalnega dela
- da so rezultati korektno navedeni,
- da nisem kršil avtorskih pravic in intelektualne lastnine drugih,
- da predloženo delo / disertacija v celoti ali v delih ni bilo(a) predloženo(a) za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;

Maribor, _____

Podpis: _____

1 UVOD

1.1 Opredelitev problema

Celuloza je eden najpomembnejših predstavnikov biopolimerov; na voljo je v velikih količinah, ponaša se z dobrimi mehanskimi lastnostmi, visoko stopnjo hidrofilnosti ter je biorazgradljiva. Vendar pa uporabo celuloze na tehničnem področju omejujejo nekatere slabe lastnosti. Med te prištevamo predvsem visoko stopnjo gorljivosti, pomanjkanje antimikrobne aktivnosti in v določenih primerih prekomerno navzemanje vode. Kombinacija celuloznega substrata z ustreznimi nano delci predstavlja alternativo klasičnim postopkom apretiranja celuloznih materialov in omogoča izboljšanje njihovih obstoječih ter dodajanje novih funkcionalnih lastnosti.

Nanotehnologije ponujajo številne možnosti razvoja materialov z izboljšanimi lastnostmi za uporabo na različnih področjih, kot npr. elektronike, strojništva, kemijskega inženirstva, tekstilstva in na bio-medicinskem področju. Vključevanje nano delcev v materiale vpliva na izboljšanje mehanskih lastnosti, povišanje elektroprevodnosti, negorljivosti, kemijske aktivnosti in na vrsto drugih lastnosti. Kljub velikemu potencialu pa se nanotehnološke modifikacije za funkcionaliziranje vlaken uporablja le v omejenem obsegu.

Glavni načini funkcionaliziranja tekstilnih materialov so [83]:

- vključevanje funkcionalnih aditivov (anorganski delci, polimeri, organske ali biološke spojine)
- kemijsko pripenjanje (grafting) aditivov na površino vlakna
- poobdelava vlaken ali ploskih tekstilij s funkcionalnimi prevlekami.

Na sliki 1.1 so shematsko prikazani naštetni načini funkcionaliziranja tekstilnih materialov.



Slika 1.1: Modifikacija vlaken z nano delci: (a) vlakno z vključenimi aditivi; (b) vlakno s kemijsko pripetimi aditivi; (c) vlakno z nanosom nano delcev [83]

Vključevanje nano delcev v raztopino celuloze oz. celuloznega derivata pred oblikovanjem vlaken predstavlja optimalno rešitev, vendar različni avtorji poročajo o znatnem poslabšanju mehanskih lastnosti takšnih kompozitnih vlaken [123], poleg tega pa je potrebno nameniti pozornost tudi samemu tehnološkemu postopku izpredanja, saj z dodajanje trdnih delcev v raztopino viskoze spremenimo njene predilne lastnosti. Kadar pa nastajajo aglomerati delcev, pa se lahko predilne šobe mašijo.

Pri oplaščenju regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci vlakna obdržijo osnovne lastnosti, saj poteka modifikacija predvsem na dostopni površini, poleg tega pa je mogoče princip oplaščenja prevesti tudi v praktični tehnološki postopek, analogen pralnim ali barvalnim procesom.

1.2 Namen naloge

Namen naloge je študij aktivacije regeneriranih celuloznih vlaken z nabrekanjem v alkalnih raztopinah in različnimi načini sušenja z namenom kasnejše uporabe tako predobdelanih vlaken v postopkih oplaščenja z različnimi delci. Naloga tako obravnava dva problema: (i) predobdelavo viskoznih vlaken in (ii) funkcionalizacijo predobdelanih viskoznih vlaken z anorganskimi delci.

V prvem delu raziskave smo raziskali vpliv različnih koncentracij sredstva za nabrekanje (vodne raztopine natrijevega hidroksida) v kombinaciji z različnimi postopki sušenja (sušenje na zraku, liofilizacija s hitrim in počasnim zamrzovanjem) na površinsko morfologijo predobdelanih vlaken, na njihovo nadmolekulsko strukturo, sistem por, elektrokinetične lastnosti ter mehanske lastnosti. Z uporabo liofilizacije smo želeli obdržati povečanje por, ki ga povzroči nabrekanje, tudi po sušenju, s čimer bi se izognili pojavu hornifikacije.

Za oplaščenje neobdelanih in predobdelanih regeneriranih celuloznih vlaken smo izbrali delce silicijevega dioksida (SiO_2) ter delce magnetita (Fe_3O_4). Izbiro teh dveh sistemov delcev pogojujeta različna mehanizma formacij le-teh; sol-gel postopek v primeru silike in so-obarjanje v primeru magnetita. Glede na to, da je aplikaciji silike na tekstilnih substratih že posvečeno kar nekaj raziskav [120; 83, 76], smo se v drugem delu naloge ukvarjali predvsem s postopkom so-obarjanja magnetita. Raziskali smo vplive različnih molarnih razmerij ter zaporedij in hitrosti dodajanja reaktantov na potek reakcije in, posledično, na lastnosti dobljenih delcev. Pripravili smo tudi magnetne tekočine sintetiziranih delcev in določili njihove elektrokinetične lastnosti in velikosti delcev v vodni disperziji. Analiza postopkov sinteze delcev magnetita ter njihovih lastnosti v obliki prahu in vodnih disperzij, nam je omogočila načrtovanje postopkov kasnejšega oplaščenja vlaken z magnetnimi delci. Viskozna vlakna smo oplaščili z delci silicijevega dioksida in magnetita, kjer smo postopke oplaščenja prilagodili obnašanju vlaken pri določenih sinteznih pogojih. Določili smo vpliv predobdelav na nastale plasti nano delcev ter vpliv oplaščenja na uporabne lastnosti vlaken ter na stopnjo funkcionalnosti (termične lastnosti v primeru kompozitnih vlaken z delci silike ter magnetne lastnosti v primeru vlaken, oplaščenih z magnetitom).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Celuloza

STRUKTURA CELULOZNIH VLAKEN

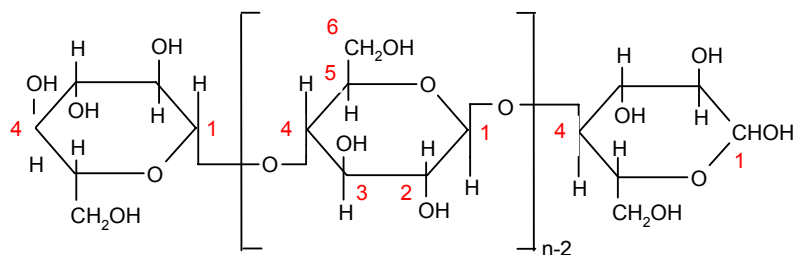
Lastnosti celuloze je mogoče razumeti le s poznavanjem kemijske narave molekule celuloze in njene strukture ter morfologije v trdnem, predvsem vlaknatem, stanju. Pri definiranju strukture polimernega substrata, kakršno je celulozno vlakno, je potrebno ločiti med tremi strukturnimi nivoji:

- molekulski nivo, tj. kemijska konstitucija, sterična konformacija, molekulska masa, distribucija molekulskih mas, prisotnost funkcionalnih skupin in medmolekulskih povezav,...
- nadmolekulski nivo, tj. združevanje verig molekul v elementarne kristalite in fibrile, stopnja urejenosti znotraj in v okolici teh fibrilov, stopnja njihove orientiranosti napram osi vlakna,...
- morfološki nivo, tj. prostorska razporeditev fibrilarnih agregatov v prerezu vlakna, prisotnost plasti celičnih sten v naravnih celuloznih vlaknih ali struktur plašč/jedro v regeneriranih celuloznih vlaknih, prazni prostori ali vrzeli med fibrili itd.

Molekula celuloze

Sestava

Celuloza je sestavljena iz 44 – 45% ogljika, 6 – 6,5% vodika, ostanek pa sestavlja kisik. Iz tega izhaja empirična formula celuloze: $C_6H_{10}O_5$. Pri podaljšani hidrolizi razpade celuloza na celobiozo in končno na glukozo. Na sliki 2.1 je prikazana polimerna makromolekularna struktura celulozne molekule.



Slika 2.1: Zgradba celulozne molekule

Glukozne enote so v polimerni molekuli povezane z β -1,4 glukozidno vezjo, ki povezuje ogljikova atoma C(1) in C(4) sosednjih glukoznih enot. β -vez zahteva, da je ravnina piranoznega obroča vsake druge glukozne enote vzdolž molekulske verige, obrnjena za 180° okoli osi C(1)-C(4) napram glukozni enoti, ki leži med njima. To pomeni, da je celuloza β -1,4 – poliaketal celobioze, s ponavljajočo dolžino 1,3 nm.

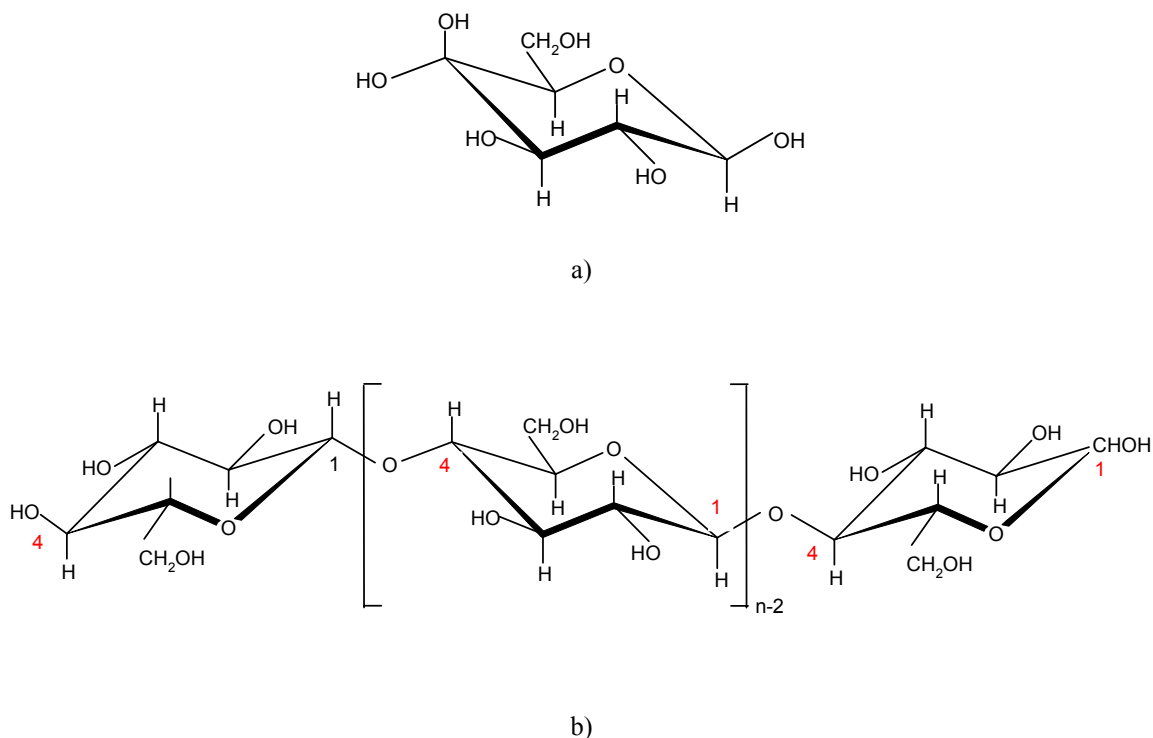
Hidroksilne skupine so prisotne na obeh koncih verige celulozne molekule, vendar sta si ti dve skupini popolnoma različni. C(1) hidroksilna skupina na enem koncu je aldehydna hidratna skupina, ki se ponaša z redukcijsko sposobnostjo in je rezultat formacije piranoznega obroča pri intramolekularni hemiaketalni reakciji. V nasprotju s C(1) hidroksilno skupino je C(4) hidroksilna skupina na drugem koncu verige alkoholna hidroksilna skupina in kot taka nima redukcijske sposobnosti.

Kemijski značaj celulozne molekule določa občutljivost β – glukozidnih vezi med ponavljajočimi glukoznimi enotami na hidrolitični napad ter prisotnost treh reaktivnih hidroksilnih skupin, ene primarne in dveh sekundarnih, v osnovni enoti. Te reaktivne skupine so lahko predmet reakcij etrenja ali estrenja. [63]

Konformacija

S pomočjo infrardeče spektroskopije (IR), rentgenskim sipanjem (WAXS) in nuklearne magnetne resonance (NMR) je bilo ugotovljeno, da se D, β -glukoza nahaja v obliki piranoznega obroča in da prevzame obliko stola, ki je konformacija z najnižjo energijo za D-glukopiranozo. [62] Odvisno od relativne pozicije hidroksilnih skupin glede na ravnino piranoznega obroča, obstajata dve možni konformaciji. V osni konformaciji se hidroksilne

skupine izmenjujoče nahajajo nad in pod ravnino obroča, medtem ko se pri ekvatorialni konformaciji nahajajo v ravnini z obročem. Druga oblika ima nižjo energijo in je kot taka bolj stabilna in najbolj verjetna oblika. Sterična konformacijska formula celulozne molekule je podana na sliki 2.2.

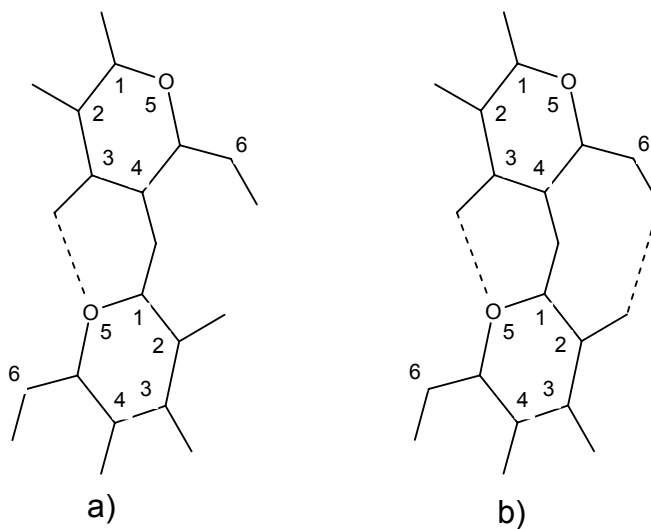


Slika 2.2: Konformacija (a) D- glukoze in (b) molekule celuloze

Intramolekularne vodikove vezi

Tri hidroksilne skupine v vsaki glukozni enoti so poleg sodelovanja v kemijskih reakcijah tudi sposobne medsebojnega povezovanja, pri čemer se tvorijo sekundarne valenčne vezi. Moč teh vodikovih vezi znaša 25 kJ/mol, kar je približno stokrat močnejše kot so van der Waalove sile (približno 0,15 kJ/mol), vendar predstavljajo manj kot eno desetino moči O – H kovalentnih vezi (460 kJ/mol). Hidroksilne skupine v molekuli celuloze ustvarjajo vodikove vezi na dva načina; s povezovanjem hidroksilnih skupin, ki se nahajajo na primerni razdalji v eni molekuli (intramolekularno povezovanje) ter povezovanjem med hidroksilnimi skupinami sosednjih molekul celuloze (intermolekularno povezovanje).

Z različnimi raziskavami, kot npr. z infrardečo spektroskopijo (IR), rentgenskim sipanjem (WAXS) in nuklearno magnetno resonanco (NMR) so dokazali, da se intramolekularne vodikove vezi tvorijo med hidrosilnimi skupinami na C(3) ene glukoze enote in kisikom O (5') v piranoznem obroču sosednje glukoze enote v verigi. Nekateri avtorji predvidevajo obstoj še druge intramolekularne vodikove vezi med hidrosilnimi skupinami na ogljikovih atomih C(6) in C(2') sosednjih si glukoznih enot. Obe verjetni obliki intramolekularnih vodikovih vezi sta prikazani na sliki 2.3.



Slika 2.3: Intramolekularne vodikove vezi po (a) Liangu in Marchessaultu ter (b) Blackwellu

Nadmolekulska struktura celuloze

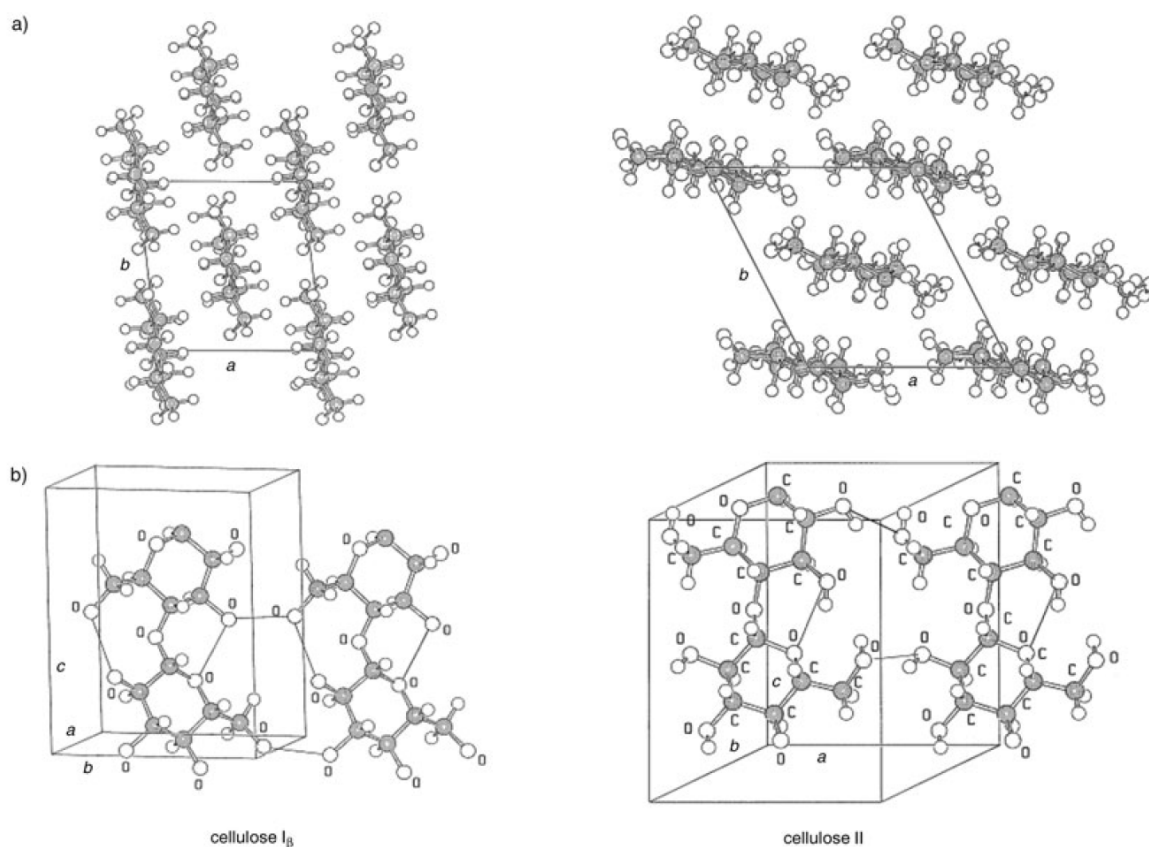
Kristalina struktura celuloznih vlaken

Najmanjša ponovljiva enota v kristalu je elementarna ali osnovna celica. Opisujemo jo z njenim kristalnim sistemom in dimenzijami celice. Elementarna celica kristalizirane naravne celuloze (celuloza I) je monoklinska z dimenzijami: $a = 0,835 \text{ nm}$; $b = 1,03 \text{ nm}$; $c = 0,79 \text{ nm}$ in kotom $\beta = 84^\circ$.

Pri izdelavi regeneriranih celuloznih vlaken se pri raztapljanju naravne celuloze spremeni kristalina struktura. Pri strjevanju vlaken se tvorijo novi kristali z drugačnimi dimenzijami kot pri celulozi I. Polimorfno obliko regeneriranih celuloznih vlaken imenujemo

celuloza II, ki prav tako kristalizira v monoklinsko celico, vendar z dimenzijami: $a = 0,814$ nm; $b = 1,03$ nm; $c = 0,914$ nm, $\beta = 62^\circ$.

Celuloza II nastane tudi pri alkalnih obdelavah celuloze I, ki povzročijo spremembe v kristalini strukturi. Sistem vodikovih vezi v celulozi II je bolj kompleksen in energijsko višji, kar dokazuje večja termodinamična stabilnost celuloze II in nepovratnost pretvorbe celuloze II nazaj v celulozo I. Poznamo še celulozo III in celulozo IV, vendar je med temi celuloznimi strukturami praktično najbolj uporabna celuloza II. [61] Na sliki 2.4 je prikazana kristalina struktura celuloze I β in celuloze II.



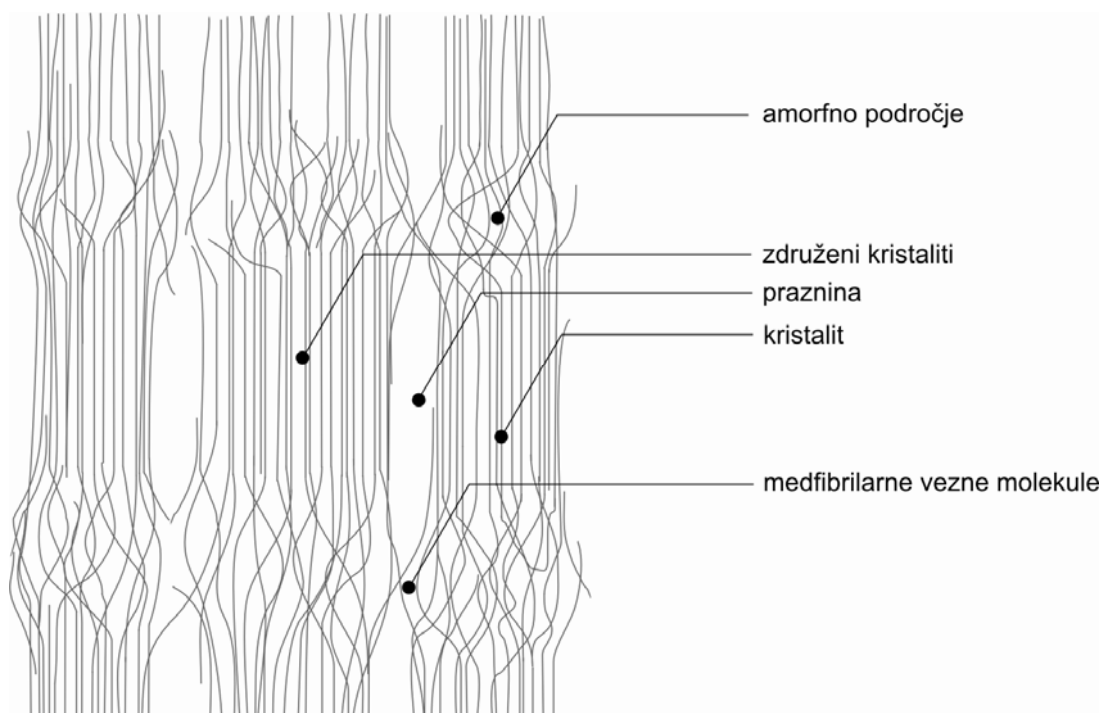
Slika 2.4: Kristalina struktura celuloze I β in celuloze II: (a) projekcija osnovne celice v ravnini a-b; (b) projekcija osnovne celice paralelno na ravnino rešetke (100) za celulozo I in paralelno na ravnino rešetke (010) za celulozo II [61]

Fibrilarna struktura

S pomočjo mikrofibrilarnega modela [113] lahko pojasnujemo mehanske, sorpcijske in relaksacijske lastnosti regeneriranih celuloznih vlaken (slika 2.5).

Mikrofibril je osnovni strukturni gradnik tekstilnih organskih vlaken; je tanka paličasta enota, v kateri si v vzdolžni smeri izmenjuje sledijo kristalini bloki in amorfna področja. Znotraj mikrofibrila ti področji povezujejo intrafibrilarne vezne molekule, ki potekajo iz enega kristalita prek amornega področja v drug kristalit. Makromolekule v kristalutih, kot tudi osi amornih področij, so bolj ali manj orientirane; vzporedne z osjo mikrofibrila, medtem ko je njegova orientacija prav tako pretežno vporedna z osjo vlakna. Posamezni mikrofibrili so med sabo povezani v makrofibrile z interfibrilnimi veznimi molekulami v vlakno.

Regenerirana celulozna vlakna imajo kristalino/amorfno mikrofibrilno strukturo, ne glede na potek pretvorbe celuloze v raztopino in oblikovanje vlaken iz nje.



Slika 2.5: Shematski prikaz mikrofibrilarnega modela strukture celuloznih vlaken [113]

NABREKANJE IN AKTIVACIJA CELULOZNIH VLAKEN

Dostopnost celulozних substratov v obliki vlaken in njihovo obnašanje v fizikalnih in kemijskih interakcijah je pogojeno [62]:

- s številom, velikostjo in dostopnostjo por medfibrilarnih medprostorov in vrzeli, ki omogočajo prodiranje reagentov v substrat
- s tipom reagenta
- dostopno notranjo površino, ki je definirana z velikostjo fibrilov oz. njihovimi skupki, ki tvorijo fibrilarno strukturo vlakna
- strukturna ureditev celulozних molekul v elementarnih kristalnih in njihovih agregatih, kar je ključnega pomena za dostopnost reaktivnih hidroksilnih skupin na njihovi površini.

S postopki aktivacije, s katerimi povečamo dostopnost in reaktivnost celulozних vlaken:

- odpremo, razširimo vrzeli na površini, notranje pore in medfibrilarne medprostore
- porušimo fibrilarne agregate s čimer nastane dodatna dostopna površina
- porušimo kristalino ureditev s spreminjanjem velikosti kristalnih ali nastankom defektov v kristalni rešetki
- spremenimo razporeditev vodikovih vezi in s tem dostopnost reaktivnih hidroksilnih skupin.

Aktivacijske metode se ločijo glede na končni efekt:

- odpiranje in razširjanje obstoječih kapilar, por in medprostorov
- cepljenje fibrilarnih skupkov
- porušenje kristaline ureditve.

Interakcija med reagentom in hidroksilnimi skupinami celuloznega substrata v začetnih fazah bolj ali manj poteka s celuloznimi molekulami, ki se nahajajo na dostopnih površinah večjih fibrilarnih agregatov. V področjih, kjer se elementarni fibrili odcepljajo od agregata in prehajajo v drugi fibrilarni skupek, bodo molekule reagenta reagirale s hidroksilnimi

skupinami v segmentih molekul, ki se povezujejo s kristaliti v izpostavljenih elementarnih fibrilih. Odločilni dejavniki pri poteku in obsegu interakcije so: dostopna površina pri danih pogojih, velikost in značaj molekul reagenta ter razpoložljivost hidroksilnih skupin molekul, ki se nahajajo na dostopnih površinah za interakcije.

Pri reakcijah, ki potekajo v nenabreklem stanju, kot je to v primeru reagentov, raztopljenih v nepolarnih organskih topilih, predstavljajo dostopno površino večji agregati fibrilov – makrofibrili. Pri nabrekanju z vodo, kjer se večji agregati do določene mere porušijo, se dostopna površina poveča in jo predstavljajo manjši agregati fibrilov – mikrofibrili.

Veliko bolj učinkovit način aktivacije celuloznega substrata od nabrekanja z vodo je obdelava v reagentih, ki povzročajo visoko nabrekanje; tako intrafibrilarno kot tudi intrakristalino nabrekanje. To je posledica delovanja nekaterih anorganskih kislin, različnih raztopin soli in še posebej anorganskih in organskih baz. Ti reagenti prodirajo v vlakno skozi obstoječe kapilare in pore, razširijo že prisotne praznine med fibrili, porušijo urejenost združenih fibrilov in končno vstopijo v lažje dostopna področja, ki se povezujejo s kristaliti, ki tvorijo elementarne fibrile. Od tam prodirajo, ob primerni koncentraciji in temperaturnih pogojih v strukturo elementarnih kristalitov, porušijo intermolekularne vodikove vezi ali van der Waalove sile med posameznimi plastmi rešetke, kar vodi do povečanja razdalj med rešetkami ali celo do sprememb v kristalni rešetki.

Nabrekanje z raztopinami kovinskih hidroksidov

V industrijski praksi se vodna raztopina natrijevega hidroksida najpogosteje uporablja za izboljšanje fizikalnih in kemijskih lastnosti naravnega celuloznega substrata. Spremembe kemijskih lastnosti se nanašajo predvsem na povečanje reaktivnosti. Alkalne obdelave uporabljamo z namenom povečanja afinitete do barvil, izboljšanja leska in gladkosti, doseganja dimenzijskih stabilnosti in povečanja pretržnih napetosti. Interakcija vodne raztopine natrijevega hidroksida nizke koncentracije z naravnimi celuloznimi vlakni povzroča povečanje prečnega prereza vlakna in istočasno zmanjšanje njegove dolžine.

Absorpcija alkalij se poveča z nižanjem temperature obdelave in niža z njenim naraščanjem. Dodatki v raztopini natrijevega hidroksida vplivajo na navzemanje alkalije. Dodatek nižjih alifatskih alkoholov še posebej vpliva na povečanje navzemanja, saj se v prisotnosti nižjih alifatskih alkoholov tvori alkalijska celuloza pri nižjih koncentracijah, kot pa je to opazno v njihovi odsotnosti. Pri dani količini dodanega alkohola narašča količina adsorbiranega natrijevega hidroksida v naslednjem vrstnem redu: metanol < etanol < propanol < butanol. Druge substance, kot so urea, tiourea in natrijeve soli nekaterih organskih kislin, tudi vplivajo na nabrekanje celuloze v raztopini natrijevega hidroksida. [62]

Za aktivacijo celuloznih vlaken najpogosteje uporabljamo nabrekanje v vodni raztopini natrijevega hidroksida pri sobni ali nižjih temperaturah. Pri višjih koncentracijah natrijevega hidroksida (10 – 20%) vodi ta obdelava do nastanka natrijeve celuloze I. Dokazano je bilo, da že pri koncentracijah alkalije, ki so dosti nižje od tistih potrebnih za mercerizacijo, povečano navzemanje vode povzroči povečanje dostopne notranje površine celuloznega substrata - dosti prej, preden je mogoče določiti spremembe v rešetki. Nadmolekulska struktura v naravnem celuloznem vlaknu se spremeni med procesom mercerizacije, ponavadi skozi interval koncentracij natrijevega hidroksida; to je dokazano s formacijo alkalijske celuloze, ki se zgodi pri spiranju in sušenju alkalno obdelanih vlaken.

V procesu nabrekanja in spremembe rešetke, ki se zgodi med postopkom mercerizacije, nativna celuloza obdrži svojo fibrilarno strukturo, vendar stopnja neurejenosti naraste do zaznavne stopnje, kar je razvidno iz povečane širine in zmanjšane višine rentgenskega difraktograma celuloznega vzorca. Širina širokokotnega difrakcijskega pasu služi za določitev povprečnih prečnih dimenzij fibrilnih agregatov; ti predstavljajo notranjo dostopno površino, poleg tega pa služijo tudi kot relativna mera za izračun kristalnosti. Notranja dostopna površina v merceriziranem bombažu je dosti večja kot v neobdelanem vzorcu, kar je posledica porušitve oz. motenj v fibrilarnih agregatih.

Sprememba rešetke, ki se zgodi pri interakciji celuloznega vlakna z vodno raztopino natrijevega hidroksida višjih koncentracij, ima pomemben vpliv na reaktivnost celuloznega vlakna v nadaljnjih kemijskih reakcijah. Pri transformaciji strukture nativne celuloze – I v strukturo natrijeve celuloze – I, se razdalja med ravninami v kristalni rešetki poveča z 0,61 nm

na več kot 1,2 nm, kar je posledica vključevanja ionov natrijevega hidroksida. V sočasno odvijajoči dislokaciji ravnin glukopiranoznih obročev v ravnini rešetke, se hidroksilne skupine na ogljikovih atomih C(6) in C(2) obrnejo v razširjen medprostor med ravninami rešetke; tako so bolj dostopne za interakcije s kemijskimi reagenti.

V procesu interakcije celuloznega vlakna z mercerizirnim reagentom (natrijev hidroksid) potekata sočasno dve reakciji:

- nabrekanje pretrga interfibrilarne vodikove vezi, ki združujejo skupke elementarnih fibrilov, s čimer se poveča reaktivna notranja struktura
- močno nabrekanje odpre intra- in interplanarne vodikove vezi, kar povzroči spremembo kristalne rešetke in omogoči penetracijo ionov natrijevega hidroksida v razširjen prostor med ravnine rešetke.

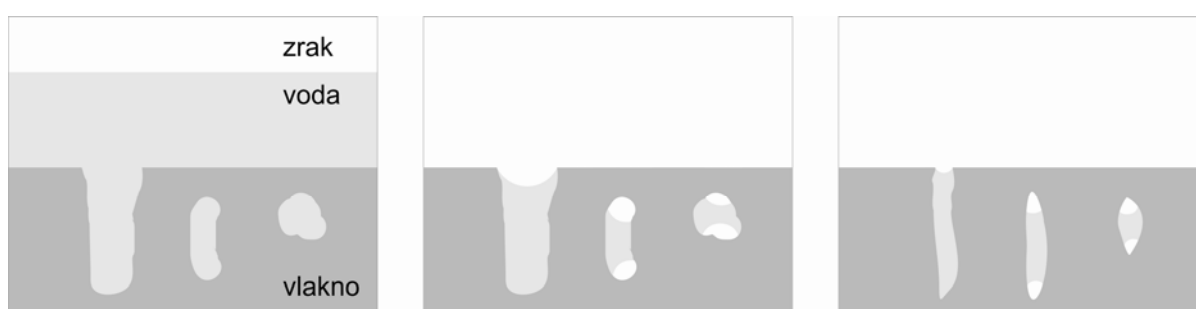
Sušenje vlaken po alkalnih obdelavah

Poleg kristaline in morfološke ureditve vlaknatih celuloznih substratov, predstavlja dodatno omejitev za dostopnost in reaktivnost v heterogenih reakcijah tudi ti. pojav "hornifikacije". To je lastnost celuloze, da pri sušenju iz visoko nabreknjenega stanja (z vodo) preide v stanje z izredno nizko dostopnostjo in reaktivnostjo, pri tem pa se zmanjša dostopna interfibrilarna površina. Pri dehidraciji se prostori med molekulami zaprejo, tvorijo se nove vodikove vezi, ki spajajo fibrile, medprostori med fibrili izginejo in zmanjša se dostopna notranja površina. V preteklosti so pojasnjevali izgubo v dostopnosti in reaktivnosti z zamreženjem preko tvorbe eternih vezi ali z interfibrilarno "kristalizacijo", pri kateri bi naj nastale zelo močne vezi med sosednjimi si fibrili. Ker pa je učinek hornifikacije v veliki meri reverzibilen z aplikacijo primerne postopka ponovnega nabrekanja oz. se mu je mogoče učinkovito izogniti s sušenjem z zmrzovanjem (liofilizacija) ali sušenjem z izmenjavo topila, je splošno sprejeta razlaga za "spajanje" fibrilov tvorba vodikovih vezi med površinskimi hidroksilnimi skupinami. [63]

Razlog za nastop hornifikacije je odstranitev določenega deleža vode iz vlaknatega vzorca. Kljub temu, da se z višjimi temperaturami poveča stopnja izparevanja vode in poveča

mobilitnost molekul, je najpomembnejši dejavnik pri hornifikaciji odstranjevanje vode samo, višje temperature samo pospešujejo izparevanje vode. Hornifikacija lahko poteče že pri sobnih temperaturah. Porazdelitev por postane ožja po nastopu hornifikacije, kar nakazuje, da postane porni sistem celuloznih vlaken bolj kompakten po sušenju in ponovnem omakanju. [58]

Vodikove vezi povežejo hidroksilne skupine na površinah fibrilov in por, medtem ko je zapiranje por posledica kapilarnih sil v porah. To je shematično prikazano na sliki 2.6. [94]



Slika 2.6: Princip zapiranja por v celuloznem vlaknu: pri izparevanju vode površinska napetost približa stene por in te se zmanjšajo [94]

Pri sušenju so v porah, napoljenih s tekočino, prisotne močne kapilarne sile, ki jih lahko zapišemo z naslednjo enačbo:

$$F_C = \Delta P \cdot A \quad (2.1)$$

ΔP razlika v kapilarnem tlaku med plinsko in tekočo fazo [Pa]

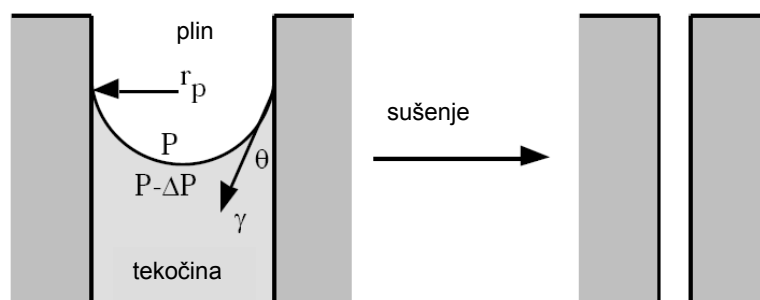
A površina prečnega prereza por [m^2]

Razliko v kapilarnem tlaku med plinsko in tekočo fazo podaja Laplace-ova enačba:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_p} \cos \Theta \quad (2.2)$$

- γ površinska napetost mejne površine plin/tekočina v porah [N/m]
 r_p polmer pore [m]
 Θ stični kot med tekočino in materialom [°]

Na sliki 2.7 je prikazano delovanje kapilarnih sil na zmanjšanje ali celo popolnega zaprtja por med sušenjem.

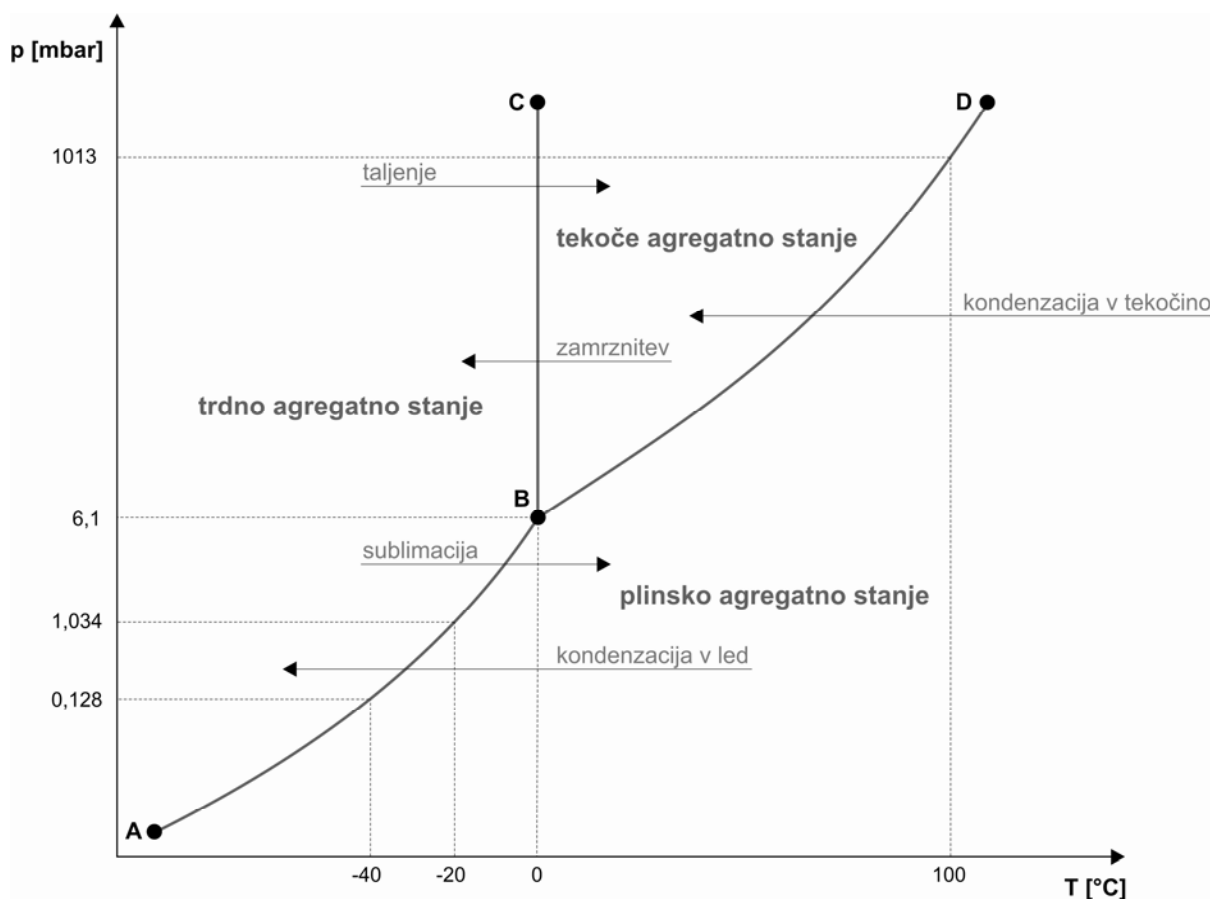


Slika 2.7: Shematski prikaz razlike v kapilarnem tlaku v porah med sušenjem

Kapilarna sila lahko dosega zelo velike vrednosti za male pore, ki se zaradi tega bolj izpostavljene kolapsu.

Postopek sušenja z zamrzovanjem vzorcev (liofilizacija)

Sušenje z zamrzovanjem vzorcev (liofilizacija) je tri stopenjski proces. V prvi fazi produkt, ki ga želimo sušiti (dehidrirati) zamrznemo, pri čemer se voda, prisotna v vzorcu, spremeni v led. V materialu obstaja še manjši volumen vode, ki je močno vezan na material in ne zmrzne. V drugi stopnji liofilizacije odstrani led iz vzorca neposredna sprememba agregatnega stanja iz trdnega (led) v plinasto (vodna para). Poteče proces sublimacije. V tretji fazi poteka s procesom desorpcije odstranitev vode, ki je bila močno vezana na material in ni zmrznila. Druga in tretja faza liofilizacije potekata v vakuumu. Diagram tlak/temperatura in prikaz agregatnih stanj vode ter prehodi med njimi so podani v sliki 2.8.



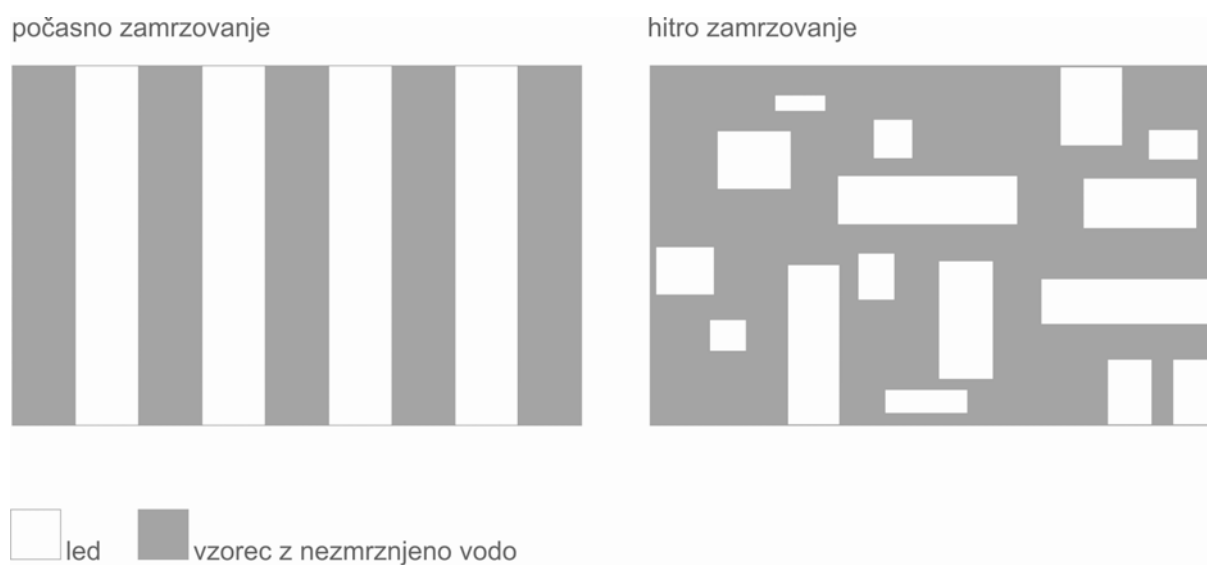
Slika 2.8: p/T diagram vode

Dve najpomembnejši razliki med liofilizacijo in drugimi postopki sušenja sta: pri liofilizaciji se material, ki ga želimo posušiti utrdi pred samim sušenjem in odstranitev prisotne vode v materialu poteka s procesom sublimacije, tj. neposrednega prehoda iz ledu v paro. Z zmrzovanjem vzorca dosežemo (i) delno dehidracijo vzorca, (ii) utrjevanje vzorca in (iii) oblikovanje morfologije vzorca (tri-dimenzionalna struktura). V vseh drugih postopkih je voda prisotna v tekočem stanju in njena odstranitev poteče preko izparevanja.

Sušenje z zmrzovanjem daje produkte s porozno, odprto strukturo; ohranitev takšne strukture pa je odvisna od upogibne togosti nezmrznjene komponente; tj. vzorca. Togost je lastnost, ki je v primeru liofilizacije najtesneje povezana s strukturno stabilnostjo materiala in je merilo za sposobnost podpiranja lastne teže in upiranja vplivu zunanjih sil na geometrijo materiala. Strukturna togost materiala je odvisna od kombinacije togosti ledu in togosti nezmrznjene komponente vzorce. Sam led je dokaj odporen na deformacije in kot tak deluje kot opora za nezmrznjene dele vzorca. Predvsem molekulska masa materiala je pomembna pri

ohranjanju porozne strukture po sušenju, visoka molekulska masa daje višjo togost in s tem večjo strukturno stabilnost.

Morfologija posušenega vzorca se nanaša na prostorsko porazdelitev komponent vzorca po zamrzovanju, ki je poleg lastnosti samega vzorca (plastna struktura trdnih vzorcev ter koncentracija in viskoznost v primeru tekočih vzorcev) odvisna od velikosti, lokacije in orientacije kristalov ledu. Počasno zamrzovanje daje manjše število večjih kristalov, ki so bolj ali manj orientirani v eni smeri, medtem ko hitro zamrzovanje rezultira v velikem številu neorientiranih majhnih kristalov ledu. Vpliv hitrosti zamrzovanja je prikazan na sliki 2.9.



Slika 2.9: Vpliv hitrosti zamrzovanja na morfologijo ledu v zamrznjenem vzorcu

Pregled literature kaže, da je liofilizacija v veliki meri prisotna predvsem v prehrambeni in farmacevtski industriji ter pri postopkih priprave membran, za sušenje oz. predpripravo tekstilnih vlaken pa še ni bil uporabljen.

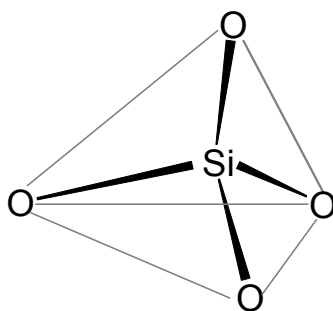
Sušenje z zmrzovanjem so uporabili za sušenje tablet, izdelanih iz mikrokristaline celuloze ter mešanice vode in etanola. [8] Sublimacija zamrznjene tekoče faze v vzorcih je preprečila spremembo dimenzij tablet in zagotovila visoko stopnjo poroznosti in večji premer. Song in sodelavci so uporabili dve vrsti sušenja pri izdelavi granul iz mešanice mikrokristaline celuloze, propil galata in vode. S postopkom liofilizacije so obdržali obliko in

velikost izdelanih granul, ki so bile gladke in okrogle, medtem ko so bile granule, sušene v konvencionalnem sušilniku, hrapave, kar je bila posledica neenakomernega krčenja mokrih praškastih komponent. [117] Sušenje z zmrzovanjem so uporabili tudi pri izdelavi mikroporoznih hidrogelov, izdelanih iz raztopine hidroksipropil celuloze v natrijevem hidroksidu z dodatkom divinil sulfona. Po poteku polimerizacije je potekla nevtralizacija v HCl in spiranje z vodo. Hidrogeli z različno vsebnostjo vode so po sušenju v liofilizatorju izkazovali mikro pore različnih velikosti. [59] Wolf in sodelavci poročajo o izdelavi kompozitnega materiala iz celuloznega in polietilen glikola. V primeru izdelave kompozita celuloza/polietilen glikol z acetonom so uporabili sušenje v IR sušilniku, sušenje z zmrzovanjem pa so uporabili v primeru suspendiranja celuloznih delcev v vodni raztopini polietilen glikola. Dobljeni produkt po sušenju v liofilizatorju je bil v obliki le malo aglomeriranega prahu, ki se je v nasprotju s produktom, dobljenim po IR sušenju (granule), ponašal z nizko gostoto in visokim volumnom. [138] Gomez-Carracedo in sodelavci so proučevali vpliv različnih vrst sušenja (običajno sušenje v sušilniku, sušenje s hitrim in počasnim zamrzovanjem vzorcev) na strukturne lastnosti in sposobnost sproščanja zdravilnih učinkovin kompozita, izdelanega iz mikrokristaline celuloze in Carbopola, z dodatkom CaCl_2 . Po sušenju v liofilozatorju so imeli kompoziti večjo poroznostjo kot tisti, ki so bili posušeni z običajnim postopkom sušenja v sušilniku. Po sušenju s hitrim zamrzovanjem je bila poroznost dvakrat višja v primerjavi s sušenjem s počasnim zamrzovanjem, vendar so bile pri slednjem postopku pore v povprečju večje (nad $1\mu\text{m}$). Produkti po sušenju s hitrim zamrzovanjem imajo v povprečju premer por pod $1\mu\text{m}$. [33] H. Jinin sodelavci so pripravili visoko porozne aerogele, sestavljene iz celuloznih nanofibrilov, z raztapljanjem in regeneracijo celuloze v vodni raztopini kalcijevega tiocianata. Uporabili so tri različne postopke sušenja; sušenje z zmrzovanjem, sušenje s hitrim zamrzovanjem in postopek z izmenjavo topila. Pri sušenju z izmenjavo topila so nastali visoko porozni aerogeli z visoko vrednostjo specifične površine. Pri sušenju v liofilizatorju s hitrim zamrzovanjem so nastali aerogeli z asimetrično poroznostjo, sama struktura aerogela pa je bila primerljiva s tisto, dobljeno po izmenjavi topila. [51] Traina in sodelavci so izdelali polikristalin $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ produkt (LSGM12) v praškasti obliki s kombinacijo sušenja z zmrzovanjem in samovžigom raztopine kovinskih nitratov, kateri je bila dodana hidroksipropilmetil celuloza (HPMC). Dodatek HPMC je povečal viskoznost raztopine, ki jo je bilo tako mogoče zamrzniti in posušiti v liofilizatorju; posušen produkt se je ponašal z zelo odprto strukturo. [125] Han in Bhattacharyya sta raziskovala vpliv toplotne obdelave in sušenja na specifično površino in volumen por membran za reverzno osmozo, izdelanih iz celuloznega acetata. Membrane so bile pripravljene iz raztopine

celuloznega acetata, magnezijevega perklorata, vode in acetona, ter posušene na zraku, s postopkom izmenjave topila ter z zmrzovanjem. Postopek z zmrzovanjem daje v obeh primerih, toplotno neobdelane in obdelane membrane, daleč najvišje vrednosti tako za specifično površino, kot za volumen por. Vrednosti so si v obeh primerih zelo blizu, tako da toplotna obdelava v vroči vodi (90°C) pred samim sušenjem v liofilizatorju ne vpliva na končni produkt. Toplotna obdelava pripravljenih membran nekoliko izboljša le vrednosti za specifično površino in volumen por v primeru sušenja na zraku, kjer se struktura membran brez toplotne obdelave popolnoma poruši. [42]

2.2 Silicijev dioksid

Visoka afiniteta silicija do kisika je razlog za obstoj velikega števila silikatnih mineralov in silicijevih-kisikovih spojin, ki so pomembne v mineralogiji, industriji in v raziskovalnem delu. [112] Struktura silikatov je, razen v redkih primerih pri visokih temperaturah, omejena na tetraedri štiri-koordinatni Si. Zaradi lažjega razumevanja strukture ponazorimo SiO_4 v obliki tetraedra s silicijevim atomom v središču in atomi kisika v ogliščih (slika 2.10).



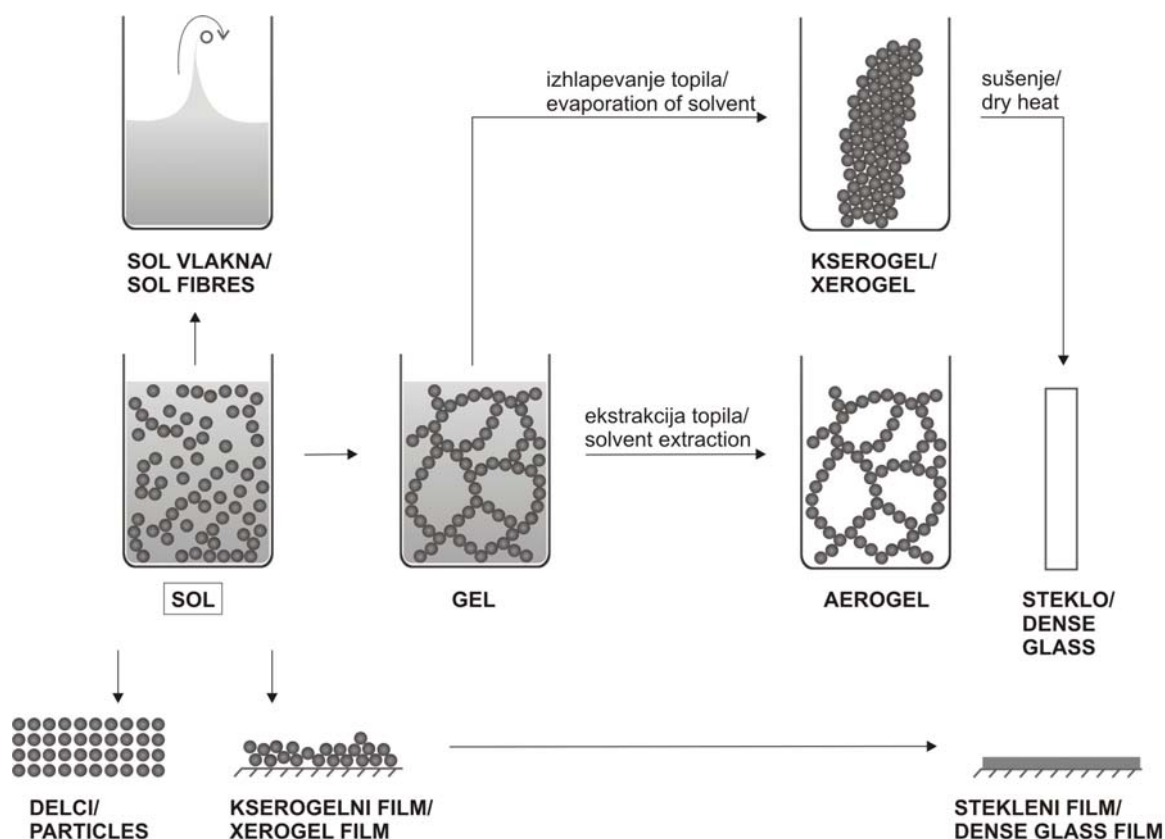
Slika 2.10: Tetraedrična struktura SiO_4

Znane so številne polimorfne oblike silicijevega dioksida (silika), čeprav nekatere nastajajo le v prisotnosti nečistoč in defektov. Zanimiva strukturna kompleksnost in velika uporabnost silike v znanstvene in tehnološke namene sta razlog za zanimanje za to spojino. Najpogostejša oblika silike je α -kvarc, ki je pomemben mineralni sestavni del veliko kamnin, npr. granita in peščenjaka. α -kvarc se najpogosteje uporablja kot piezo električni material;

zaradi majhnih količin naravnega α -kvarca v zadovoljivi čistosti ga sintetizirajo v prisotnosti razredčene vodne raztopine NaOH in steklastega SiO₂. Steklasti SiO₂ združuje izredno nizko temperaturno odvisnost in visoko odpornost na mehansko delovanje ter je na splošno kemijsko inerten. V obliki stekla se težko predeluje, ker ima zelo visoko temperaturo zmehčišča in visoko viskoznost. Amorfno obliko SiO₂ predstavlja silika gel s porozno strukturo. V prvi vrst ga uporabljamo kot selektivni absorbant, medij za kromatografijo, katalizator ter kot temperaturni in zvočni izolator.

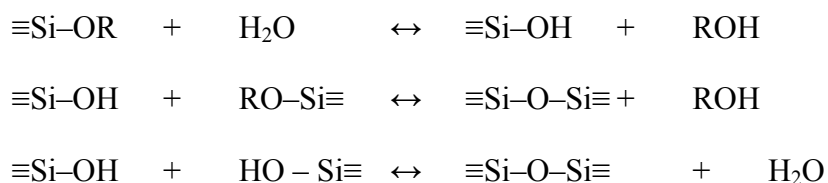
SOL-GEL POSTOPEK ZA IZDELAVO SILICIJEVEGA DIOKSIDA

Sol-gel postopek je eden najuporabnejših tehnik za izdelavo tankih filmov. [6, 15] Ena od prednosti sol-gel postopka je možnost nadzorovanja in manipulacije sestave in mikrostrukture materiala na molekularnem nivoju in pri sobni temperaturi. *Sol* je definiran kot koloidna disperzija delcev v tekočem mediju, *gel* pa kot snov, ki je sestavljena iz kontinuirane trdne faze, ki služi kot kletka za kontinuirano tekočo fazo. Sol-gel postopek bi lahko tako opisali kot rast koloidnih delcev in njihovo povezovanje v gel. Med sol-gel postopke spadajo tvorba tankih filmov, vlaken in delcev, kljub temu, da v določenih primerih, kot npr. pri delcih, faza geliranja ni prisotna (slika 2.11). V primeru, ko je sol sestavljen iz daljših, linijskih struktur in ne delcev, nastanejo vlakna. [10, 13] Glede na vrsto uporabljenega prekursorja, je mogoče izdelati različne anorganske okside.

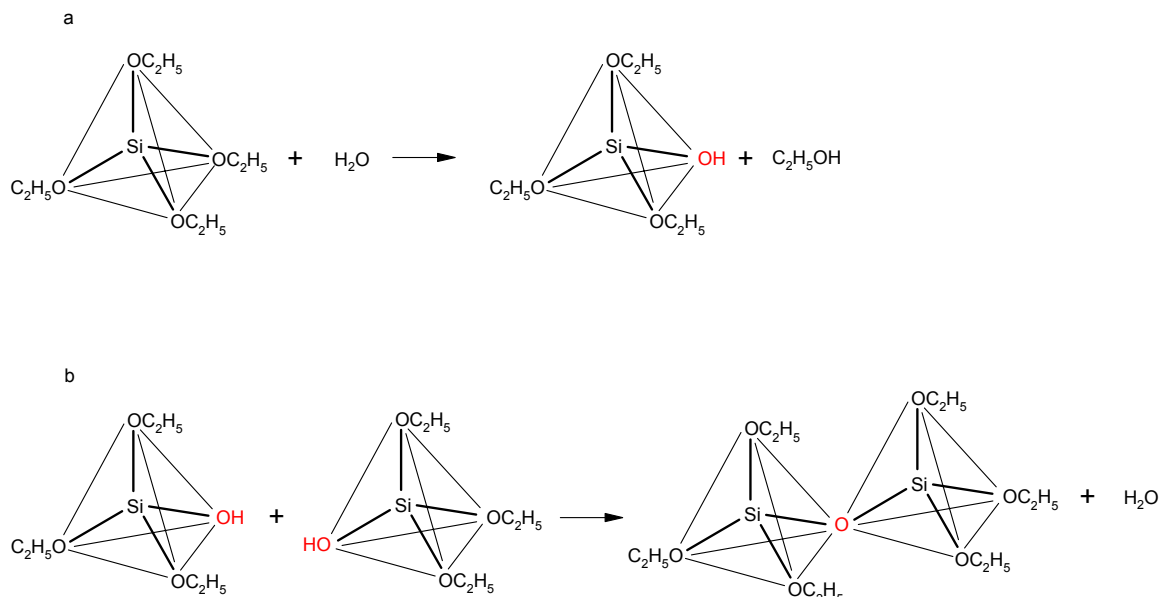


Slika 2.11: Shema sol-gel postopka z različnimi fazami [10]

Najbolj znan primer uporabe sol-gel postopka je izdelava silicijevega dioksida (silike); v obliki delcev, tankih filmov ali gelov. Med najobičajnejše prekurzorje za izdelavo silikatov spadata TMOS (tetrametoksi silan; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) and TEOS (tetraetoksi silan; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$). Sinteza silike v večini primerov poteka preko hidrolize raztopine alkoksida v alkoholu, kateri sledi reakcija kondenzacije. [12, 131, 109, 107, 90, 69, 99] Sol-gel postopek lahko opišemo z naslednjimi tremi reakcijami:



Pri reakciji hidrolize se zamenjajo alkoksidne skupine s hidroksilnimi, pri nadaljnjih reakcijah kondenzacije, pri katerih sodelujejo silanolne skupine, pa se tvorijo siloksanse vezi in stranski proizvodi alkohol in voda. Na sliki 2.12 je predstavljena shema reakcij hidrolize in polikondenzacije molekul prekursorja.



Slika 2.12: Reakcije (a) hidrolize in (b) polikondenzacije silicijevega prekursorja

Oblika končnega produkta sol-gel postopka je odvisna od vrste katalizatorja, ki ga uporabimo; v primeru alkalnega katalizatorja nastanejo sferični delci, v primeru kislega pa filmi. V alkalnih pogojih pride do neposrednega napada hidroksilnih anionov na Si, medtem ko v primeru kisló kataliziranega postopka pride do protonacije substituent (OH ali OR skupine) na Si. [12]

PREVLEKE SILICIJEVEGA DIOKSIDA NA TEKSTILNIH MATERIALIH

Li in avtorji [76] so na različnih tkaninah (bombaž, lan, poliamid, polietilentereftalat) tvorili tanke plasti silicijevega dioksida z namenom raziskovanja interakcije in adhezije delcev silike na vlakna. Prišli so do zaključka, da vrsta vlaken vpliva na stopnjo adhezije plasti delcev na površini tkanine. Kashiwagi je s soavtorji preizkušal ognjevarno aktivnost različnih vrst silike

in silikatnih gelov kot aditivov polipropilenu in polietilen oksidu [57], Gilman [31] pa je raziskoval kombinacije silikatnega gela in kalijevega karbonata s poliamidom in celulozo, prav tako z namenom doseganja ognjevarnosti.

Delci silicijevega in titanovega dioksida povečajo hidrofilnost vlaken, kar je posledica njihove visoke vsebnosti površinskih hidroksilnih skupin. Prevleke na regeneriranih celuloznih vlaknih visoko afiniteto do vode še dodatno povečajo. [133] Nanos silike na hidrofobna vlakna lahko izboljša njihovo navzemanje vode (pri čemer se njihove osnovne mehanske lastnosti ne spremenijo). [120] Modificirane sloje silike pa se lahko uporablja tudi za doseganje hidrofobnosti hidrofilnih vlaken. Yu in avtorji [145] so uporabili kombinacijo delcev silicijevega dioksida in silana s fluorovimi skupinami (PFSC) za zmanjšanje hidrofilnosti bombažne tkanine; z delci silicijevega dioksida so dosegli hrapavo površino, plast PFSC pa je zmanjšala površinsko energijo. Tako obdelana bombažna tkanina se ponaša z visokimi vrednosti vodoodbojnosti in visokimi stičnimi koti (145°). Obdelava bombažne tkanine samo s PFSC, brez delcev silike, daje nižje stične kote. Kombinacija silike in PFSC izboljša tudi oleofobno sposobnost bombažne tkanine. Yang je s sodelavci [142] modificiral lesna celulozna vlakna z večplastno depozicijo polidialildimetilamonijevega klorida (polyDADMAC) in delcev silicijevega dioksida, čemur je sledila plast silana s fluorovimi skupinami (POTS); dosegli so hidrofobno površino vlaken s stičnimi koti, višjimi od 150° . Takšna vlakna se ponašajo tudi z visoko odpornostjo na delovanje bakterij in zelo dobrimi mehanskimi lastnostmi. Gonçalves in sodelavci [34] so uporabili amorfne delce silicijevega dioksida in perfluorne spojine za izboljšanje vodoodbojnosti celuloznih nano kompozitov; delci silike povečajo hrapavost površine, perfluorne spojine pa zmanjšajo površinsko energijo. Izmerjeni stični koti so se približali vrednosti 150° . Yeh in sodelavci [144] so s kombinacijo silicijevega prekursorja TEOS in fluoro-ogljikovih polimerov dosegli hidro- in oleofobnost bombažnih tkanin, ter izboljšali njihove mehanske lastnosti.

Delce silicijevega dioksida brez dodatne površinske modifikacije so uporabili za doseganje vodoodbojnosti tkanin iz mikro ogljikovih vlaken. [45] V tem primeru je vodoodbojnost posledica površinske morfologije (hrapavosti) delcev silike in ogljikovih vlaken. Premer vlaken je znašal 8-10 mikrometrov, pokrita pa so bila z delci, katerih povprečna velikost je v velikostnem redu od 300 do 500 nm; strukturirana površina ogljikovih

vlaknen predstavlja primarno površinsko hrapavost, dodaten sloj silike pa sekundarno. Tako izdelan kompozit predstavlja približek lotosovemu listu.

Spojine silanov se uporabljajo za doseganje dodatnih lastnosti plasti anorganskih delcev, ki se tvorijo na površini vlaken, lahko pa tudi same po sebi, v obliki površinskih filmov, zagotavljajo nove funkcionalnosti. [132, 129] Poleg tega pa se spojine silanov uporabljajo tudi kot vezna sredstva med vlakni in delci silicijevega dioksida (oz. drugimi anorganskimi delci), kar je posledica njihove kemijske strukture. V strukturi silana sta prisotni dve reaktivni enoti, ki se odvisno od prisotnega substrata, različno odzivata.

Alkoksi skupina (OR) poveže molekulo silana s površinskimi hidroksilnimi skupinami anorganskega delca, medtem ko organska funkcionalna skupina (aminska, metakrilna, vinilna, itd.) izboljša kompatibilnost ali celo kopolimerizira z organskim substratom (npr. s celuloznim vlaknom). [14] Visoke temperature pa so potrebne za potek kondenzacije med funkcionalno skupino silana in površino vlakna. Abdelmouleh je s sodelavci [1] raziskoval interakcije med celuloznim substratom in različnimi spojinami silanov. Ugotovili so, da pri sobni temperaturi predstavljajo privlačne interakcije med njima le disperzne in polarne sile. Do kondenzacije in posledično kovalentne vezave med celuloznim substratom in filmom silana pride šele pri segrevanju nad 100°C.

Brochier Salon in sodelavci [14] so s segrevanjem med 110 in 120°C dosegli obstojno vez med veznim silanskim sredstvom in površino celuloze, medtem ko Castellano s sodelavci [16] poroča, da je kombinacija organskih silanov, katerih $\equiv\text{Si-OH}$ skupine so bile predhodno hidrolizirane in temperatura nad 80°C, potrebna za pripravo kemijsko modificiranih vlaken, primernih za uporabo v kompozitnih materialih. Dejstvo, da je pogoj za zagotavljanje trajne vezave molekul spojin silana s površino vlakna visoka temperatura, se lahko v določenih primerih, ko imamo opravka s temperaturno občutljivimi tekstilnimi materiali, pokaže kot problematično.

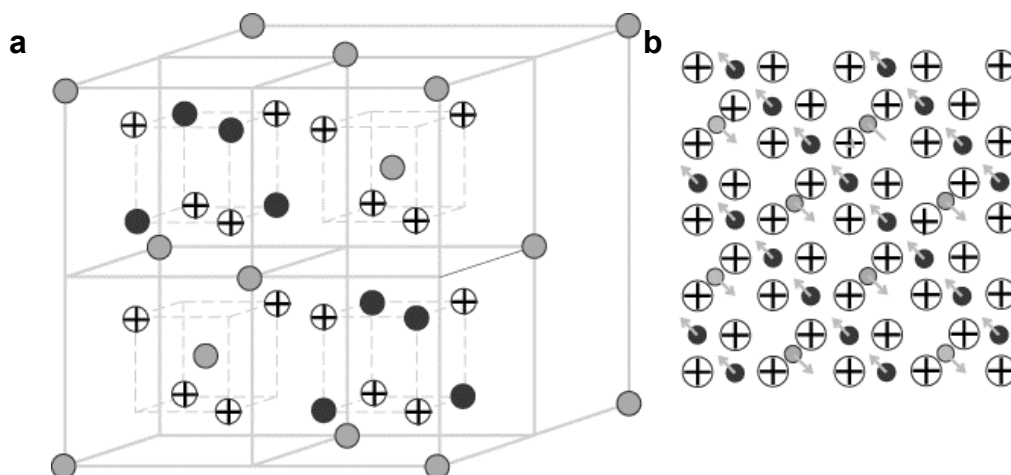
Sol-gel postopek izdelave silike so uporabili tudi v kombinaciji z barvanjem, predvsem v vlogi silike kot nosilca barvil. Cheng je s sodelavci [18] pripravil volneno tkanino s plastjo

silike, ki je vsebovala fotokromatska barvila. Ta so se zelo hitro odzvala na UV svetlobo, saj je porozna struktura silike zagotovila dovolj prostora za potek fotokromatske reakcije. Mahltig in sodelavci [82] so prav tako uporabili plast silike na vlaknih kot nosilec za barvila. Cilj njihovega dela je bil razvoj enotnega postopka za barvanje različnih vrst tkanin.

2.3 Magnetit

Magnetit, Fe_3O_4 , je črn ferimagnetni mineral, ki vsebuje tako železove (II), kot železove (III) ione v inverzni spinelni strukturi. Fe_3O_4 predstavlja pomembno železno rudo; v kombinaciji s titanomagnetitom je odgovoren za magnetne lastnosti kamnin. Druga imena za magnetit vključujejo *črni železov oksid*, *magnetna železova ruda*, *železov^{II,III} oksid*, *magnetovec* (magnet privlači magnetit, medtem ko magnetit sam po sebi ne privlači železnih delcev). [22]

Magnetit je inverzni spinel s kubično ploskovno centrirano celico z 32 O^{2-} ioni, gosto zloženimi v ravnini (111). Dimenzija stranice kristalne celice je $a=0,839$. Magnetit se razlikuje od večine drugih železovih oksidov po vsebnosti tako dvovalentnih kot trivalentnih železovih ionov. Formulo magnetita lahko zapišemo kot $\text{Y}[\text{XY}]\text{O}_4$, kjer je $\text{X}=\text{Fe}^{2+}$, $\text{Y}=\text{Fe}^{3+}$, oglati oklepaji pa predstavljajo oktaedrne stranice (M stranice) (za običajno spinelno strukturo se formula zapiše kot XY_2O_4 , z osem M^{2+} ionov na tetraedrnih stranicah in šestnajst M^{3+} ionov na oktaedrnih stranicah). Osem tetraedrnih stranic (T) je razdeljenih med Fe^{2+} in Fe^{3+} ione, tj. trivalentni ioni zasedajo tako tetraedrne kot oktaedrne stranice. Magnetit se pogosto nahaja v nestehiometričnem stanju, kjer je pomanjkanje kationov v Fe^{3+} rešetki. V stehiometričnem magnetitu znaša razmerje $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0,5$. Na sliki 2.13 je predstavljena porazdelitev Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov v kristalni celici magnetita.



Slika 2.13: Inverzna spinelna struktura magnetita; (a) kubična celica; (b) ferimagnetna ureditev v magnetitu – raven (111) (beli krožci s črtami predstavljajo kisikove ione, sivi krožci predstavljajo Fe^{3+} tetraedrne stranice, črni krožci predstavljajo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oktaedrne stranice) [24]

TIPI MAGNETIZMA

Osnovna lastnost vsakega materiala je *diamagnetizem*, ki vključuje rahli odboj magnetnega polja. Magnetna susceptibilnost takšnih materialov je nizka (-10^{-6}) in neodvisna od temperature. [22, 50]

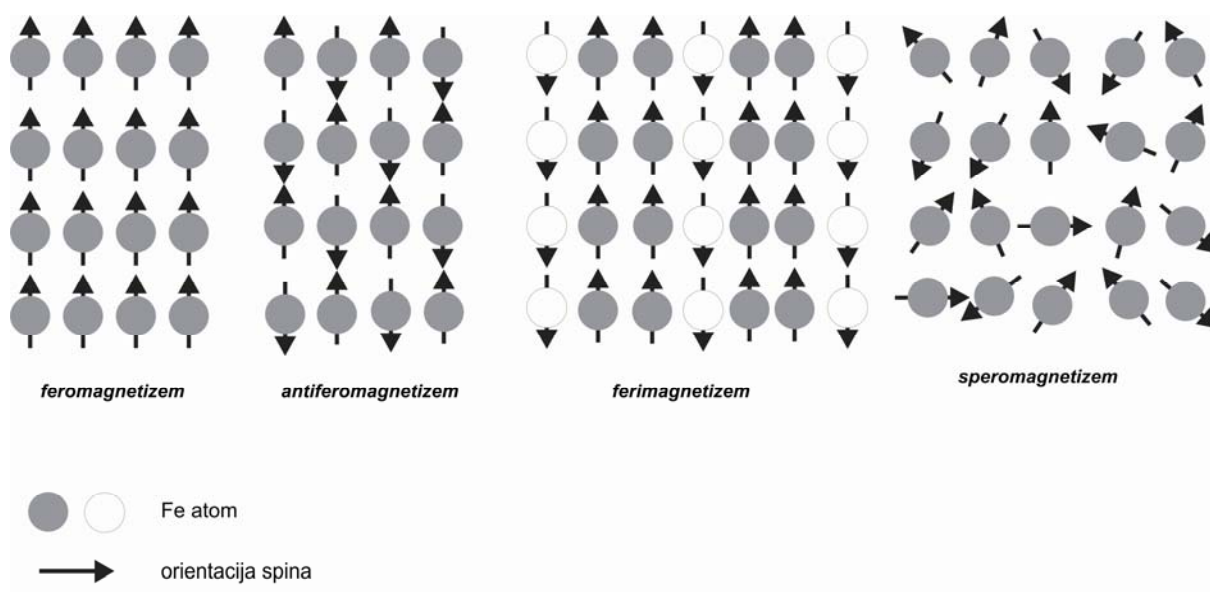
Paramagnetne materiale privlači magnetno polje. Takšni materiali vsebujejo neparne elektrone, ki so naključno orientirani na različnih atomih. Vsak atom, ion ali molekulo paramagnetne snovi lahko predstavimo kot majhen magnet s svojim lastnim magnetnim momentom. V magnetnem polju se ti magnetni momenti (delno) poravnajo s smerjo polja. Magnetna susceptibilnost je pozitivna in nizka (0-0,001) in variira s temperaturo; njeno obnašanje določa Curie-Weiss zakon:

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - T_C} \quad (2.3)$$

C_M in T_C sta Curie-jeva konstanta in Curie-jeva temperatura, T je temperatura. Temperaturna odvisnost χ_M je posledica dveh nasprotnih si tendenc; z naraščanjem temperature se povečanemu uravnavanju magnetnih momentov zoperstavlja močne toplotne

vibracije, zaradi česar se χ_M zmanjša. Pod določeno temperaturo, ki je odvisna od vrste oksida, preidejo železni oksidi v magnetno urejeno stanje in postanejo feromagnetni, antiferomagnetni, feromagnetni ali speromagnetni. Ta tranzicijska temperatura je Curie-jeva temperatura za feromagnetne in ferimagnetne substance, medtem ko za antiferomagnetne substance velja Neel-ova temperatura. Ferro- in ferimagnetni materiali močno privlačijo magnetno polje; vsebujejo neparne elektrone, katerih momenti so zaradi interakcije s sosednjimi spini, vsaj delno orientirani tudi v odsotnosti magnetnega polja.

V *feromagnetnih materialih* so elektronski spini poravnani paralelno (slika 2.14). Takšne snovi imajo celokupen magnetni moment, visoko magnetno permeabilnost in veliko, pozitivno susceptibilnost ($0,01-10^6$). Z naraščanjem temperature se urejenost spinov zmanjša, kar je posledica temperaturnih nihanj posameznih magnetnih momentov.



Slika 2.14: Shematska predstavitev glavnih tipov magnetizma [22]

V *antiferomagnetnih materialih* posedujejo elektronski spini enak magnetni moment in so poravnani v nasprotnih si smereh. Takšne snovi imajo ničel celokupen magnetni moment, pozitivno permeabilnost in nizko pozitivno susceptibilnost ($0-0,1$). S povišanjem temperature se susceptibilnost poviša, ker se poruši antiparalelna ureditev.

Ferimagnetni materiali se, podobno kot antiferomagnetni, sestojijo iz najmanj dveh izmenjujočih se kristalnih rešetk; poravnost spinov je tudi tu antiparalelna. Vendar pa ti materiali posedujejo zaradi neenakih momentov lasten magnetni moment. Fero-, antifero- in ferimagnetni materiali imajo domensko strukturo; le delci v velikostnem rangu 50 – 500 nm sestojijo iz ene domene. Spini znotraj domene so paralelni ali antiparalelni, različne domene pa imajo različne spinske orientacije. Za izničenje domen v fero- ali antiferomagnetnih materialih je potrebno dovesti magnetno polje dovolj velike jakosti; z naraščanjem jakosti magnetnega polja se spini v domenah vedno bolj poravnajo. Pri dovolj močnem magnetnem polju je dosežena nasičena magnetizacija, tj. vsi spini v domenah so paralelni.

Superparamagnetizem je posledica magnetne anizotropije, tj. obstoja kristalografske smeri, vzdolž katere se spini elektronov preferenčno poravnajo. Ta kristalografska smer za magnetit je vzdolž (111). Superparamagnetna relaksacija nastopi, ko termična energija delcev preseže aktivacijsko energijo med spinskimi stanji in pride do hitrega, spontanega nihanja med temi stanji. *Speromagnetizem* je lastnost nekaterih amorfnih ali slabo urejenih materialov, ki vsebujejo kovinsko-kisikove-kovinske vezi.

SINTEZA MAGNETITA

Delce magnetita (kot tudi ostalih železovih oksidov in hidroksidov) je mogoče sintetizirati na več načinov. V veliki večini primerov izbran sintezni postopek vpliva na lastnosti dobljenega produkta, predvsem na kristalno strukturo, specifično površino in vsebnost vode. [114] Sintezne postopke lahko v grobem razdelimo na mehanske, postopke s termično dekompozicijo prekursorjev, sonokemične postopke in na postopke kemijskega obarjanja. [137]

Med mehanske postopke lahko štejemo metode z mletjem prahov mikrometrskega velikostnega reda v laboratorijskih mlinčkih. Mletje prahov magnetita s povprečno velikostjo delcev 0,5 μm v metanolu (do 125 ur) daje nano delce Fe_3O_4 velikosti 6-10 nm. [37] Mletje stehiometrične mešanice prahov hematita (velikost $< 5 \mu\text{m}$) in železnega prahu (velikost $< 10 \mu\text{m}$) rezultira v nastanku magnetita z izboljšanimi magnetnimi lastnostmi v primerjavi z enodomenskim naravnim vzorcem; sintetizirani mehanski kompozit pa je termično nestabilen v kisikovi atmosferi, kjer reoksidira nazaj v hematit. [96] Mehansko kemijska reakcija mešanice

železovih soli in natrijevega hidroksida v mlinčku daje nano delce velikosti od 12,5 do 46 nm, odvisno od temperature naknadne termične obdelave. [77]

S termično dekompozicijo raztopine železovega (III) acetalacetona (vir železa) v trieten glikolu (dehidracija raztopine pri 120°C, kateri sledi hitro segrevanje na 280°C) nastajajo delci magnetita velikosti okoli 11 nm. Adsorbirane molekule trieten glicerola na površini delcev jih naredijo zelo stabilne v vodnih disperzijah. [85] Angermann in Töpfer [4] sta sintetizirala delce magnetita s termično razgradnjo $\beta\text{-Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (železov oksalat dihidrat). Velikost delcev je odvisna od temperature obdelave. Pri obdelavi pri temperaturi 500°C nastajajo delci velikosti 40 nm, pri 700°C pa delci velikosti 55 nm. Koloidno disperzijo magnetita je mogoče pripraviti s termično obdelavo tri železovega dodekarbonila ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) v dietilenglikol dietiletru, v prisotnosti oleinske kisline kot stabilizatorja. Dobljene delce so dodatno obdelali pri različnih temperaturah, kar je vplivalo na njihovo velikost in magnetne lastnosti. [3]

Pri sonokemičnih postopkih se v sintezah magnetita uporablja ultrazvok; produkt ultrazvočne obdelave železovega (II) acetata v vodi v prisotnosti argona so delci magnetita, z velikostjo okoli 10 nm in zelo nizko stopnjo magnetizacije pri sobni temperaturi. [134] Dang in sodelavci so izdelali delce magnetita z ultrazvočno obdelavo oborine $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ki so jo pripravili s kombinacijo raztopine FeCl_2 v mešanici voda/etanol in vodne raztopine natrijevega hidroksida. Velikost dobljenih delcev je odvisna od razmerja etanol/voda v mešanici; 11 nm za razmerje 50/50 ter 21 nm za razmerje mešanice 0/100. [23]

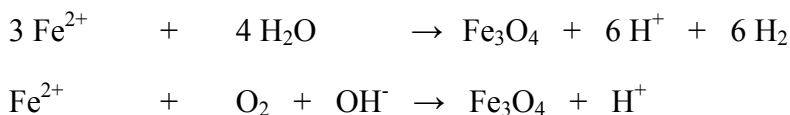
Najbolj običajen in pogost postopek za pripravo monodisperznih koloidnih delcev magnetita pa je kemijsko obarjanje. Med te postopke prištevamo (i) delno redukcijo Fe^{3+} , (ii) delno oksidacijo Fe^{2+} , ki jima sledi obarjanje ter (iii) so-obarjanje Fe^{3+} in Fe^{2+} . Za sintezo delcev smo uporabili metodo so-obarjanja železovih (I) in (II) soli.

Sinteza magnetita s so-obarjanjem v mešanici dvo- in tri-valentnih železovih soli

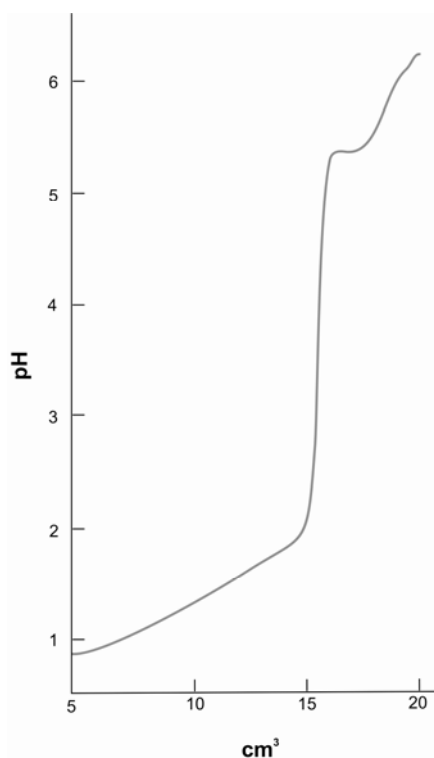
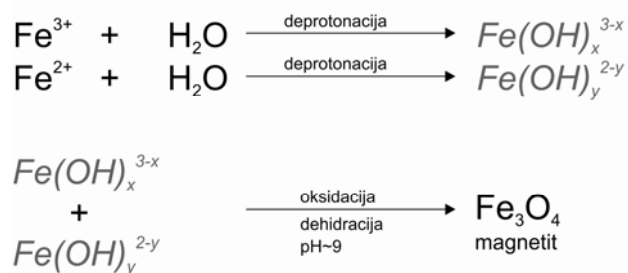
Sinteza magnetnih Fe_3O_4 nano delcev z metodo so-obarjanja se ponaša s preprostostjo in precejšnjo možnostjo nadzorovanja velikosti, sestave in v nekaterih primerih celo oblike

dobljenih delcev. [40] V primerjavi z mehanskimi metodami mletja prahov mikrometrskega velikostnega reda so potrebne nižje temperature in krajši čas za formacijo nanometrskih delcev, poleg tega pa se izognemo tudi kontaminaciji produkta, ki je velikokrat prisotna pri mletju. [53] Sintezni postopki s termično dekompozicijo organsko-kovinskih prekurzorjev zagotavljajo visoko monodisperznost koloidnega sistema, kar je posledica takojšnje nukleacije pri visokih temperaturah in ločene faze rasti delcev [78]; vendar pa so zaradi visokih temperatur, ki so v postopku potrebne, neuporabni za *in situ* formacijo delcev magnetita v kombinaciji s celuloznimi vlakni.

So-obarjanje delcev magnetita poteče z dodatkom baze v vodno raztopino Fe^{2+} in Fe^{3+} soli; velikost, oblika in sestava so odvisni od vrste uporabljene kovinske soli (kloridi, sulfati, nitrati, perklorati, itd.), razmerja med Fe^{2+} in Fe^{3+} , pH vrednosti in ionske moči reakcijskega medija. Trdi delci magnetita so termodinamično stabilni produkt reakcijske mešanice dvo- in tri-valentnih železovih ionov. [11] Magnetit lahko sintetiziramo tudi s kontrolirano oksidacijo raztopine Fe^{2+} ionov po naslednjih reakcijah:



S kinetičnega stališča je proces oksidacije Fe^{2+} počasen, poleg tega pa ga je težko nadzorovati; formacijo magnetita je lažje nadzorovati preko obarjanja mešanice Fe^{2+} in Fe^{3+} . [64] Reakcija sinteze magnetita običajno poteče z dodajanjem baze vodni mešanici raztopin Fe^{2+} in Fe^{3+} kloridov v molarnem razmerju 1:2. [40] Na sliki 2.15 je prikazana potenciometrična krivulja titracije mešanice dvo- in tri-valentnih železovih ionov z bazo, na sliki 2.16 pa je prikazana shema reakcijskega mehanizma nastanka magnetita iz vodne raztopine železovih soli.

Slika 2.15: Titracijska krivulja mešanice Fe^{2+} in Fe^{3+} z bazo – nastanek magnetita [11]

Slika 2.16: Shema reakcijskega mehanizma sinteze delcev magnetita

Celotno reakcijo lahko zapišemo kot [114]:



S termodinamičnega stališča poteče popolno obarjanje Fe_3O_4 v pH območju od 9 – 14, pri čemer se vzdržuje molarno razmerje med Fe^{2+} in Fe^{3+} 1:2. Potrebno molarno razmerje železovih soli za stehiometrično pretvorbo reagentov v trdne magnetitne delce znaša 0,5.

Zaradi oksidacijske nestabilnosti Fe^{2+} ionov pa je v določenih primerih potrebna izvedba sinteze v odsotnosti kisika z, npr., dovajanjem dušika v reakcijski sistem [40] Uporaba dušika tekom sinteze vpliva tudi na velikost delcev, ki so pri takšnih pogojih praviloma manjši, v primerjavi z delci, oborjenimi v prisotnosti kisika. [66] Številni avtorji poročajo o uspešni sintezi magnetitnih delcev v prisotnosti kisika [89, 35, 139, 91, 98] Nekateri avtorji so povečali razmerje med Fe^{3+} in Fe^{2+} (oz. zmanjšali molarno koncentracijo Fe^{3+}) kot način kompenzacije za oksidacijo Fe^{2+} ionov in na takšen način zagotovili potrebno razmerje med železovima ionoma. [19]

Določene vrste aplikacij zahtevajo točno določeno velikost delcev oz. velikostni razpon koloidnega sistema delcev. V takšnih primerih preprosto so-obarjanje ne nudi nujno zadostno mero nadzora nad velikostjo in monodisperznostjo delcev. Ozko in kontrolirano distribucijo velikosti delcev magnetita za takšne potrebe omogoča so-obarjanje v mikroemulzijah. Mikroemulzije so makroskopsko homogene mešanice nepolarne faze (olja), polarne faze (vode) in površinsko aktivnih snov. Na mikroskopskem nivoju izkazuje domene nepolarne in polarne faze, ki so ločene s plastmi površinsko aktivnih snovi. So termodinamično stabilne in temeljijo na principu samoorganizacije molekul površinsko aktivnih substanc. [44] Kapljice dispergirane faze so zelo majhne v primerjavi z navadnimi emulzijami (agregati ~10 nm) in te predstavljajo omejen prostor za nukleacijo in rast delcev magnetita. Sinteza delcev v mikroemulzijah ponavadi vključuje kombinacijo in hitro mešanje dveh identičnih mikroemulzij; prva vsebuje kot nosilec dispergirane faze raztopljene kovinske soli, druga pa raztopino sredstva za obarjanje. [36] Poročajo tudi o sintezi magnetita, kjer je raztopina železovih soli neposredno pripravljena v vodni raztopini površinsko aktivnega sredstva, z obarjanjem v vodni raztopini NH_3 . [75] Magnetitni delci so bili uspešni sintetizirani tudi v mikroemulziji, sestavljeni iz kationskih in anionskih površinsko aktivnih snovi. [143] Ena od slabosti teh metod pa je odstranjevanje organske nepolarne faze in adsorbiranih molekul površinsko aktivnih snovi na površinah oksidnih delcev.

V preglednici 2.1 je podana primerjava med sinteznima postopkoma so-obarjanja in so-obarjanja v mikroemulziji za tvorbo delcev magnetita.

Preglednica 2.1: Primerjava sinteze magnetita s so-obarjanjem in so-obarjanjem v mikroemulziji

sintezni postopek		
	so-obarjanje iz raztopine	mikroemulzijski postopek
<i>velikost</i>	ca. 10-50 nm	ca. 4-15 nm
<i>oblika delcev</i>	okrogli (večji agregati)	kubični ali okrogli (brez agregatov)
<i>vrednosti magnetizacije</i>	20-50 emu/g, superparamagnetne lastnosti	> 30 emu/g, superparamagnetne lastnosti
<i>prednosti</i>	možnost sinteze večjih količin	enakomerne lastnosti, mogoče je načrtovati velikost delcev
<i>slabosti</i>	oksidacija magnetita v maghemit, diamagnetni prispevek	težka odstranitev površinskih aktivnih snovi, majhne količine končnega produkta

Postopek preprostega so-obarjanja je najpogostejši način za sintezo delcev magnetita, še posebej v primerih, ko se za formirane delce predvideva naknadna obdelava, tj. centrifugiranje, spiranje in magnetna separacija, ter ponovno dispergiranje v vodni fazi za nadaljnje aplikacije.

Prevleke delcev magnetita na celuloznih materialih

Kombinacija celuloznih vlaken z magnetnimi nano delci je na področju papirne industrije že uveljavljen proces; dognanja raziskav na celulozni pulpi pa se uporabljajo tudi na ostalih celuloznih substratih. V osnovi obstajata dva postopka za izdelavo magnetne celulozne pulpe in sicer; absorpcija predhodno pripravljenih delcev v lumen vlaken ter *in situ* sinteza delcev v prisotnosti vlaken celulozne pulpe. [86] Absorpcija v lumen je fizikalni postopek, kjer komercialni magnetni pigment vstopa v notranjost vlaken z intenzivnim mešanjem suspenzije pulpe in disperzije delcev; temu sledi pranje, ki odstrani delce s površine vlaken. Delci so zaščiteni s celično steno, ne izstopajo iz vlaken med postopki predelave in tako ne ovirajo povezav med vlakni v papirju. *In situ* postopek je kemijski postopek, kjer suspenzija celulozne pulpe v vodi deluje kot nabreknjena ionska mreža s sposobnostjo ionske izmenjave. Anionske funkcionalne skupine delujejo kot katalizatorji za nastanek feritnih delcev. Fe^{2+}

hidroksid, ki se obori iz celulozne matrice, npr. natrijeva oblika karboksimetil celuloze, katere ione se izmenjajo z železom, daje po oksidaciji superparamagnetni celulozni substrat. [100]

Chia in sodelavci so izdelali magnetni papir z obema postopkoma; absorpcijo v lumen in so-obarjanjem delcev magnetita v prisotnosti pulpe. [20] Papir, izdelan z absorpcijo magnetnega pigmenta v lumen izkazuje boljše magnetne lastnosti, vendar avtorji ugotavljajo, da je velikost in porazdelitev delcev bolj homogena v primeru *in situ* postopka, ki ga tudi lažje nadzorujejo, saj absorpcija v lumen zahteva difuzijo delcev iz disperzije v notranjost vlakna. *In situ* postopek daje superparamagnetni papir, fizikalni postopek pa ferimagnetnega. V drugi raziskavi so isti avtorji izdelali magnetni papir s so-obarjanjem magnetita v prisotnosti kenaf pulpe. Z zamenjavo magnetita za kobaltov ferit so zagotovili ferimagnetno naravo končnega produkta. [21] Zakaria je s sodelavci raziskoval vpliv dodatka polietilenamina in aluminijevega sulfata na zadrževanje magnetnih delcev v lumnu vlaken. [146, 147, 148] Plastno adsorpcijo delcev magnetita z izmenjujočimi se plastmi negativno nabitih delcev in pozitivnega elektrolita (poli(dialildimetilamonijev klorid)) so na vlakna pulpe aplicirali Kekalo in sodelavci [60]

Ricard in sodelavci [103] so uporabili za absorpcijo v lumen pulpo iz lesa smreke, za *in situ* sintezo feritnih delcev pa natrijevo obliko gela karboksimetil celuloze; vzorci z absorbiranim komercialnim pigmentom so izkazovali ferimagnetno obnašanje, medtem ko je produkt *in situ* sinteze v gelu CMC superparamagnetni. Marchessault in sodelavci [87] so z ionsko izmenjavo v karboksimetil celuloznem gelu in sulfonirani pulpi prav tako izdelali superparamagnetne celulozne substrate z delci magnetita. Raymond je s sodelavci sintetiziral feritne delce v prisotnosti kemijsko modificiranih viskoznih filamentov z različnimi funkcionalnimi skupinami (sulfonske in karboksilne skupine). Uporabili so tudi nemodificirane viskozne filamente, nabrekanе v NaOH ter modelne celulozne filamente. [101] Večina zgoraj opisanih *in situ* sintez je temeljila na ionski izmenjavi med modificiranimi funkcionalnimi skupinami celuloze in Fe^{2+} ioni. Sourty in sodelavci pa so ugotovili, da ionsko-izmenjevalna sposobnost celulozne matrice ni pogoj za uspešno *in situ* sintezo magnetita. [118] Na obliko, velikost in koncentracijo sintetiziranih delcev vplivajo med drugim stopnja kristalnosti celuloznega vzorca, njegova sposobnost nabrekanja in prisotnost por. Isti avtorji so izvedli tudi *in situ* sintezo delcev magnetita z mikrofibrilno

bakterijsko celulozo. [119] Chatterjee in sodelavci [17] poročajo o sintezi delcev hidroksi propil celuloze v kombinaciji z maghemitom. Z uporabo zamreževalnega sredstva so kompozitne delce povezali v tridimenzionalno mrežo, ki je izkazovala superparamagnetno obnašanje.

Primer sinteze magnetnih delcev v neceluloznih polisaharidih predstavlja raziskava Llanesa in sodelavcev [79], ki so sintetizirali delce železovega oksida v matrikah škroba, alginata in hitozana. Škrob in alginat posedujeta večjo sposobnost zadrževanja magnetnih delcev v primerjavi s hitozanom, kar je posledica njihovih strukturnih lastnosti; škrob z visoko stopnjo nabrekanja absorbira večje količine Fe^{2+} ionov, alginat tvori s Fe^{2+} ioni gel, medtem ko tvori hitozan komplekse z železovimi ioni le v omejenem obsegu. Isti avtorji [80] so primerjali sintezo magnetnih delcev železovega oksida v alginatih z različnimi razmerji manuronskih in galuronskih komponent.

Sun in sodelavci [123] pa poročajo o izdelavi celuloznih vlaken z izpredanjem celulozne raztopine, kateri so dodani delci magnetita. Različne vzorce celuloze (mikrokristalina celuloza, pulpa) so raztopili v ionskem topilu ter raztopinam dodali različne količine magnetnih delcev. Po izpredanju so filament regenerirali v deionizirani vodi. SEM analiza je pokazala, da se na površini vlaken oblikuje plast z večjim deležem delcev, kar daje vlaknom hrapavo površino. Magnetna vlakna so ferimagnetna, njihov odziv na aplicirano magnetno polje pa odvisen od deleža dodanega magnetnega pigmenta. Vključevanje delcev magnetita v raztopino celuloze vpliva na poslabšanje mehanskih lastnosti izpredenih vlaken, kar je posledica pomanjkanja adhezije med celulozno komponento in delci.

2.4 Stabilnost koloidnega sistema

Koloidni sistem je disperzija delcev, ki se glede na Brownovo gibanje prosto gibljejo in so pri tem izpostavljeni trkom. Pri medsebojnih trkih se lahko ustvari dovolj velika privlačnost med delcema, da se le-ta združita. Klub temu, da se takšen skupek dveh delcev giblje počasneje, bo še vedno izpostavljen trkom z drugimi delci, kjer lahko spet pride do združitve. Skupek oz.

agregat delcev se tako veča in postaja vse manj mobilan, dokler se ne izloči iz stabilne disperzije s posedanjem. [46] V osnovi obstajata dva načina za zagotavljanje stabilnosti disperzije delcev:

- *sterična stabilizacija*; oplasčanje površine delcev z adsorbiranjem polimera. Mehanizem delovanja sterične stabilizacije ni le zapolnitev prostora okoli delca s plastjo polimera na površini delca, ki bi predstavljajo sterično oviro za približevanje drugih delcev. Adsorbiran polimer ima ponavadi zelo izrazito sposobnost interakcije z dispergiranim medijem, zaradi česar ni v tesnem stiku s površino delca. Tako adsorbiran polimer deluje kot mehka oz. "vzmetna" plast, ki je ni mogoče preprosto stisniti, saj bi kompresija polimernih verig onemogočila njihovo interakcijo s tekočo fazo in tako povzroči porast v prosti energiji. Posledica takšne situacije je odbojna sila.
- *elektrostatična stabilizacija*; delci z enakim električnim nabojem, bodisi pozitivnim ali negativnim, se bodo odbijali med sabo na kratkih razdaljah.

V naslednjem poglavju bo predstavljena predvsem elektrostatična stabilizacija koloidnega sistema delcev, tj. sistema, v katerem je stabilizacija odvisna od razmerja med privlačnimi van der Waalsovimi silami in odbojnimi silami električnih dvojnih slojev na površinah delcev.

Interakcije med površinami delcev v tekoči fazi

Med površinami in površinami delcev obstaja več različnih privlačnih in odbojnih sil; nekatere izmed njih delujejo le v vakuumu, medtem ko se določene pojavijo le v primeru, ko je med površinama prisotna dodatna faza, ponavadi tekoča.

V primeru, ko so delci (površine) v celoti obdani s tekočo fazo, se interakcije, ki delujejo med njimi, popolnoma razlikujejo od tistih, ki obstajajo v vakuumu ali zraku. Van der Waalove sile se zmanjšajo, vendar se pojavijo druge sile, ki lahko spremenijo doseg in tudi predznak interakcij. Privlačne sile so v vodnem mediju lahko ali močnejše ali šibkejše v primerjavi s situacijo, v katerem je vmesna tekoča faza odsotna. Celokupna privlačna interakcija je, npr., lahko močnejša v primeru dveh hidrofobnih površin, ki ju ločuje vodna

faza, medtem ko je med dvema hidrofilnima površinama šibkejša. Glede na različne sile, ki lahko istočasno delujejo v vodni disperziji, celokupna interakcija ni samo privlačna tudi pri večjih razdaljah, ampak je lahko tudi odbojna oz. se predznak interakcij spremeni pri določenih razdaljah med površinami. Sile v tekoči fazi so lahko še posebej kompleksne pri kratkih medpovršinskih razdaljah, tj. pri razdaljah v rangu nekaj nanometrov. Eden od razlogov za to je ureditev tekoče faze pod vplivom majhnih razdalj ("utesnjenosti" tekoče faze med površinama) v medij, ki ni več kontinuum brez urejene strukture, ampak z velikostjo in obliko svojih molekul diktira celokupno interakcijo. Poleg tega, pa tudi samih površin ni mogoče obravnavati kot inertne, nestrukturirane, ampak je potrebno upoštevati njihove kemijske in fizikalne lastnosti na atomskem in molekulskem nivoju. Interakcije bodo odvisne od tega ali so površine amorfne ali kristaline, hrapave ali gladke, hidrofobne ali hidrofilne.

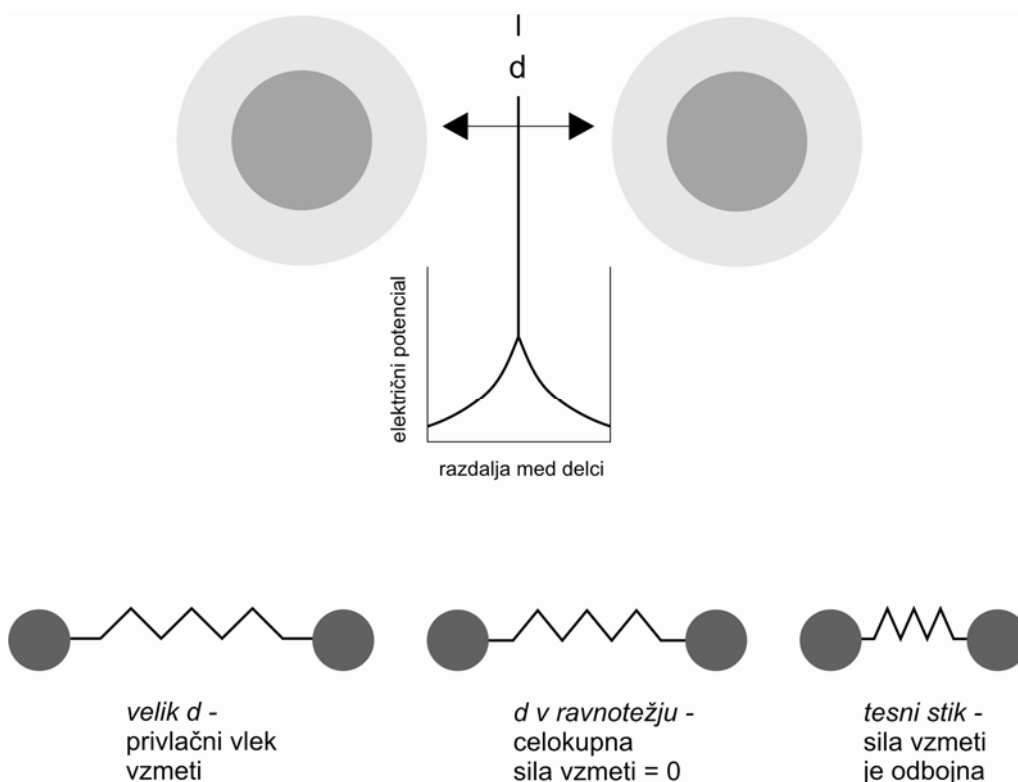
Van der Waalsove sile

Van der Waalsove sile so elektromagnetne sile med stalnimi ali induciranimi dipoli. Te sile postanejo pomembne med makroskopskimi površinami v tekoči fazi pri razdaljah pod 10 – 15 nm; pri tej razdalji lahko dominirajo nad različnimi interakcijami, ki so delovale pri večjih razdaljah. Pri večjih razdaljah med površinami se merjene van der Waalsove sile zmanjšujejo hitreje od faktorja D^{-2} (D je razdalja med površinama). Ta efekt je posledica daljšega časa, potrebnega za propagacijo inducirane dipolnega momenta preko večjih razdalj. Privlačne sile med dispergiranimi koloidnimi delci je mogoče zmanjšati z adsorpcijo tankega sloja materiala z dielektričnimi lastnostmi enakimi ali blizu tistim, s katerimi se ponaša dispergirni medij.

Elektrostatične sile

Večina površin se v stiku z zelo polarnimi tekočinami (npr. voda) nabijejo; površinski naboj se ustvari z disociacijo ionov na površini ali pa s preferenčno adsorpcijo določenih ionov iz raztopine. Površinski naboj je uravnotežen s plastjo nasprotno nabitih ionov v raztopini, ki se nahaja na neki določeni razdalji od površine; v razredčenih raztopinah/disperzijah se ta razdalja imenuje Debye-jeva razdalja, κ^{-1} , ki je lastnost raztopine elektrolita. Debye-jeva razdalja se manjša z naraščajočo ionsko močjo (tj. molaro koncentracijo in valenco). κ^{-1} določa debelino difuznega sloja nasprotno nabitih ionov napram površini delca in s tem določa tudi doseg elektrostatične interakcije "dvojnega sloja" med dvema nabitima

površinama. Interakcija med delcema, ki je posledica prisotnosti dvojnega sloja, je entropijski efekt, ki nastane pri zmanjšanju tekočinskega sloja med dvema površinama. Med ioni, ki se nahajajo v sloju tekočine in nasprotno nabito površino obstajajo privlačne sile, zaradi česar ostajajo ioni med površinami delcev; ko pa se njihova koncentracija zviša, pride do osmotskega odboja med koloidnimi delci. Elektrostatična interakcija med dvema enako nabitima površinama pri večjih razdaljah (šibko prekrivanje dvojnih slojev) je ponavadi odbojna (slika 2.17).

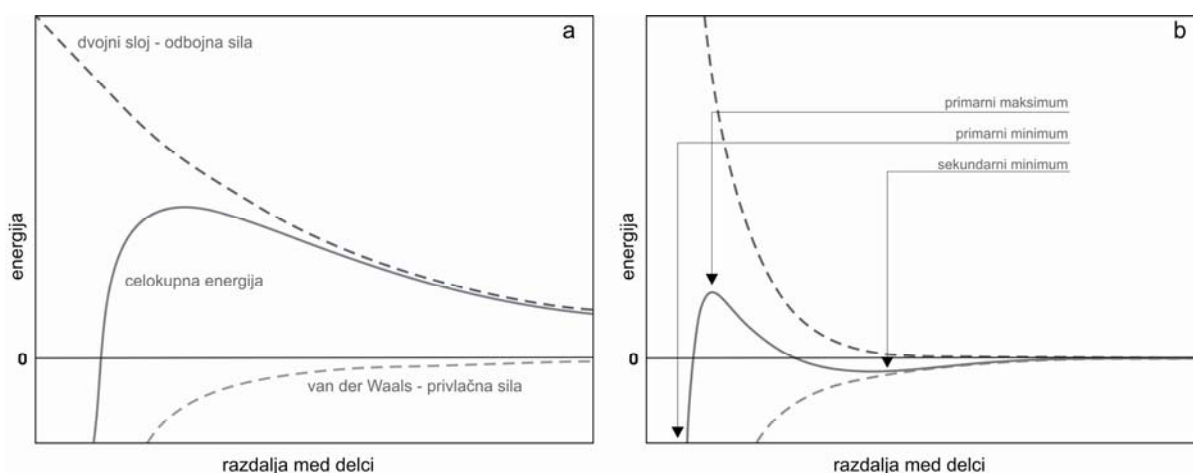


Slika 2.17: Interakcija med dvema koloidnima delcema z električnim dvojnimi slojem je lahko predstavljena tudi kot vzmet z dvema delcema; pri večjih razdaljah med delci je vzmet raztegnjena in deluje s privlačno silo na oba delca, ki se približujeta drug drugemu (privlačna van der Waalsova interakcija); v primeru, ko je vzmet stisnjena, deluje z odbojno silo na delca in ju odbija (odbojna elektrostatična interakcija); pri neki vmesni razdalji, so vse sile v ravnotežju [92]

V primeru $D \rightarrow 0$ je elektrostatični odboj zaradi dvojnega sloja izrazito močan in neodvisen od koncentracije elektrolita, pri zelo majhnih razdaljah med dvema površinama pa ta odboj premagajo privlačne van der Waalsove sile. To predstavlja osnovo za teorijo Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO teorija). Na podlagi te teorije je stabilnost koloidnega sistema odvisna od vsote privlačnih in odbojnih energij v odvisnosti od razdalje med delci. [92] Celokupno interakcijsko energijo (V_T) lahko povzamemo kot:

$$V_T = V_A + V_R$$

kjer je V_A energija privlačne interakcije, V_R pa energija odbojne interakcije. V zgornji enačbi je zanemarjen prispevek V_S , ki predstavlja potencialno energijo topila, v katerem so delci dispergirani, ki pa predstavlja le nepomemben prispevek k celokupni interakcijski energiji med delcema, ki sta se zelo približala.



Slika 2.18: Shema diagrama spremembe energije v odvisnosti od razdalje med delci po teoriji DLVO: (a) celokupna energija je vsota odbojnih sil dvojnega sloja na delcih in privlačnih van der Waalsovih sil, katerim so delci izpostavljeni pri približevanju drug drugemu; (b) shema DLVO diagrama v primeru povišane koncentracije elektrolita, pri kateri lahko pride do sekundarnega minimuma. Globina sekundarnega minimuma je dovolj, da povzroči reverzibilno flokulacijo delcev. Če pa se bariera med sekundarnim in primarnim minimumom še dodatno zmanjša, npr. z dodatkom elektrolita, pa se lahko delci ireverzibilno združijo v primarnem minimumu

Na sliki 2.18 je prikazana shema interakcijske energije za koloidne delce v tekoči fazi po teoriji DLVO. Prispevka k celokupni energiji interakcije, V_A in V_R , sta odvisna od razdalje med delci, kar se kaže še posebej v primeru povišane koncentracije elektrolita v pojavu dodatnih energijskih minimumov v krivulji celokupne interakcije. Glavne značilnosti krivulje so:

- *primarni minimum*, kjer disperzna (privlačna) interakcija prevlada nad elektrostatskim prispevkom

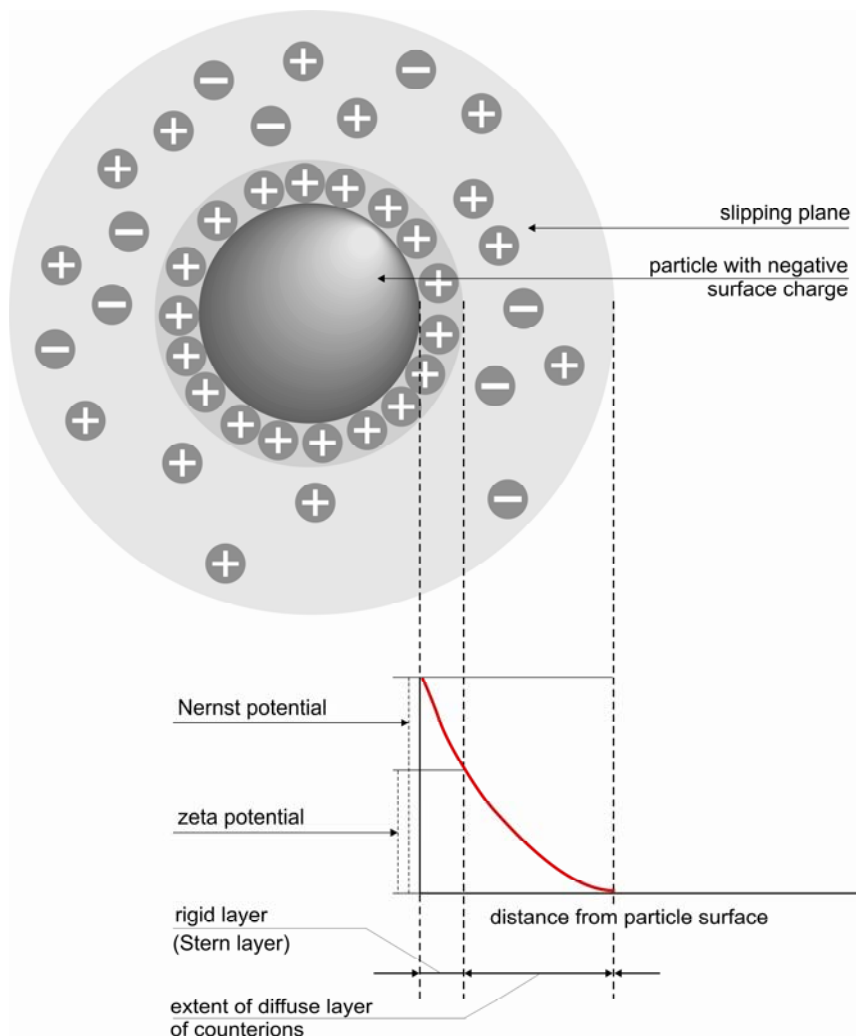
- *primarni maksimum*, pri katerem so dominantne elektrostatične sile – disperzija je stabilna
- *sekundarni minimum*, pri katerem privlačne sile ponovno dominirajo nad odbojno interakcijo dvojnega sloja.

Primarni minimum je stanje najnižje energije, ki jo disperzni sistem lahko zavzame in je področje, v katerem bi se naj delci nahajali, glede na energijsko stanje. Za prehod delcev v to področje, je potrebno premagati energijsko bariero primarnega maksimuma, ki preprečuje kritično približevanje delcev in s tem njihovo aglomeracijo. Ker je gibanje delcev pogojeno s termično energijo, lahko opišemo distribucijo interakcijske energije s pomočjo Boltzmannove enačbe. V primeru, ko je zadoščeno pogoju $V_T \gg k_B T$ (k_B - Boltzmannova konstanta, T - temperatura), se bodo delci nahajali v stabilnem koloidnem stanju, medtem ko se bodo pri pogoju $V_{\text{min}} \sim k_B T$ (V_{min} - energija sekundarnega minimuma) delci zelo približali drug drugemu; ko je celokupna privlačna energija le malenkost večja od termične, je aglomeracija v sekundarnem minimumu reverzibilna. Obstaja tudi možnost privlačnosti med delci na dolgih razdaljah, pri kateri ne pridejo v tesni stik. V tem slučaju aglomeracijo delcev imenujemo *flokulacija*. Pri flokulaciji je mogoče delce aglomerirati v plitkem privlačnem minimumu, vendar morajo kljub temu premagati visoko energijsko bariero za prehod v medsebojni tesni stik. Flokulirane delce je mogoče redispergirati z uporabo zmernih strižnih sil, kar ni mogoče v primeru koaguliranih delcev.

Delci morajo posedovati zadostno energijo, da se lahko približajo drug drugemu. Tudi kadar obstaja zadostna energija, jo delci izgubijo pri premagovanju energijske bariere (primarni maksimum) predvsem zaradi trenja s tekočim medijem. Ker so delci podvrženi Brownovemu gibanju, kjer so izpostavljeni delovanju molekul topila, se lahko na takšen način približajo med seboj ali pa so izbiti v nasprotni smeri. Delci se lažje oddaljujejo, kot pa približujejo drug drugemu. Obstaja možnost, da delci na tak način premagajo energijsko bariero, vendar je verjetnost za to zelo majhna. Na takšen način se vzdržuje stabilnost koloidnega sistema. [46], ki pa se poruši, ko se z dodatkom elektrolita zmanjša elektrostatični potencial in s tem energijska bariera. Če se ta bariera popolnoma izniči, pride do pojava kritične koagulacijske koncentracije, tj. je določene koncentracije elektrolita, ki znatno pospeši počasno združevanje delcev.

Vloga električnega dvojnega sloja in zeta potenciala pri zagotavljanju stabilnosti koloidnega sistema

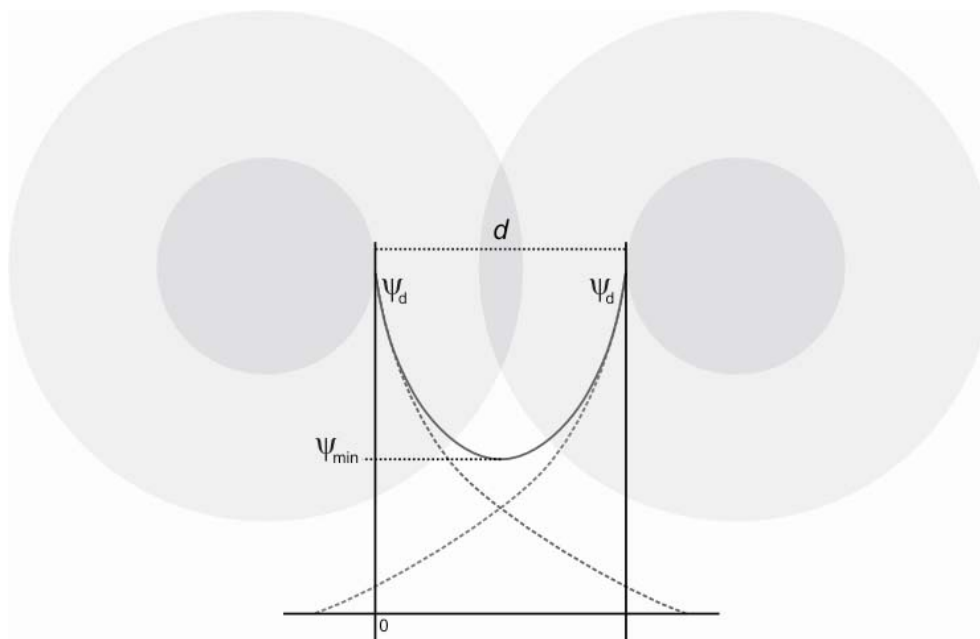
Električni naboj ali potencial delcev neposredno vpliva na mnoge pomembne lastnosti koloidnega sistema. Porazdelitev potenciala določa interakcijsko energijo med delci, kar je v večini primerov razlog za stabilnost koloidnega sistema napram koagulaciji, poleg tega pa je mogoče na podlagi zeta (ζ) potenciala predvidevati sedimentacijo in flotacijo različnih delcev. ζ - potencial podaja informacijo o zunanjem, difuznem delu dvojnega sloja in s tem informacijo o interakcijah med delci. [47]



Slika 2.19: Shema električnega dvojnega sloja na površini koloidnega delca: delec z negativnim nabojem, ki ga obdaja stacionarni pozitivni naboj, le-tega pa obdaja difuzni (premični) sloj

Električni dvojni sloj sestavljata dve področji; notranje področje, ki lahko vsebuje adsorbirane ione in difuzno področje, v katerem so ioni razporejeni glede na delovanje električnih sil in naključnega termičnega gibanja. Helmholtz je opisal dvojni sloj kot preprost model enakomerno nabite površine, obdane s točkastimi nasprotno nabitimi ioni. Dejansko stanje pa je bolj kompleksno, saj imajo solvatirani nasprotno nabiti ioni neko končno velikost, so sposobni lateralnih interakcij, možne pa so tudi specifične kemijske interakcije s površino delca. Govorimo o *indiferentno* in *specifično adsorbiranih* ionih. Indiferentno adsorbirani ioni se adsorbirajo samo preko Coulombovih sil, kar pomeni, da jih odbijajo enako nabite površine, privlačijo nasprotno nabite površine in se ne adsorbirajo preferenčno na površine brez naboja. Specifično adsorbirani ioni pa poleg Coulombovih sil posedujejo tudi kemijsko ali kakšno drugo specifično afiniteto do površine. [25]

Sternov sloj predstavlja notranji del električnega dvojnega sloja; je enojna plast, ki jo sestavljajo večinoma ioni z nasprotnim nabojem napram naboju delca, katerih prisotnost je funkcija elektrostaticnega potenciala, ter v določeni meri tudi specifičnih kemijskih interakcij. Delec z negativno površino v disperziji tvori električno polje, ki privlači pozitivno nabite ione k njegovi površini; ti ioni pa so poleg elektrostaticnega privlaka izpostavljeni tudi termičnemu gibanju, zaradi česar se razporedijo od površine delca v tekočo fazo, ki obdaja delec. Rezultat je stanje, v katerem določena količina pozitivnih ionov ostane v tesnem stiku s površino delca, medtem ko se njihova koncentracija enakomerno niža pri oddaljevanju od površine delca, dokler se ne izenači s koncentracijo v večinskem delu tekoče faze (slika 2.19). Razdalja, ki je potrebna za to, je odvisna od koncentracije elektrolita. Pri visokih koncentracijah soli (~ 1 M) je lahko nižja od 1 nanometra, v zelo razredčenih raztopinah elektrolita (npr. 10^{-5} M) pa lahko znaša nekaj 100 nanometrov. Ta razdalja oz. razporeditev nabojev se imenuje *difuzni električni sloj*. [46]



Slika 2.20: Prekrivanje difuznih dvojnih slojev pri približevanju dveh delcev. Distribucijo potenciala v bližini izoliranega delca ponazarja prekinjena krivulja. Polna krivulja ponazarja pričakovano distribucijo potenciala para delcev. Ψ_{\min} je minimalni potencial pri prekrivanju. Visoka koncentracija ionov v dvojnih slojih se odraža v visokem osmotskem pritisku, ki potisne delca narazen

Ko se delca nahajata na razdalji, ki je večja od skupne debeline njunih dvojnih slojev, se le-ta ne prekrivata in med delcema ni interakcij. Med približevanjem delcev se njuna električna sloja prekrijeta in razvije se odbojna sila, ki pri nadaljnjem manjšanju medpovršinske razdalje narašča (slika 2.20). Nastalo odbojno silo si lahko razlagamo na dva načina; odboj izhaja iz prekrivanja električnih potencialov dveh delcev, ter iz nastalega osmotskega tlaka. Ko se delca približata, se na mestu prekrivanja njunih dvojnih slojev koncentracija ionov znatno poveča, saj oba delca vzdržujeta svoj koncentracijski profil; prvotno koncentracijsko ravnotežje ionov je porušeno. Za ponovno vzpostavitev ravnotežja je potrebno dovesti dodaten volumen topila v področje, kjer se dvojna sloja prekrivata. Ta osmotski pretok topila (dispergirnega medija) učinkovito potisne delca narazen, osmotska sila pa se minimizira šele, ko je dosežena razdalja med delcema večja od vsote debelin dvojnih slojev.

2.5 Teoretične osnove karakterizacijskih metod

DOLOČANJE POTENCIALA ZARADI PRETOKA

Potencial zaradi pretoka je električna napetost, ki nastane vzdolž nabite površine zaradi volumskega toka raztopine elektrolita vzdolž nabite površine v merilni celici. Nastane kot posledica ustvarjene tlačne razlike in običajno znaša nekaj 10 mV.

V merilni celici v pretočnem kanalu se začne povečevati tlak kot funkcija upora toka. Dobljena potencialna razlika se zaznava z merilnimi metodami, ki so locirane na obeh koncih pretočnega kanala. Zeta potencial (ζ) je povprečna vrednost potenciala na meji med fiksnim in difuznim slojem in se lahko izračuna iz izmerjenega potenciala zaradi pretoka U_s , po Helmholtz-Smoluchowski-jevi enačbi:

$$\zeta = \frac{U_s}{\Delta p} \frac{\eta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \frac{1}{R} \frac{l}{q} \quad (2.4)$$

kjer je Δp razlika hidrodinamičnega toka, η je viskoznost tekočine, R je električni upor, l je dolžina celice in q je prečni prerez površine celice.

Tok zaradi pretoka pa je izražen kot:

$$I_s = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 q \Delta p}{\eta e} \quad (2.5)$$

Enačba je primerna za večino praktičnih sistemov. Poleg potenciala zaradi pretoka se meri tudi temperatura, pH in prevodnost, ζ pa izračunamo.

DOLOČANJE ELEKTROFORETIČNE MOBILNOSTI DELCEV

Če izpostavimo tekočino z nabitimi delci električnemu polju, se delci pomikajo k elektrodi z nasprotnim nabojem, ioni z obratnim nabojem pa v drugo smer. Privlačno narašča z večanjem naboja, vendar po drugi strani trenje med delci in tekočino, ki vsebuje ione z nasprotnim nabojem, zavira gibanje proti elektrodam. Rezultat je vzpostavitev konstantne hitrosti. Elektroforetična mobilnost delcev je prikladen način za izračun njihovega zeta potenciala. Elektroforetična mobilnost je definirana kot hitrost delca v suspenziji pri delovanju apliciranega električnega potenciala.

Elektroforetična mobilnost je povezana z ζ -potencialom preko naslednje zveze:

$$\mu = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} f(K_a, \zeta) \quad (2.6)$$

kjer je K debelina dvojnega sloja, ζ zeta potencial, η viskoznost disperznega medij, ε dielektrična konstanta disperznega medija, ε_0 pa dielektrična konstanta vakuuma. Konstanta K je funkcija ionske moči disperznega medija, $f(K_a)$ pa funkcija odvisna od modela.

DOLOČANJE VELIKOSTI DELCEV

Pri merjenju sipanja delcev brez električnega polja je njihovo gibanje, če so dovolj majhnih dimenzij, da so podrejeni Brownovemu gibanju, odvisno od difuzijskega koeficienta delcev, iz katerega je mogoče izračunati hidrodinamični polmer delcev s pomočjo Stokes Einsteinove enačbe:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2.7)$$

kjer je D difuzijski koeficient, k Boltzmannova konstanta, T absolutna temperatura, η viskoznost raztopine in R hidrodinamični polmer.

ŠIROKOKOTNO RENTGENSKO SIPANJE (WAXS)

Rentgenske strukturne metode temeljijo na pojavu rentgenskega sipanja na elektronih različnih atomov, ki sestavljajo molekule polimerov. Pri prehodu monohromatskih rentgenskih žarkov določene valovne dolžine skozi vzorec vlaken prihaja do interakcije med negativnim nabojem elektronov v atomskih lupinah atomov in električnim poljem x-žarkov. Elektroni postanejo sekundarni oddajniki rentgenskih žarkov, ki se širijo v obliki elektromagnetnega valovanja v vseh smereh. Ta pojav imenujemo sipanje rentgenskih žarkov. Uklonjeni rentgenski žarki imajo lahko z vpadnimi rentgenskimi žarki enako frekvenco in valovno dolžino, so v fazi (koherentno ali Comptonovo sipanje) ali pa spremenjeno frekvenco in povečano valovno dolžino (nekoherentno sipanje).

Ob upoštevanju dvofaznega mikrofibrilarnega strukturnega modela celuloznih vlaken lahko strukturo vlaken opišemo kot kristalino in amorfnu. Tudi rentgenska sipalna krivulja celuloznih vlaken izvira iz uklona rentgenskih žarkov na obeh fazah različne ureditve. Na amorfnem sipanju, ki predstavlja bolj ali manj simetrično krivuljo, so nasajeni kristalini refleksi kristalografskih ravnin, ki zadostujejo pogojem uklona rentgenskega žarka. V regeneriranih celuloznih vlaknih je prisotna polimorfna oblika celuloze II, za katero je tipična prisotnost treh ekvatorialnih refleksov. Mrežne ravnine celuloze II, ki se uklanjajo na ekvatorju so (101), (10-1) in (002). Elementarna celica celuloze II se razlikuje od celuloze I v povečani medsebojni razdalji ravnin $d_{(101)}=0,725$ nm in manjši razdalji med ravninama (10-1), $d_{(10-1)}=0,443$ nm. Glukopiranozni obroči so pri celulozi II rahlo odklonjeni od ravnine (002) proti ravnini (10-1).

MALOKOTNO RENTGENSKO SIPANJE

Rentgensko malokotno sipanje (SAXS) zajema kote med $0,05^\circ$ in 2° . [32] Polimeri povzročijo dve vrsti sipanja in sicer difuzno (razpršeno) in diskretno sipanje. Diskretno sipanje se pojavlja samo pri kristalinih polimerih v oblikah enega ali več maksimumov v malokotnem sipalnem območju. Navadno se pojavi eden ali več maksimumov pri kotih, ki ustrezajo razdalji ravnin med 7,5 in 20 nm. Difuzno sipanje vzorca je posledica nehomogene porazdelitve elektronskih gostot; pojavlja se tako pri trdnih kot tekočih polimerih in doseže maksimalno intenziteto pri $2\Theta=0^\circ$, pri kotu med $1-2^\circ$ pa limitira k nič. Do difuznega sipanja v polimernih vzorcih prihaja zaradi prisotnosti mikro praznin. Tako naravni kot sintetični polimeri dajejo z malokotnim rentgenskim sipanjem interferenčne reflekse. Iz SAXS krivulj lahko določimo naslednje parametre, ki so pomembni za opis pornega sistema vlaken:

- volumski delež posamezne faze v preiskovanem sistemu: w_1 in w_2 . Njun produkt je proporcionalen sipanju sistema, tj. srednji kvadratni vrednosti fluktuacije elektronskih gostot, $\overline{(\Delta\rho)^2}$, dobljene iz Porodove konstante Q. Elektronski gostoti različnih faz, ρ_1 in ρ_2 , sta konstanti, pri čemer velja $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \neq 0$.

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = w_1 \cdot w_2 \cdot \Delta\rho^2 \quad (2.8)$$

- intersekcijski dolžini: \bar{l}_1 in \bar{l}_2 . Srednje vrednosti povprečne dimenzije "delca" ene faze v dvo-faznem sistemu. Eksperimentalno dobljena konstanta K in konstanta Q dajeta t.i. zmanjšano intersekcijsko dolžino \bar{l}_r , ki je definirana kot:

$$1/\bar{l}_r = 1/\bar{l}_1 + 1/\bar{l}_2 \quad (2.9)$$

- relativno notranjo površino: O_s . Relativna notranja površina je razmerje med celotno notranjo površino sistema in njegovo prostornino. Eksperimentalno dobljena količina $O_s / w_1 w_2 = 4/\bar{l}_r$ se sklada z vsoto relativnih notranjih površin prisotnih faz.

VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) omogoča študij morfologije površine trdnih materialov in prahov z ločljivostjo pod 0,1 μm . Pri interakciji med pospešenim primarnim snopom elektronov in površino vzorca dobimo odbite elektrone, sekundarne elektrone, Augerjeve elektrone in rentgenske žarke različnih energij. Za opazovanje površine vzorcev smo uporabili sekundarne emitirane elektrone. Njihova smer in intenziteta sta odvisni od topografije vzorcev, zato na zaslonu različno orientirane ploskve vidimo kontrastno, kar daje globinsko ostrino in realno sliko površine. Elektronsko slabo prevodne vzorce moramo napršiti ali naporiti s tankim filmom prevodnega materiala. S tem preprečimo električno nabijanje pri izpostavitvi vzorca elektronskemu snopu. Če vzorec ni prevoden, se poškoduje (toplotno in radiacijsko), kar pripelje do odnašanja materiala z vzorca.

DOLOČANJE MEHANSKIH LASTNOSTI

Mehanske lastnosti podajajo deformacije, ki nastanejo zaradi delovanja zunanjih sil na snov. V realnih polimernih sistemih se pojavljajo elastične lastnosti trdnih snovi in lastnosti viskoznih tekočin istočasno. Če opišemo elastičnost s Hookovim zakonom in viskoznost z Newtonovim zakonom, govorimo o linearni viskoelastičnosti, saj je napetost oziroma strižna napetost v obeh slučajih sorazmerna deformaciji oziroma hitrosti deformacije:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.10)$$

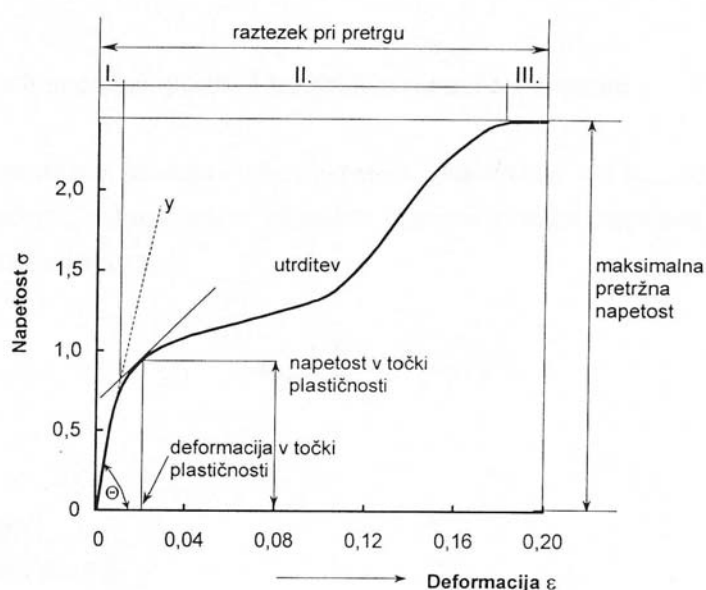
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

pri tem je: σ - natezna napetost, τ - strižna napetost, ε - raztezek, $\dot{\gamma}$ - strižna deformacija in η - koeficient viskoznosti, E – modul elastičnosti.

Najpomembnejši in najlažje izvedljiv je natezni preizkus, kjer material raztezamo s konstantno hitrostjo do pretrga. Pri avtomatskem beleženju preizkusa dobimo krivuljo odvisnosti podaljška Δl od naraščajoče sile F . Sila, ki deluje na vlakno, razvije v vlaknu ravnotežno protisilo oziroma napetost $\sigma = F/A$ $[(\text{N}/\text{m}^2)]$ in deformacijo $\varepsilon = \Delta l/l_0$.

Konstruiramo lahko krivuljo napetost-deformacija $\sigma = f(\varepsilon)$. Iz nje lahko poleg pretržnih lastnosti določimo tudi druge pomembne viskoelastične pokazatelje.

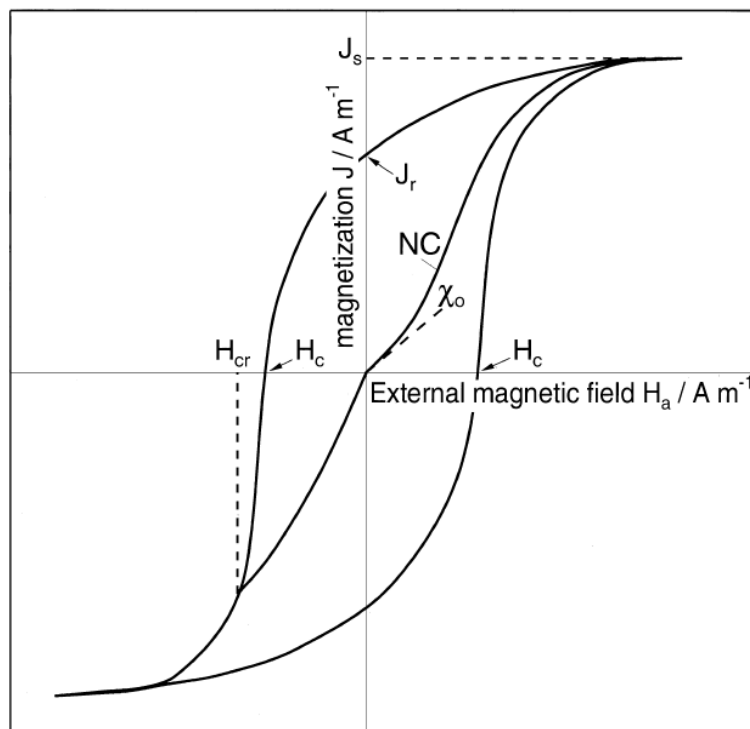
Oblika krivulje $\sigma = f(\varepsilon)$ je značilna za posamezno vrsto vlaken in je odvisna od molekulske in nadmolekulske strukture. Na potek krivulje vplivajo še vlažnost in temperatura okolja ter čas delovanja sile. σ/ε krivulje so pokazatelj določene strukturne ureditve, še bolj pa pokazatelj sprememb strukture po določenih obdelavah npr. suho-mokro. Potek krivulje $\sigma = f(\varepsilon)$ je opisan s tremi področji različnih naklonov I, II in III na sliki 2.21.



Slika 2.21: Krivulja odvisnosti napetosti od deformacije $\sigma = f(\varepsilon)$ za vlakna

DOLOČANJE MAGNETNIH LASTNOSTI

Za inducirane magnetizacije moramo vzorec izpostaviti zunanjemu magnetnemu polju (H_a). Magnetizacijo J , zabeležimo z magnetometrom. Iz izvirnega, nemagnetnega, stanja ($J=0$ pri $H_a = 0$) se J vzpenja linearno z naraščanjem H_a pri nizkih H_a , potem postane potek krivulje nelinearen, dokler ne doseže maksimuma pri velikih vrednostih H_a (slika 2.22). Maksimum predstavlja nasičeno magnetizacijo, stanje, v katerem so vsi magnetni momenti vzorca orientirani paralelno.



Slika 2.22: Shema magnetne histerezne zanke [22]

Naklon začetnega, linearnega dela krivulje (J/H_a) je definiran kot začetna magnetna susceptibilnost, χ . Če se v katerikoli točki magnetizacijske krivulje H_a zmanjša, J ne bo dosegla 0 pri $H_a=0$, tj. nastane histerezna zanka. Iz histerezne zanke je mogoče določiti remanentno magnetizacijo, J_r .

TERMIČNA ANALIZA

Termično analizo definiramo kot metodo, s katero se meri fizikalne spremembe snovi in (ali) reakcijskih produktov v odvisnosti od temperature, ko je snov izpostavljena določenemu temperaturnemu programu. Za karakterizacijo materialov sta pomembni predvsem termogravimetrična analiza (TGA) in diferenčna termična analiza (DTA). Pri TGA se kontinuirno meri spremembe mase vzorca v kontrolirani atmosferi v odvisnosti od temperature, ki ji je vzorec izpostavljen. Pri tem se temperatura običajno spreminja linearno s časom. Graf, ki prikazuje maso vzorca v odvisnosti od temperature, imenujemo termogram. DTA je tehnika termične analize, pri kateri se meri temperaturno razliko med vzorcem in referenco v odvisnosti od temperature, pri čemer je snov izpostavljena določenemu

temperaturnemu programu. Običajno se snov segreva tako, da temperatura v snovi narašča linearno s časom.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Predobdelava regeneriranih celuloznih vlaken

Viskozna vlakna smo obdelovali v vodnih raztopinah natrijevega hidroksida ter jih sušili pri različnih postopkih z namenom aktivacije njihove površine in nadmolekulske strukture za kasnejšo rast nano delcev.

Vlakna smo nabrekli v dveh koncentracijah natrijevega hidroksida: $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$. 3g vlaken smo v kovinski košarici potopili v 100 ml raztopine natrijevega hidroksida dane koncentracije ter jih pustili mirovati 5 minut. Po končanem nabrekanju smo vlakna spirali najprej z navadno vročo vodo, potem še z navadno mrzlo vodo ter jih oželi. Sledila je nevtralizacija vlaken v raztopini klorovodikove kisline (0,2M HCl) za 1 minuto, nakar smo jih ponovno spirali z navadno mrzlo vodo. Tako pripravljena vlakna smo potopili v večjo količino destilirane vode in jih v njej spirali do konstantne prevodnosti. Uporabljeno destilirano vodo smo menjavali s svežo tako dolgo, da smo dosegli prevodnost vodne kopeli manj kot $1 \mu\text{S/cm}$. V preglednici 3.1 so podani uporabljeni reagenti za predobdelavo vlaken.

Preglednica 3.1: Seznam uporabljenih reagentov za predobdelavo viskoznih vlaken

	naziv reagenta	kemijska formula	proizvajalec
<i>nabrekanje vlaken</i>	natrijev hidroksid v luskah	NaOH	Merck
<i>nevtralizacija vlaken</i>	klorovodikova kislina	HCl	Riedel-de Haën

Nabrekana vlakna, sprana do konstantne prevodnosti, smo posušili na tri različne načine:

- sušenje na zraku, pri sobni temperaturi
- zamrzovanje vlaken v zamrzovalniku ter liofilizacija
- zamrzovanje vlaken v tekočem dušiku ter liofilizacija.

Sušenje na zraku pri sobni temperaturi se je zaključilo največ v dveh dneh. Za drugi postopek sušenja smo vlakna zamrzovali v zamrzovalniku dva dni, ter jih nato posušili v liofilizatorju. Pri tretjem postopku so bila vlakna zamrznjena s postopkom hitrega zamrzovanja, kjer smo vlakna potopili v posodo s tekočim dušikom ter jih takoj vstavili v liofilizator. Pri obeh postopkih zamrzovanja in liofilizacije smo uporabili liofilizator Lyotrap Mini (LTE), sušenje oz. sublimacija ledu iz vzorcev pa se je zaključila največ v treh dneh. V preglednici 3.2 so podane oznake različno predobdelanih vzorcev viskoznih vlaken.

Preglednica 3.2: Poimenovanje predobdelanih viskoznih vlaken pri različnih pogojih

postopek sušenja	c [NaOH]	oznaka vzorca
referenčni vzorec	-	vis
sušenje na zraku	$w_{\text{NaOH}} = 5\%$	vis-5
	$w_{\text{NaOH}} = 18\%$	vis-18
lioofilizacija (zamrzovanje vlaken v zamrzovalniku)	$w_{\text{NaOH}} = 5\%$	vis-5 L
	$w_{\text{NaOH}} = 18\%$	vis-18 L
lioofilizacija (zamrzovanje vlaken v tekočem dušiku)	$w_{\text{NaOH}} = 5\%$	vis-5 L N
	$w_{\text{NaOH}} = 18\%$	vis-18 L N

Predobdelana vlakna smo analizirali in se na podlagi rezultatov odločili za najprimernejšo metodo aktivacije, z namenom kasnejše izdelave vlaken s plastmi magnetnih nano delcev.

3.2 Sinteza delcev magnetita (Fe_3O_4)

Delce magnetita (Fe_3O_4) smo sintetizirali s postopkom so-obarjanja železovih dva- in tri-valentnih ionov. IUPAC poimenovanje za magnetit je *železov (II, III) oksid*, kemijsko formulo Fe_3O_4 pa lahko zapišemo tudi kot $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, (vustit in hematit) kar narekuje potrebno molarno razmerje $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ za obarjanje delcev. Glede na rezultate dosedanjih raziskav na področju sinteze magnetita, kjer so v postopkih sinteze uporabili različna razmerja koncentracij prekursorja (železovih soli) ter različne koncentracije raztopin katalizatorja, smo

raziskali vpliv razmerja koncentracij železovih soli na dobljeni produkt, tj. delce magnetita. Prav tako pa smo raziskali sam postopek sinteze delcev, tj. vrstni red in način dodajanja različnih reagentov in se na podlagi ugotovljenih lastnosti delcev odločili za najprimernejši postopek in recepturo, z namenom kasnejše aplikacije na sisteme z vlakni.

Kot vir železovih ionov smo uporabili vodne raztopine železovih soli; $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ in FeCl_3 , sam proces so-obarjanja trdnih delcev magnetita iz raztopine kovinskih soli pa smo katalizirali z vodno raztopino amonijevega hidroksida. Za stabilizacijo disperzij delcev magnetita oz. magnetne tekočine (*ferofluid*) smo uporabili vodno raztopino perklorne kisline.

Preglednica 3.3: Seznam uporabljenih reagentov za sintezo in po-obdelavo delcev magnetita

	naziv reagenta	kemijska formula	proizvajalec
<i>sinteza delcev</i>	železov II klorid tetrahidrat	$\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka
	železov III klorid, brezvodni	FeCl_3	Fluka, Sigma-Aldrich
	amonijev hidroksid	NH_4OH	Fluka
<i>stabilizacija delcev</i>	perklorna kislina	HClO_4	Riedel de Haen

Recepture

Delce magnetita smo so-obarjali pri treh različnih razmerjih koncentracij železovih soli ter z različnimi zaporedji in načinom dodajanja reagentov. Volumni raztopin so v vseh primerih znašali 100 ml vodne raztopine amonijevega hidroksida, 25 ml vodne raztopine $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ter 25 ml vodne raztopine FeCl_3 . Koncentracija vodne raztopine amonijevega hidroksida je bila vedno 0,8 M. Raztopine reagentov smo pripravljali sproti in jih takoj uporabili. Vsi sintezni postopki so potekali pri sobni temperaturi in v zračni atmosferi. V preglednici 3.4 so predstavljeni pogoji sinteze.

Preglednica 3.4: Pogoji sinteze delcev magnetita

molarna razmerja koncentracij železovih soli		
r	M [Fe ²⁺]	M [Fe ³⁺]
0,5	0,1	0,2
0,75	0,1	0,133
1	0,1	0,1
vrstni red in način dodajanja reagentov		
postopek A	mešanica raztopin prekurzorja in raztopine katalizatorja	
postopek B	kontrolirano doziranje mešanice raztopin prekurzorja v raztopino katalizatorja	
postopek C	kontrolirano doziranje raztopine katalizatorja v mešanico raztopin prekurzorja	

M [Fe²⁺] – molarna koncentracija FeCl₂ x 4H₂O [mol/l]

M [Fe³⁺] – molarna koncentracija FeCl₃ [mol/l]

r – razmerje med molarnima koncentracijama FeCl₂ x 4H₂O in FeCl₃

Variirali smo tri molarna razmerja in tri načine dodajanja reagentov – sintetizirali smo 9 vzorcev magnetita, ki smo jih poimenovali po naslednjem ključu; črka v imenu označuje postopek sinteze oz. način dodajanja reagentov, številka pa razmerje med koncentracijama železovih soli. Oznaka A0,5 torej pomeni, da je bil vzorec sintetiziran s takojšnjim mešanjem raztopine amonijevega hidroksida z mešanico železovih soli, v kateri je znašala koncentracija železovih II ionov 0,1 mol/l, koncentracija železovih III ionov pa 0,2 mol/l.

Postopek so-obarjanja delcev in priprava magnetnih tekočin

Kontrolirano doziranje raztopin reagentov pri serijah B in C smo izvedli s titratorjem DL28 Titrator (METTLER TOLEDO) in sicer s stopnjo dodajanja 1 ml / 5 s. Istočasno smo s pH elektrodo (METTLER TOLEDO) beležili spremembo pH vrednosti v sistemu prekurzor/katalizator in tako spremljali potek reakcije so-obarjanja. Reakcijski sistem se je med dodajanjem mešal z veliko hitrostjo, s čimer smo zagotovili enakomerno porazdelitev reagentov in se izognili področjem lokalizirane koncentracije določene komponente v reakcijski zmesi.

Po končanem dodajanju mešanice raztopin soli ali raztopine alkalije smo starali reakcijski sistem s konstantnim mešanjem še 1 uro; v tem času se je mešanice železovih ionov popolnoma oborila. Po končani sintezi smo odstavili čašo z oblikovanimi delci magnetita in jih s pomočjo magneta posedli na dno posode; odstranili smo uporabljeno raztopino NH_4OH ter usedlino delcev sprali z destilirano vodo, ponovno premešali in posedli. Postopek spiranja in odstranjevanja delcev magnetita z destilirano vodo smo ponovili trikrat; po končanem spiranju smo usedlino prelili s 100 ml 2M vodne raztopine perklorne kisline in jo mešali eno uro. [89] Po končanem mešanju smo disperzijo delcev prelili v plastične centrifugirke in jih v centrifugi (Centric 322A, Tehtnica) obdelovali 30 min pri 2500 obratih. Odlili smo odvečno raztopino kisline in sediment magnetita v centrifugirkah prelili z destilirano vodo, ter jih obdelovali v ultrazvočni kopeli (TRANSSONIC 820/H, Elma) še nadaljnje pol ure. Delci so se popolnoma re-dispergirali in nastala magnetna tekočina magnetita v vodi je izkazovala stabilnost brez posedanja.

Za potrebe rentgenske praškovne difrakcije in določanja magnetnih lastnosti smo delce po končani sintezi in trikratnem spiranju z destilirano vodo posušili v ventilacijskem sušilniku (Kambič) pri temperaturi 35°C . Pri tako nizki temperaturi ne pričakujemo faznih sprememb ali transformacij magnetita kot posledice temperaturne obdelave. [114] Posušene delce smo v terilnici zdrobili v fin prah.

3.3 Izdelava viskoznih vlaken s plastmi magnetnih nano delcev

Izbira vlaken za opláčanje z magnetnimi nano delci

Za izdelavo viskoznih vlaken, opláčenih z magnetnimi nano delci, smo izbrali vzorec *vis-5 L*; vlakna, obdelana v raztopini natrijevega hidroksida $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, zamrznjena v zamrzovalniku ter liofilizirana. Liofilizirana vlakna, obdelana v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$), sicer izkazujejo višjo poroznost, ki bi zagotavljala večje navzemanje reakcijske mešanice pri *in situ* sintezi delcev, vendar so zaradi njihovih slabših mehanskih lastnosti manj primerna. Liofilizirana vlakna, obdelana pri nižji koncentraciji, predstavljajo kompromis med povečanjem deleža por po obdelavi (v primerjavi z neobdelanimi vzorci) ter relativno dobrimi

mehanskimi lastnostmi. Te so še posebej pomembne v primeru *in situ* sinteze magnetnih delcev zaradi nizkega pH reakcijskega sistema, poleg tega pa so njihove pretržne trdnosti v mokrem primerljive s surovimi vlakni. Sinteze delcev in postopke adsorpcije predhodno oblikovanih delcev smo vzporedno izvedli tudi na neobdelanih vlaknih in vlaknih, nabreklih v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in posušenih na zraku z namenom primerjave in določanja vpliva strukture vlaken in njihove površinske morfologije na nastanek plasti delcev.

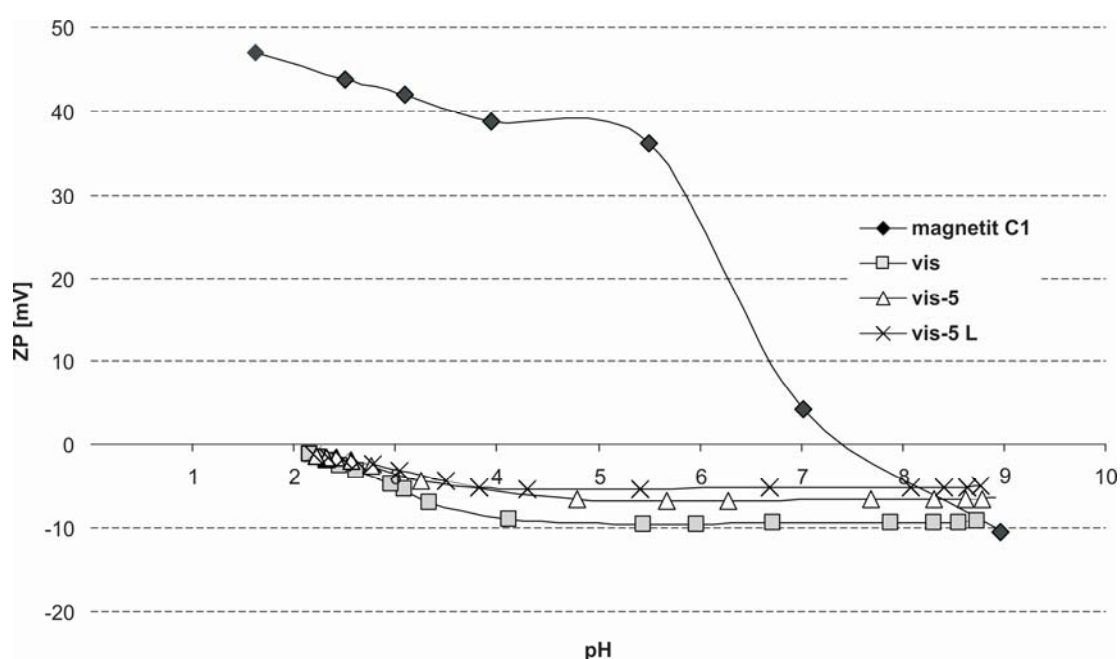
Postopki oplaščenja viskoznih vlaken z magnetnimi nano delci

Postopki oplaščenja viskoznih vlaken sledijo do določene mere sinteznim postopkom oblikovanja magnetitnih delcev. Magnetna faza je bila v vseh primerih sintetizirana z razmerjem med molarnima koncentracijama $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1$. Rezultati analiz delcev magnetita so pokazali, da to molarno razmerje pri uporabljenih pogojih zagotavlja delce z najvišjo stopnjo magnetizacije.

Izvedli smo tri postopke *in situ* sinteze ter postopek odlaganja (adsorpcije) predhodno formiranih delcev:

- A1* 1 g vlaken smo prelili s 100 ml vodne raztopine amoniaka (0,8 M) ter jih pokrite stresali na stresalniku, da smo zagotovili enakomerno porazdelitev vlaken v volumnu katalizatorja. V mešanico vlakna/amoniak smo po 10 min v enem dodatku dodali mešanico raztopin prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$) ter nastali reakcijski sistem močno stresali še eno uro.
- C1* 1 g vlaken smo prelili z mešanico raztopin železovih soli ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$), jih hitro prenesli v nučo ter odsesali. Vlakna smo stresali ter nemudoma prelili z vodno raztopino amoniaka (0,8 M). Močno smo stresali še nadaljnjo uro.
- D1* mešanici železovih soli ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$) smo previdno zvišali pH vrednost na $\sim 3,5$ ob intenzivnem mešanju; dodali smo 1 g vlaken, prenesli čašo na stresalnik ter jo zaprto močno stresali nadaljnjih 5 min. Preostanek amoniaka smo v reakcijsko zmes dozirali (1 ml / 2 s) med konstantnim intenzivnim stresanjem. Po končanem dodajanju smo čašo stresali še eno uro.

ADS pri postopku adsorpcije predhodno pripravljenih delcev smo uporabili magnetno tekočino C1, ki je bila poleg njenih koloidnih lastnosti prav tako izbrana zaradi izkazovanja visoke magnetizacije delcev C1 (v primerjavi z ostalimi sintetiziranimi vzorci). Disperziji magnetitnih delcev smo povišali pH vrednost na ~4,5-5, dodali 1 g vlaken ter v zaprti posodi na stresalniku stresali 12 ur. pH vrednost magnetne tekočine je bila izbrana na podlagi krivulje $\zeta=f(\text{pH})$ (slika 3.1). Pri tej pH vrednosti delci magnetita še izkazujejo koloidno stabilnost, so pozitivno nabiti, medtem ko so vlakna nabita negativno.



Slika 3.1: Krivulje $\zeta=f(\text{pH})$ za magnetno tekočino C1 ter vzorce vlaken *vis*, *vis-5* in *vis-5 L*

Uporabljene so bile iste količine in kemijski reagenti kot v primeru sintez magnetitnih delcev (Preglednica 3.4). Po vseh postopkih oplaščanja je sledilo močno spiranje vlaken skozi sito z večjimi količinami vode; spirali smo tako dolgo, dokler ni od vlaken odtekala čista voda, s čimer smo odstranili s površine vlaken nevezane delce. Vlakna smo posušili na zraku pri sobni temperaturi. V preglednici 3.5 so podane oznake vzorcev viskoznih vlaken, oplaščenih z magnetnimi delci po različnih postopkih.

Preglednica 3.5: Poimenovanje oplaščenih magnetnih vlaken

postopek oplaščenja	uporabljena vlakna	oznaka oplaščenih vlaken
<i>AI</i>	vis	<i>vis AI</i>
	vis-5	<i>vis-5 AI</i>
	vis-5 L	<i>vis-5 L AI</i>
<i>CI</i>	vis	<i>vis CI</i>
	vis-5	<i>vis-5 CI</i>
	vis-5 L	<i>vis-5 L CI</i>
<i>DI</i>	vis	<i>vis DI</i>
	vis-5	<i>vis-5 DI</i>
	vis-5 L	<i>vis-5 L DI</i>
<i>ADS</i>	vis	<i>vis ADS</i>
	vis-5	<i>vis-5 ADS</i>
	vis-5 L	<i>vis-5 L ADS</i>

3.4 Izdelava viskoznih vlaken s plastmi delcev silicijevega dioksida

Izbira vlaken za oplaščenje z delci silicijevega dioksida

Glede na to, da pogoji bazno kataliziranega sol-gel postopka omogočajo impregnacijo vlakna z reakcijsko mešanico, smo raziskali predvsem možnost oblikovanja delcev silicijevega oksida v notranjosti viskoznih vlaken. Za ta namen smo se odločili za izbiro vlaken, ki smo jih nabrekli v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) ter liofilizirali po počasnem zamrzovanju. Za oblikovanje nanosov silike smo uporabili tudi surova vlakna za primerjavo nastalih plasti delcev.

Postopek oplaščenja viskoznih vlaken z delci silicijevega dioksida

Za sintezo delcev silicijevega dioksida na vlaknih smo uporabili Stöberjev postopek. [Stöber et al, 1968] Vlakna smo impregnirali z mešanico tetraetil ortosilikata (TEOS), etanola in vode (Milli-Q). Impregnirana vlakna smo v zaprti posodi pustili 10 min, da smo zagotovili navzemanje reakcijske mešanice, preden smo jih izpostavili hlapom 25 % raztopine amoniaka

($w_{\text{NH}_4\text{OH}} = 25\%$) za eno uro. Po končani reakciji smo vlakna filtrirali in sprali z destilirano vodo ter posušili na zraku.

Uporabili smo dve koncentraciji TEOS-a; $w_{\text{TEOS}} = 0,3\%$ (A) in $w_{\text{TEOS}} = 0,2\%$ (B). Znotraj teh koncentracij so bila vsa vlakna obdelana z dvema volumnoma sol-gel mešanice (TEOS, etanol, voda) in sicer; 10 ml / 1 g vlaken ter 5 ml / 1 g vlaken. V preglednici 3.6 so podane oznake vzorcev viskoznih vlaken, oplaščenih z delci silicijevega dioksida po različnih postopkih.

Preglednica 3.6: Poimenovanje oplaščenih vlaken z delci silicijevega dioksida

uporabljena koncentracija TEOS-a in volumen reakcijske mešanice	uporabljena vlakna	oznaka oplaščenih vlaken
<i>A10</i>	vis	<i>vis A10</i>
	vis-18 L	<i>vis-18 L A10</i>
<i>A5</i>	vis	<i>vis A5</i>
	vis-18 L	<i>vis-18 L A5</i>
<i>B10</i>	vis	<i>vis B10</i>
	vis-18 L	<i>vis-18 L B10</i>
<i>B5</i>	vis	<i>vis B5</i>
	vis-18 L	<i>vis-18 L B5</i>

A $w_{\text{TEOS}} = 0,3\%$

B $w_{\text{TEOS}} = 0,2\%$

5 5 ml sol-gel mešanice / 1 g vlaken

10 10 ml sol-gel mešanice / 1 g vlaken

3.5 Izvedba širokokotne rentgenske analize

Širokokotno rentgensko analizo vlaken in delcev magnetita smo izvedli na rentgenskem praškovnem difraktometru Siemens D5000 v območju uklonskih kotov od 5° do 75° s korakom 0.04° v časovnih intervalih po 5 s. Uporabili smo Cu-K α sevanje ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Tako vlakna kot magnetne delce smo preiskovali v obliki tablet, ki smo jih stisnili s pomočjo laboratorijske stiskalnice. Enake mase vzorcev smo uporabili za vse preskušance (18 mg za vzorce vlaken ter 10 mg za vzorce magnetita).

3.6 Izvedba malokotne rentgenske analize

Malokotne rentgenske sipalne krivulje smo posneli s pomočjo Kratky-jeve kamere s pozicijsko občutljivim detektorjem in generatorjem Kristalloflex 710H (Siemens) pri pospeševalni napetosti 40 kV. Porni sistem smo določili na podlagi Porodove teorije, kjer predvidevamo dvo-fazni sistem celuloza/pore. V režo nosilca smo vstavili narezana vlakna (1 mm) ter jih zaščitili s folijo in vstavili v Kratky kamero. Orientacija vlaken v nosilcu je bila izotropna, njihova masa pa približno 0,1 g.

3.7 Določanje elektrokinetičnih lastnosti

Določanje zeta potenciala vlaken

Za določanje zeta potenciala vlaken smo uporabili oscilacijski EKA aparat, kjer je potencial zaradi pretoka posledica oscilacijskega pretoka raztopine elektrolita skozi vzorec oz. ob njegovi površini. Za vlaknate vzorce smo uporabili cilindričen nosilec s perforiranim dnem in zgornjim delom, ki ju lahko poljubno približujemo in s tem določimo stisnjenost vlaknatega vzorca. Približno 0,5 g vlaken smo nabrekli 1 uro v raztopini elektrolita (1 mM KCl), ter jih z nosilcem vstavili v valjasti rezervoar za elektrolit, ki je nameščen v ohišju aparata. Ena od Ag/AgCl elektrod za merjenje potenciala se nahaja v odstranljivem rezervoarju, druga pa je pozicionirana v samem aparatu. Multisens elektroda, ki sočasno meri pH vrednost, prevodnost in temperaturo raztopine elektrolita je nameščena v rezervoarju za elektrolit. Raztopino

elektrolita smo oscilirali s frekvenco 0,4 Hz in amplitudo 120. Začetno pH vrednost raztopine elektrolita smo nastavili 0,1 M NaOH na približno 9, ter jo med meritvijo po korakih nižali z 0,1 M HCl.

Določanje zeta potenciala delcev

Za določanje zeta potenciala delcev magnetita smo uporabili Brookhaven Zeta Plus aparat. Elektroforetične mobilnosti vzorcev smo izmerili s pomočjo Zeta PALS metode (Phase Analysis Light Scattering). Kot sipanja je znašal 15°. Zeta potencial smo izračunali iz elektroforetičnih mobilnosti preko Smoluchowsky enačbe. [47] Vzorce magnetnih tekočin smo pred določanjem elektroforetičnih mobilnosti obdelovali v ultrazvoku. Za potrebe analizne metode smo preiskovani vzorec 10x razredčili.

3.8 Določanje velikosti delcev magnetnih tekočin

Velikosti delcev magnetita v vodnih disperzijah smo določili z dinamičnim sipanjem svetlobe (DLS; Dynamic Light Scattering) z aparatom Brookhaven Zeta Plus, ki združuje merjenje elektroforetičnih mobilnosti in velikosti delcev. Uporabljen je bil laser z valovno dolžino 532 nm. Za meritve velikosti delcev v vodnih disperzijah smo uporabili enako pripravljene vzorce, kot v primeru določanja elektroforetičnih mobilnosti.

3.9 Določanje mehanskih lastnosti vlaken

Mehanske lastnosti vlaken smo določili na kombinaciji aparatov Vibroskop 400/Vibrodyin 400 (Lenzing). Na Vibroskop 400 aparatu smo določili finost vlaken (predobtežba 100 mg), na Vibrodyn 400 pa pretržne lastnosti. Razdalja med prižemami je znašala 2 cm, hitrost raztezanja 20 mm/min. Opravili smo 25 meritev (pretrgov) za posamezen vzorec. Za določanje pretržnih lastnosti v mokrem so se vlakna po vstavitvi v prižeme potopila v vodo: po desetih sekundah so se pričela raztezati.

3.10 Določanje magnetnih lastnosti

Magnetne histereze vzorcev magnetita in oplaščenih vlaken z delci magnetita smo določili na magnetometru VSM LakeShore 7307 VSM. V plastični nosilec smo vstavili približno 0,1 g delcev magnetita ter ga zatesnili. Vlakna smo narezali na manjše kose (5 mm) in jih prav tako zatesnili v plastičnem nosilcu. Histereze smo registrirali pri sobni temperaturi v polju od 10 kOe do -10 kOe ter nazaj do 10 kOe.

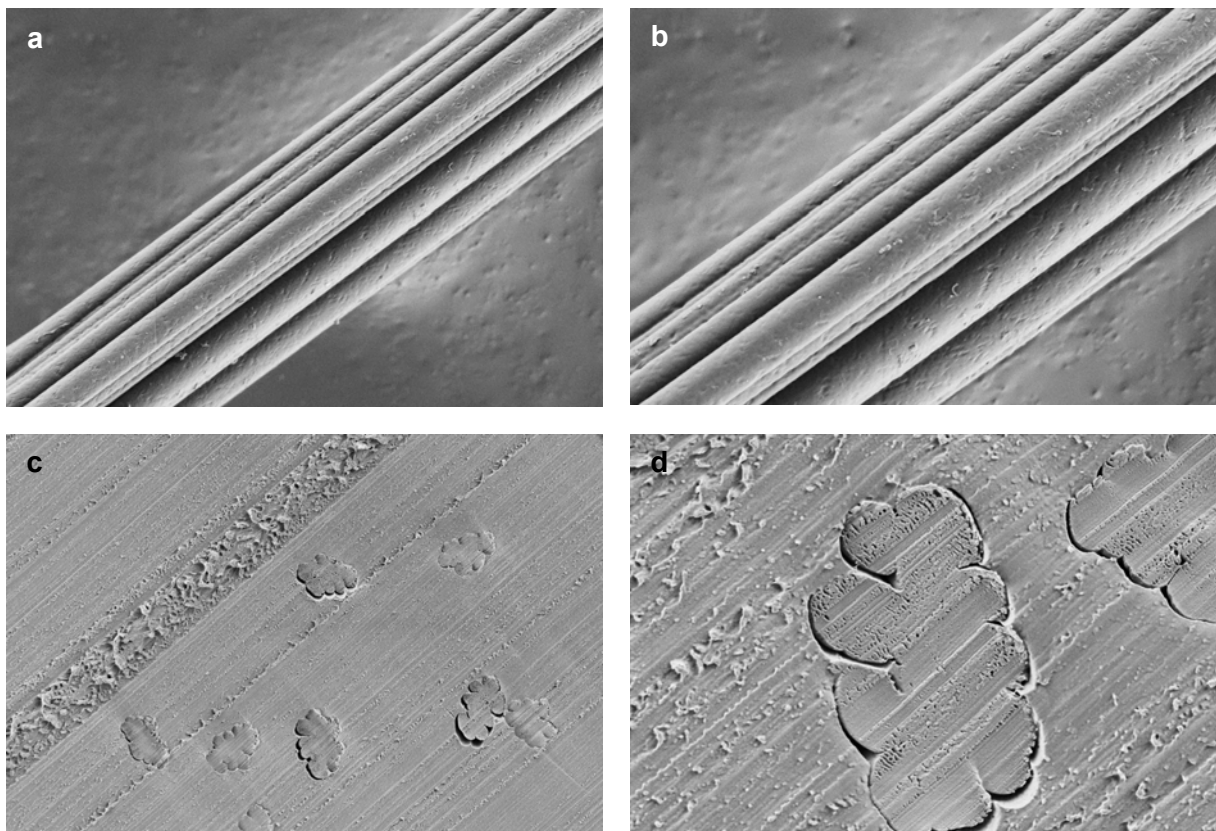
3.11 Določanje termičnih lastnosti

Z izvedbo termogravimetrične analize smo opazovali termično razgradnjo in obenem izgubo mase viskoznih vlaken, oplaščenih s silicijevim dioksidom. Analizo smo izvedli v prisotnosti zraka (normalna atmosfera). Uporabili smo termoanalitični aparat STA 429 CD (Netzsch). Vzorce neobdelanih in oplaščenih vlaken (masa vzorca ~15 mg) smo segrevali do 600°C s stopnjo segrevanja 10 K/min. Določili smo izgubo mase vzorcev v odvisnosti od temperature ter eksotermne vrhove v razgradnji vlaken.

4 REZULTATI Z DISKUSIJO

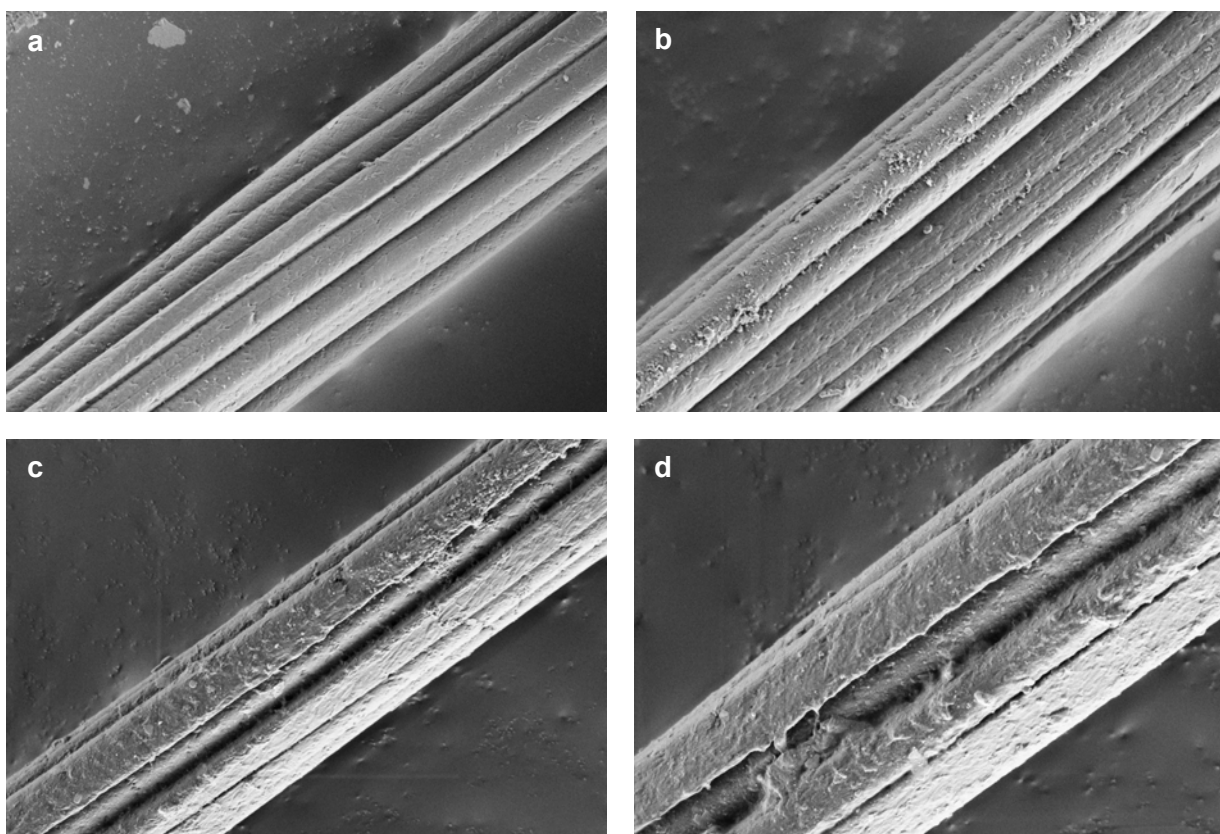
4.1 Površinska morfologija neobdelanih in predobdelanih viskoznih vlaken

Površinska morfologija vlaken v veliki meri vpliva na njihove interakcije v procesih izdelave kompozitnih materialov; kot površina za adsorpcijo delcev in raztopin polimerov ali pa v vlogi dodatne komponente v polimernih matrikah. Z uporabo elektronske vrstične mikroskopije smo opazovali površino neobdelanih in predobdelanih vlaken ter tako določili vpliv koncentracije natrijevega hidroksida in postopka sušenja na stopnjo spremembe površine preiskovanih vlaken. Na sliki 4.1 so prikazani SEM posnetki vzdolžnega videza neobdelanih viskoznih vlaken in njihovi prečni prerezi (vzorec *vis*).

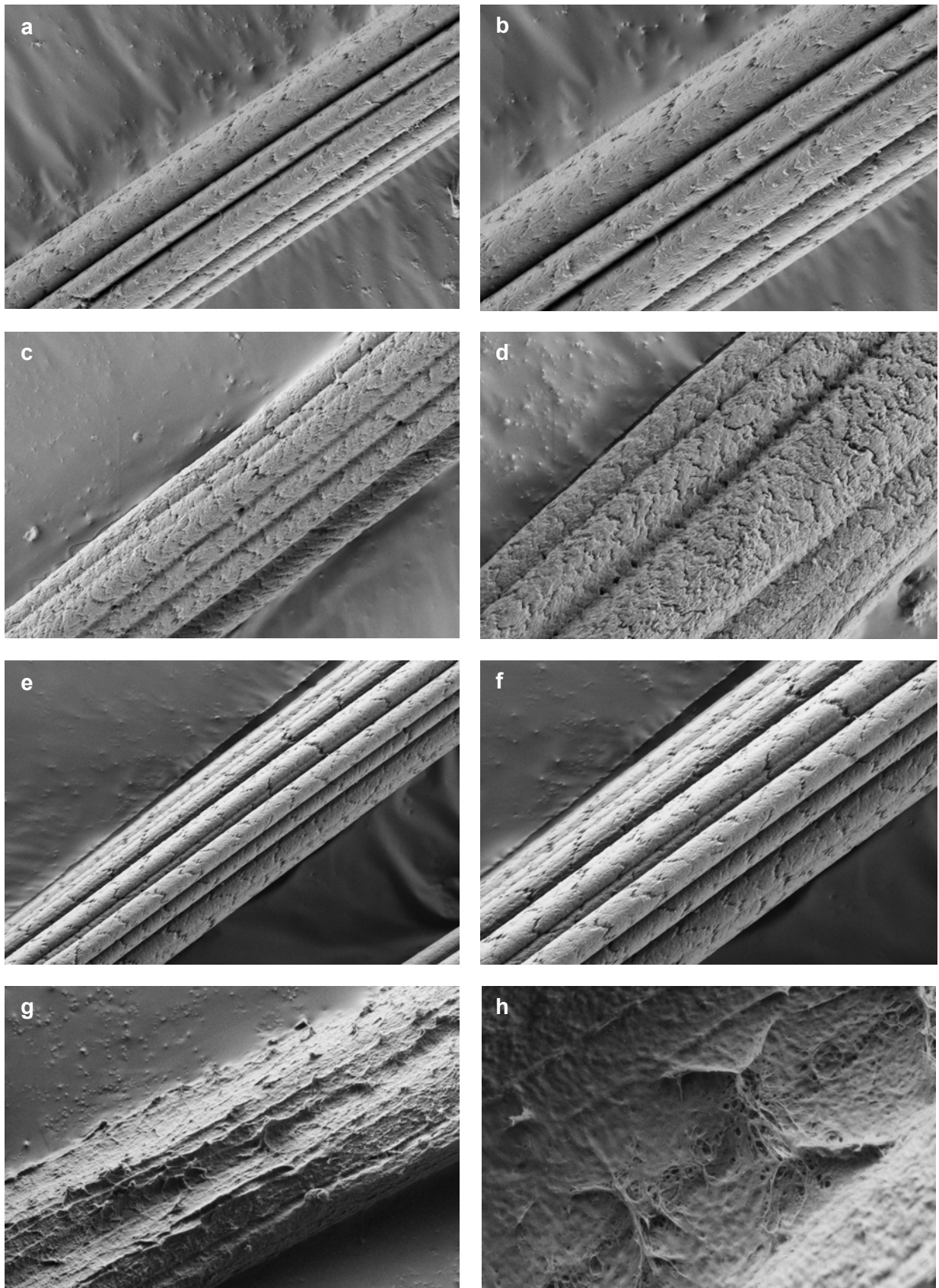


Slika 4.1: SEM posnetki vzorcev neobdelanih viskoznih vlaken (*vis*) (a) vzdolžni videz vzorca *vis* (povečava=10K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis* (povečava =15K X); (c) prečni videz vzorca *vis* (povečava =3K X); (d) prečni videz vzorca *vis* (povečava =10K X)

Neobdelana regularna viskozna vlakna imajo gladko površino, brez površinskih posebnosti; značilno za vzdolžni videz viskoznih vlaken so brazde, ki tečejo v smeri vlakna, v prečnem prerezu pa dajejo nazobčan oz. "krpast" prerez. Opisana vzdolžni videz in prečni prerez sta posledica procesa mokrega oblikovanja viskoznih vlaken iz raztopine celuloznega ksantogenata. Na sledečih slikah so predstavljeni vzdolžni videzi predobdelanih viskoznih vlaken po različnih postopkih in sicer; na slike 4.2 so predstavljeni vzdolžni videzi vzorcev *vis-5* (obdelani v raztopini natrijevega hidroksida $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, ter posušeni na zraku) in *vis-18* (obdelani v raztopini natrijevega hidroksida $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, ter posušeni na zraku), na sliki 4.3 pa vzdolžni videzi vzorcev *vis-5 L*, *vis-18 L* (viskozna vlakna, obdelana v raztopinah NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, počasi zamrznjena in liofilizirana) ter *vis-5 L N* in *vis-18 L N* (viskozna vlakna, obdelana v raztopinah NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, hitro zamrznjena in liofilizirana).



Slika 4.2: SEM posnetki vzorcev predobdelanih viskoznih vlaken, sušenih na zraku (a) vzdolžni videz vzorca *vis-5* (povečava=10K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis-5* (povečava=15K X); (c) vzdolžni videz vzorca *vis-18* (povečava =10K X); (d) vzdolžni videz vzorca *vis-18* (povečava =15K X)



Slika 4.3: SEM posnetki vzdolžnih videzov vzorcev predobdelanih viskoznih vlaken, sušenih z liofilizacijo (a) *vis-5 L* (povečava=10K X); (b) *vis-5 L* (povečava =15K X); (c) *vis-18 L* (povečava =10K X); (d) *vis-18 L* (povečava =15K X); (e) *vis-5 L N* (povečava =10K X); (f) *vis-5 L N* (povečava =15K X); (g) *vis-18 L N* (povečava =15K X); (h) *vis-18 L N* (povečava =35K X)

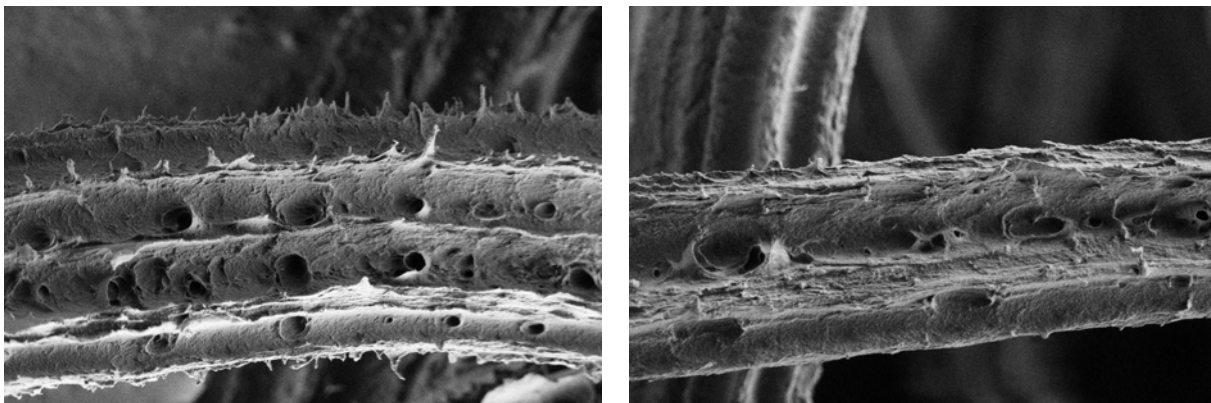
Iz SEM posnetkov površin neobdelanih in predobdelanih vlaken so jasno razvidne spremembe, ki jih z alkalnimi obdelavami povzročimo na površini viskoznih vlaken. Videz vlaken in stopnja spremembe je odvisna od uporabljene koncentracije NaOH, kot tudi od postopka sušenja. Raztopina NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ povzroči manjše spremembe na površini v primerjavi z obdelavami v alkalnih kopelih višjih koncentracij. Vlakna, obdelana pri nižji koncentraciji NaOH in sušena na zraku ne izkazujejo sprememb v primerjavi s površino neobdelanih vlaken (slika 4.2 (a) in (b)), medtem ko so v primeru liofiliziranih vzorcev pri isti koncentraciji te jasno vidne (*vis-5 L* in *vis-5 L N*). Tako v primeru počasnega kot hitrega zamrzovanja postane površina vlaken bolj hrapava, z enakomerno posejanimi razpokami, ki so v primeru vzorcev, zamrznjenih v tekočem dušiku, globlje (slika 4.3 (a), (b), (e) in (f)).

Predobdelava vlaken z uporabo raztopine natrijevega hidroksida $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ močno spremeni površinsko morfologijo. Vlakna, obdelana pri višji koncentraciji in sušena na zraku, imajo podolžne brazde delno združene in na nekaterih področjih prekrivane (slika 4.2 (c) in (d)). Po sublimaciji ledu iz vzorcev, ki so bili počasi zamrznjeni (*vis-18 L*), postane njihova površina hrapava, podobno kot pri 5 ut.% NaOH-liofiliziranih vzorcih, le da je v primeru višje koncentracije ta sprememba intenzivnejša. Razpoke so gosto razporejene po celotni površini. Opaziti je mogoče tudi manjšo nagubanost vlakna in manj jasne meje med posameznimi brazdami (slika 4.3 (c) in (d)). Skoraj popolno spremembo površinske morfologije pa dosežemo s kombinacijo raztopine natrijevega hidroksida $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ in hitrega zamrzovanja; vlakna skoraj ne izkazujejo več brazd, te so le nakazane, sama površina pa ima zelo hrapavo, najedkan videz (slika 4.3 (g) in (h)).

Razlog za te razlike v videzu površinske morfologije po alkalnih obdelavah je neodpornost viskoznih vlaken na delovanje alkalnih sredstev višjih koncentracij. Industrijski postopek luženja, tj. alkalne obdelave za regenerirana celulozna vlakna, s katerim odstranimo z njihove površine hidrofobne nečistoče, se izvaja v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 4\%$. [95] V našem primeru uporabljene koncentracije, predvsem $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, močno presegajo običajne, poleg tega pa je tudi čas obdelave (5 minut) daljši v primerjavi z 1 minuto v konvencionalnem postopku. Sklepamo torej, da je nastanek spremenjene površinske morfologije po obdelavi z raztopinami natrijevega hidroksida posledica delnega raztapljanja

nabreklih vlaken, predvsem pri višjih koncentracijah. To je v prvi vrsti razvidno iz videza vzorca *vis-18* ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$; sušenje na zraku) (slika 4.2 (c) in (d)). Predvidevamo, da je raztopina NaOH višje koncentracije vlakno na površini počasi raztapljala. Po izpiranju z vodo pa se je celuloza iz raztopine ponovno vezala na površino vlaken in pri tem oblikovala nove površinske posebnosti. To domnevo lahko potrdimo tudi z opazovanjem vlaken med nabrekanjem v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$; viskoza izgubi, vsaj na makro nivoju, svojo vlaknato obliko in se spremeni v prozorno, gelu podobno obliko. Po izpiranju z vodo in odstranitvi NaOH se ponovno regenerirajo v vlaknato obliko. Takšnega obnašanje viskoznih vlaken nismo opazili v raztopini natrijevega hidroksida nižje koncentracije ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$), kjer so vlakna, ki smo jih opazovali s prostim očesom, ohranila svojo obliko. Tako obdelana in na zraku posušena vlakna na SEM posnetkih (slika 4.2 (a) in (b)) kažejo površino skoraj popolnoma enako neobdelanim vlaknom. Zamrzovanje mokrih nabreklih vlaken ohrani najedkano površino, ki jo povzroči alkalna obdelava. Po zamenjavi raztopine NaOH z vodo in zamrzovanjem, le-ta v obliki kristalov ledu zavzema področja, ki jih je alkalna kopel odprla ali celo odtopila na površini, saj led deluje kot strukturna opora za te nastale površinske posebnosti in jih ohrani po sublimaciji (za razliko od vode pri postopku sušenja na zraku). Bolj izrazite spremembe na površini po liofilizaciji hitro zamrznjenih vzorcev (še posebej v primeru $w_{\text{NaOH}} = 18\%$), si lahko razložimo s hitrostjo nastanka kristalov ledu. Tekoči dušik s hipnim zamrzovanjem lahko ohrani najbolj intenzivne spremembe površinske morfologije, medtem ko lahko pride pri počasnem zamrzovanju do delne vzpostavitve prvotnega stanja (oz. približka le-tega).

Koncentracija sredstva za nabrekanje je torej zelo pomemben dejavnik, ki vpliva na stopnjo spremembe površinske morfologije. Maksimalna koncentracija natrijevega hidroksida za nabrekanje viskoznih vlaken se sicer nahaja med $w_{\text{NaOH}} = 9\%$ in $w_{\text{NaOH}} = 10\%$. Za primerjavo površinskih efektov, ki jih lahko dosežemo z obdelavo v raztopini takšne koncentracije s tistimi, ki jih dosežemo v raztopinah koncentracij pod ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) in nad ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) to maksimalno koncentracijo, smo izvedli postopek nabrekanja tudi v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 9\%$ ter tako obdelana vlakna liofilizirali po hitrem zamrzovanju. Na sliki 4.4 so predstavljeni vzdolžni videzi tako obdelanih vlaken.



Slika 4.4: SEM posnetki vzdolžnega videza liofiliziranih viskoznih vlaken, nabreklih v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 9\%$

Nastale poškodbe na vlaknih so zelo izrazite; brazde so skoraj izginile, površina je močno najedkana, prisotne so luknje. Viskozna vlakna, obdelana na takšen način, izkazujejo zelo nizke pretržne trdnosti, zaradi katerih so v praktičnih aplikacijah neuporabna.

4.2 Strukturne lastnosti neobdelanih in predobdelanih viskoznih vlaken

Obdelave regeneriranih celuloznih vlaken z vodnimi raztopinami natrijevega hidroksida različno vplivajo na končno strukturo obdelanih vlaken. V katerih delih vlaken oz. na katerem strukturnem nivoju bodo nastale spremembe, je odvisno od koncentracije sredstva za nabrekanje in pogojev obdelave. V našem primeru smo uporabili dve koncentraciji natrijevega hidroksida in sicer $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$. V primeru nižje koncentracije lahko pričakujemo delovanje v lažje dostopnih področjih vlaken (amorfna področja) in v medfibrilarnih prostorih ter razširjanje le-teh, medtem ko je $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ dovolj visoka koncentracija za delovanje v kristalinih delih vlakna.

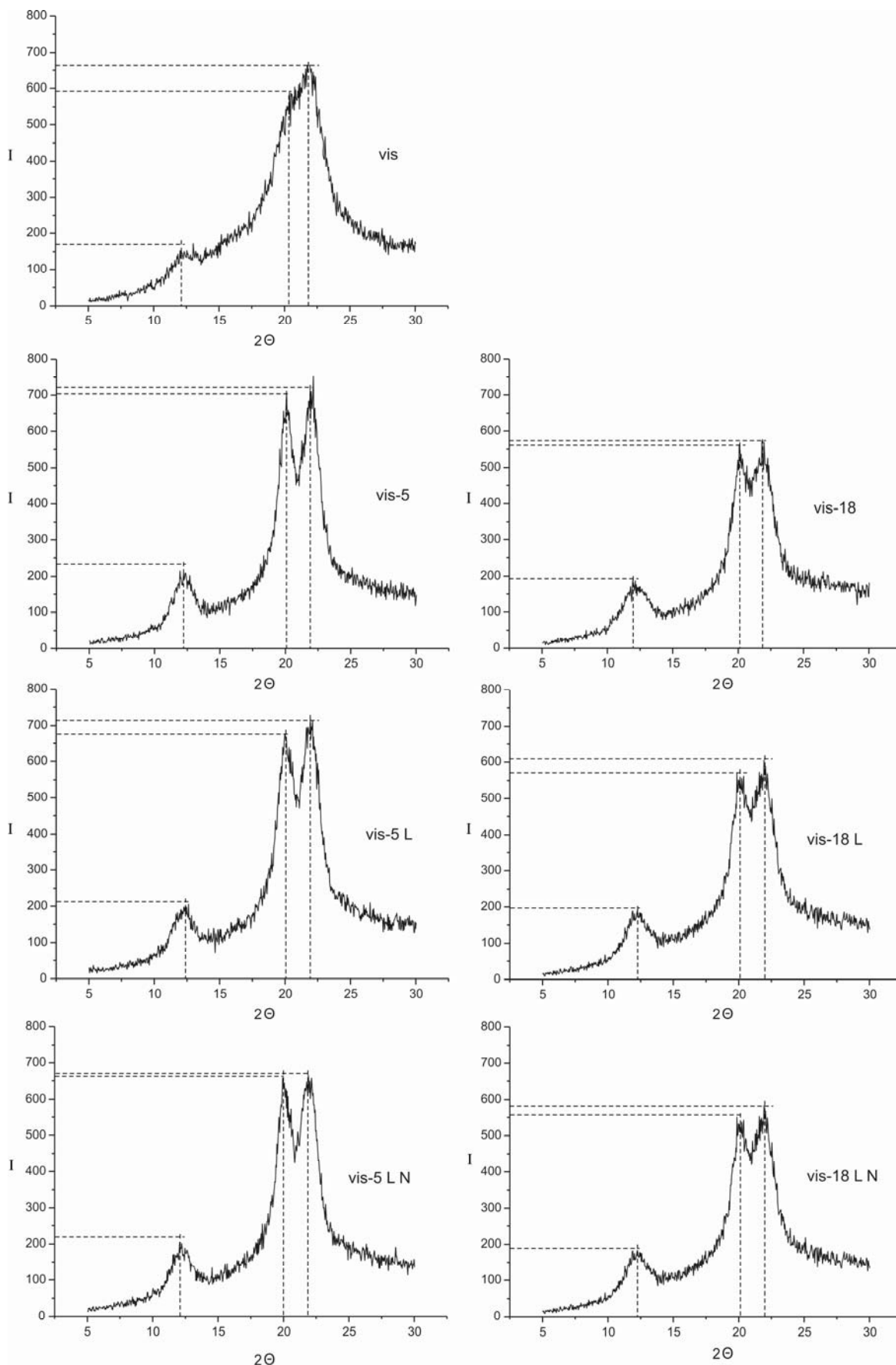
Vpliv alkalnih obdelav in sušenja na porni sistem vlaken smo določili z uporabo malo kotnega rentgenskega sipanja, s širokokotnim rentgenskim sipanjem pa smo opazovali spremembe v kristalni strukturi viskoznih vlaken.

ANALIZA SUROVIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN S ŠIROKOKOTNIM RENTGENSKIM SIPANJEM

Širokokotne rentgenske sipalne krivulje (WAXS) smo uporabili za oceno vpliva predobdelav viskoznih vlaken na njihovo kristalino strukturo. Difraktogrami so posneti v območju uklonskih kotov od 5° do 30° ; v tem področju nastopajo najmočnejši interferenčni refleksi kristaline celuloze II, tj. celuloznega alomorfa, prisotnega v regeneriranih celuloznih vlaknih. V preglednici 4.1 so predstavljeni uklonski koti refleksov mrežnih ravnin (101), (10-1) in (002) za neobdelana in različno predobdelana viskozna vlakna, na sliki 4.5 pa njihove sipalne krivulje.

Preglednica 4.1: Uklonski koti refleksov mrežnih ravnin (101), (10-1) in (002) neobdelanih in različno predobdelanih viskoznih vlaken

	vis	vis-5	vis-18	vis-5 L	vis-18 L	vis-5 L N	vis-18 L N
(101)	12,53	12,38	11,94	12,26	12,26	12,22	12,26
(10-1)	20,09	20,10	20,10	20,01	19,98	20,05	20,01
(002)	21,82	22,14	21,81	21,93	21,94	21,90	21,92



Slika 4.5: Širokokotne rentgenske sipalne krivulje viskoznih vlaken

Sipalne krivulje, ki so prikazane na sliki 4.5, potrjujejo prisotnost celuloze II [63, 30], ki na ekvatorju uklanja pri uklonskih kotih 2Θ $12,5^\circ$ (kristalografska ravnina (101)), $20,09^\circ$ (kristalografska ravnina (10-1)) in $21,8^\circ$ (kristalografska ravnina (002)). Ločitev refleksov (10-1) in (002) je pri neobdelani celulozi neizrazita, kar kaže na manj urejeno prostorsko razporeditev kristalinih struktur. Predvidevamo, da je intenziteta uklonjenih žarkov odvisna le od kristaline strukture, saj smo vzorce, ki smo jih uporabili za širokokotno rentgensko analizo (enaka masa vlaken ter debelina preskušane vzorca) pripravili tako, da je bila porazdelitev enakomerna po nosilcu in s tem tudi debelina. Sipalne krivulje viskoznih vlaken, obdelanih z antrijevim hidroksidom $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, kažejo, ne glede na postopek sušenja, povečanje intenzitet sipanja mrežnih ravnin. Z obdelavo v 5 ut.% NaOH pri uporabljenih pogojih torej izboljšamo oz. povečamo kristaliničnost viskoznih vlaken. Do enakega zaključka je prišla tudi Peršinova [95] in Sfiligoj-Smole s sodelavci. [110] Povečanje kristaliničnosti je posledica rekristalizacije pri obdelavi z raztopino NaOH določene koncentracije; manjši kristaliti pod vplivom alkalnega medija izginejo in se pripenjajo na večje, bolj odporne kristalite ter tako oblikujejo kristalite večjih dimenzij. [71] Struktura viskoznih vlaken, ki je posledica procesa izdelave, je vzrok sprememb, ki jih povzročijo na vlaknih alkalije nizkih koncentracij. Amorfní delež vlaken in medfibrilarni prostori dovoljujejo vstop raztopini alkalije, pri čemer se ob nabrekanju fibrili oddaljujejo, posledično pride do vključevanja celuloznih verig na površine že oblikovanih, orientiranih fibrilov. Rezultat je povečanje stopnje kristaliničnosti. [95] O višji stopnji kristaliničnosti z NaOH obdelanimi vlakni viskozne tipa (viskoza in modal), v primerjavi z neobdelanimi, sta poročala tudi Colom in Carrilo [21] Tudi v tej raziskavi predpostavljajo, da je povišanje kristaliničnosti posledica rekristalizacije, oz. rasti kristalitov, ne pa tvorbe novih.

Sipalne krivulje viskoznih vlaken, obdelanih z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ (slika 4.5) pa kažejo na drugačno stanje. Pri tej koncentraciji raztopine NaOH so se, ne glede na postopek sušenja, intenzitete sipalnih maksimumov zmanjšale, iz česar lahko sklepamo, da povečana koncentracija alkalne kopeli povzroči zmanjšanje stopnje kristaliničnosti. Medtem ko smo z nabrekanjem v raztopini nižje koncentracije NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) vplivali predvsem na razrahljanje fibrilarnih agregatov, kar je omogočilo rekristalizacijo, smo z uporabo raztopine višje koncentracije vplivali na celotno kristalino strukturo viskoznih vlaken. Pri obdelavi vlaken z raztopino natrijevega

hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ se delovanje ne omeji samo na prodiranje v amorfna področja ter preostala dostopna mesta, ampak prodira alkalija tudi v kristalina področja.

Kreže [68] navaja kot mejno koncentracijo raztopine NaOH za obdelavo viskoznih vlaken $w_{\text{NaOH}} = 4,5\%$, medtem ko je koncentracijsko področje $w_{\text{NaOH}} = 17\% - w_{\text{NaOH}} = 22\%$ primerno za modalna vlakna, ki jih prav tako pridelujemo s ksantogenatnim postopkom, vendar imajo vlakna višjo gostoto zloženosti celuloznih makromolekul, zaradi česar manj nabrekajo v alkalijah.

Krässig navaja, da različni načini sušenja merceriziranih vzorcev bombaža, kot so sušenje pri 110°C , *in vacuo* s silikatnim gelom pri 25°C ali z izmenjavo topila, dajejo iste širokokotne difraktograme. [63] Nastale kristalne strukture oz. njihove modifikacije (v primeru mercerizacije transformacija celuloze I v celulozo II) so tako posledica obdelav in ne potekajo med sušenjem oz. niso odvisne od načina sušenja. V našem primeru so oblike sipalnih krivulj znotraj posamezne koncentracije NaOH v veliki meri enake, opazimo pa lahko, v primeru zamrzovanja vzorcev s tekočim dušikom (pri obeh koncentracijah raztopine NaOH), primerljivo nižje intenzitete sipanja napram vzorcem, sušenim na zraku oz. liofiliziranim vzorcem po zamrzovanju v zamrzovalniku. Nižja stopnja kristaliničnosti vzorcev, zamrznjenih v tekočem dušiku, na katero lahko sklepamo iz teh opažanj, je posledica strukture kristalov ledu. Daljši kristali ledu, ki nastanejo med počasnim zamrzovanjem v zamrzovalniku bolje urejajo in usmerjajo urejevanje in združevanje kristalitov, medtem ko bolj "točkasti" ledeni kristali, ki nastanejo s hipnim zamrzovanjem, niso dovolj dolgi, da bi narekovali urejevanje v večjem obsegu.

ANALIZA NEOBDELANIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN Z MALOKOTNIM RENTGENSKIM SIPANJEM

Spremembe v pornem sistemu viskoznih vlaken po različnih obdelavah in sušenju smo zasledovali z malokotno rentgensko analizo. S to metodo je mogoče določiti pore v velikostih od 2 do 100 nm. Malokotno rentgensko sipanje (SAXS) zaznava tudi nedostopne, zaprte pore.

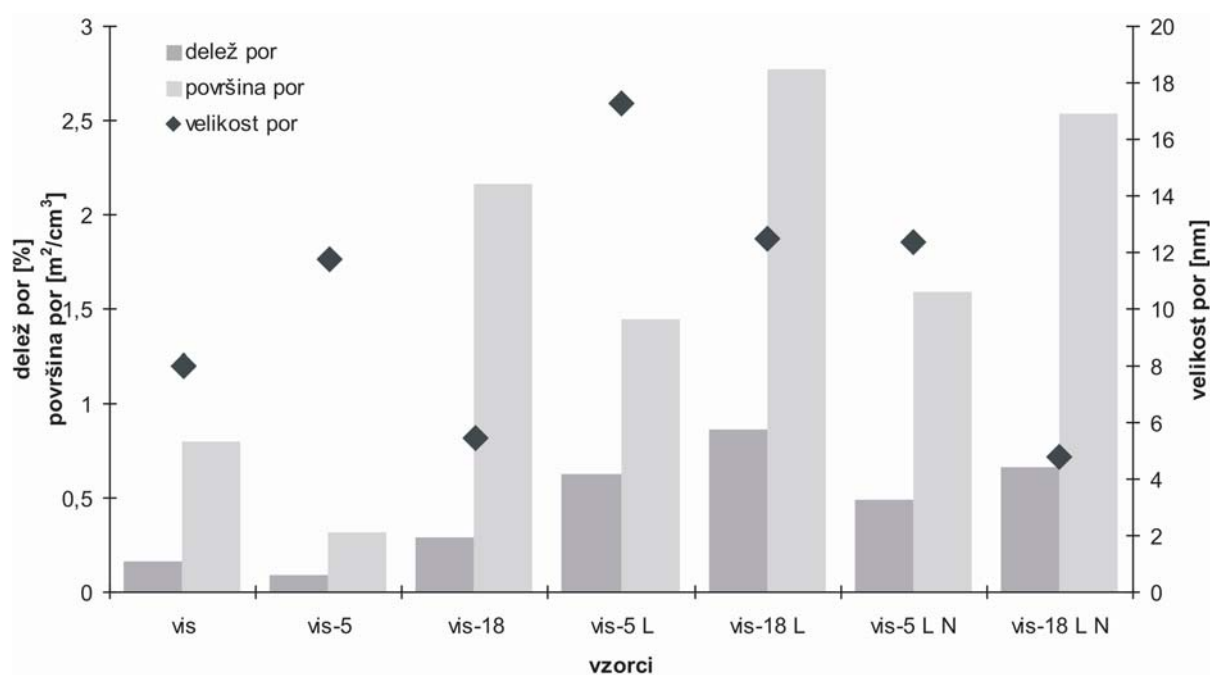
Preglednica 4.2: Deleži por, velikosti por in specifične notranje površine obdelanih viskozni vlaken; rezultati SAXS analize

		vis	vis-5	vis-18	vis-5 L	vis-18 L	vis-5 L N	vis-18 L N
<i>delež por</i>	[%]	0,16	0,09	0,29	0,63	0,86	0,49	0,66
<i>velikost por</i>	[nm]	8,01	11,77	5,45	17,27	12,51	12,38	4,78
<i>površina por</i>	[m ² /cm ³]	0,8	0,32	2,16	1,45	2,77	1,59	2,54

Sipanje pri SAXS analizi je posledica prisotnosti razlik elektronskih gostot faz v preiskovanem vzorcu. Za viskozna vlakna smo predvideva dvofazno strukturo (pore/praznine in trdna faza/polimer) z jasno ločenimi mejami. V preglednici 4.2 so podane vrednosti deležev por, velikosti por in specifične notranje površine za obdelana viskozna vlakna.

Odstotni delež, ki ga predstavljajo pore, tj. praznine v neobdelanem vlaknu, znaša 0,16%. Lenz in Schurz navajata vrednosti od 0,10 do 0,13%, ki sta jih določila z malokotnim rentgenskim sipanjem. [70] Z nabrekanjem v raztopini natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in sušenjem na zraku se delež por zniža na 0,09%, medtem ko se pri istem postopku sušenja, vendar po nabrekanju z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ delež por poveča na 0,29%. Razlika v učinkovanju uporabljenih raztopin različnih koncentracij NaOH na vsebnost por je posledica njune stopnje aktivacije; nižja koncentracija raztopine NaOH ima manjšo sposobnost prodiranja v notranjost urejenih delov vlaken v primerjavi z višjo koncentracijo raztopine NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$). Iz WAXS krivulj je razvidno, da nižja koncentracija raztopine NaOH poveča stopnjo kristaliničnosti vlaken preko rekristalizacije, medtem ko višja koncentracija raztopine NaOH zniža stopnjo kristaliničnosti z bolj agresivnim delovanjem, saj lahko vstopi tudi v kristalno urejene predele in do določene mere poruši kristalino urejenost. Z znižanjem vsebnosti kristaline faze lahko pričakujemo povišanje deleža amorfnе faze in tudi tvorbo novih praznin. Predpostavko potrjuje zvišanje deleža por pri vzorcu *vis-18*. Pri obdelavi z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ pa pričakujemo nasproten učinek. Povišanje stopnje kristaliničnosti je posledica delnega združevanja kristalitov, kar sušenje na zraku še dodatno pospešuje. Posledica tega procesa je manjša vsebnost por (0,09%; vzorec *vis-5*). Velikost por je pri vzorcih *vis-5* in *vis-18* obratno sorazmerna z odstotnim deležem por. Vlaknom, obdelanim z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in posušenim na zraku smo določili povprečno velikost por 11,77

nm, medtem ko se vlakna po obdelavi z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ in sušenjem na zraku ponašajo z dosti nižjimi vrednostmi in sicer 5,45 nm. Obdelava z raztopino višje koncentracije NaOH in sušenjem na zraku se odraža v velikostih por, ki so manjše od por neobdelanih viskozni vlaken (8,01 nm). Delna porušitev kristaline strukture, ki smo jo že omenili v zvezi z obdelavo z 18 ut.% NaOH sicer poveča delež por, vendar so le-te za več kot 45% manjše od tistih v neobdelanih vlaknih. Sklepamo lahko da se porna struktura oblikuje s kombinacijo nastanka manjših novih por, ki nastanejo na mestih, kjer se tvori pri združevanju kristalitiv zapiranje že obstoječih por. Učinek urejevanja kristaline strukture, ki ga izkazuje obdelava v raztopini natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ z združevanjem kristalinih segmentov sicer zmanjša vsebnost por, vendar se pri tem obstoječe pore združijo v večje. Predvidevamo lahko, da proces rekristalizacije pri obdelavi z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in sušenjem na zraku spremlja tudi preureditev porne sistema, ki se prilagodi spremembam v kristalini strukturi vlakna. Specifična notranja površina por sledi spremembam v vsebnosti por pri nabreklih vlaknih, sušenih na zraku. Pri vlaknih *vis-5* se z zmanjšanjem odstotnega deleža por zmanjša tudi notranja površina por ($0,32 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), medtem ko se z zvišanjem deleža por v primerjavi z neobdelanimi vlakni v primeru *vis-18* notranja površina poveča ($2,16 \text{ m}^2/\text{cm}^3$).



Slika 4.6: Grafični prikaz vrednosti deležev por, velikosti por in specifične notranje površine različno predobdelanih vlaken

Na sliki 4.6 so grafično prikazane vrednosti parametrov, ki smo jih določali s SAXS analizo. Vrednosti se med vzorci močno razlikujejo, opazimo pa lahko, da vrednosti deležev in velikosti por liofiliziranih vzorcev (ne glede na postopek zamrzovanja) skoraj v vseh primerih presegajo tiste, ki jih izkazujejo neobdelana in na zraku sušena vlakna. Če se navežemo na diskusijo rezultatov WAXS difraktogramov, kjer smo ugotovili, da so spremembe v kristalini strukturi posledica enakih mehanizmov znotraj obdelave z raztopino določene koncentracije NaOH, neodvisno od načina sušenja.

Z liofilizacijo vlaken, nabreklih v raztopinah natrijevega hidroksida koncentracij $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ ter zamrznjenih v zamrzovalniku, dosežemo povišanje odstotnega deleža por iz začetnih 0,16% na 0,63% (*vis-5 L*) ter 0,86% (*vis-18 L*). Med vzorci *vis-5 L* in *vis-18 L* in z vzorci, ki so bili sušeni na zraku (*vis-5* in *vis-18*) lahko povlečemo vzporednice; oba načina sušenja dajeta vrednosti, ki so v enakem razmerju znotraj posamezne koncentracije NaOH. Vzorci liofiliziranih viskoznih vlaken, nabreklih v raztopini natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ ter zamrznjenih v zamrzovalniku, izkazujejo povečanje pornega deleža, ki je manjše od enako sušenih vlaken, nabreklih v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, medtem ko je povečanje velikosti por znatnejše v primeru *vis-5 L*; 17,27 nm v primerjavi z 12,51 nm (*vis-18 L*). Specifična notranja površina *vis-18 L* je višja (2,77 m²/cm³) v primerjavi z *vis-5 L* (1,45 m²/cm³). Enak trend oz. razmerja vrednosti smo zasledili v primeru vlaken, sušenih na zraku. Efekt rekristalizacije in s tem povečanja stopnje kristaliničnosti (slika 4.5) pri obdelavi z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ v primeru liofiliziranih vzorcev (*vis-5 L*) ni tako izrazit kot v primeru vzorcev, sušenih na zraku (*vis-5*), kjer smo dosegli znatno znižanje deležev por in njihovih površin, celo pod vrednostmi teh parametrov za neobdelana, neaktivirana vlakna. Zamrzovanje v zamrzovalniku in naknadna sublimacija ledu je očitno preprečila združevanje kristalitov in medfibrilarnih prostorov med sušenjem do te mere, da se med njihovimi površinskimi hidroksilnimi skupinami niso tvorile dodatne vodikove vezi, kar je razlog za hornifikacijo. Počasno zamrzovanje vode (zamrzovalnik) in naknadna sublimacija ledu dajeta v primeru raztopine NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ najvišje vrednosti ohranjenega oz. povečanega deleža por in njihovih specifičnih notranjih površin.

Glede na to, da v primeru liofiliziranja vzorcev, ki so bili po nabrekanju zamrznjeni v tekočem dušiku (hitro zamrzovanje), dosežemo nižje vrednosti deleža por in velikosti por v primerjavi s počasnim zamrzovanjem – vendar še vedno višje v primerjavi s surovimi in sušenimi na zraku – lahko ponovno sklepamo na vpliv načina zamrzovanja oz. pričakovanih oblik ledu na porni sistem posušenih vlaken. Vzorci, zamrznjeni v tekočem dušiku in obdelani v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ imajo višjo vrednost deleža por (0,66%) in specifične notranje površine por ($2,54 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) (vzorec *vis-18 L N*) v primerjavi z vzorcem *vis-5 L N*, ki je bil obdelan v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in sušen pri istih pogojih (delež por=0,49%; površina por=1,59 m^2/cm^3). Najbolj opazna razlika se pojavi pri velikosti por vlaken, nabreklih v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ in zamrznjenih v tekočem dušiku. Dimenzije por so najnižje med vsemi določenimi. Kombinacija zmanjšane stopnje kristaliničnosti, ki je posledica obdelave v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ in tvorba kristalov manjših dimenzij s hitrim zamrzovanjem se odraža v vzorcu, ki se sicer ponaša z visokim deležem por napram ostalim (višje vrednosti izkazuje le *vis-18 L*), vendar so pore majhne. Pinnow s sodelavci [97] so preučevali porozne regenerirane celulozne gele, ki so jih sušili z liofilizacijo ter pri super kritičnih pogojih ogljikovega dioksida ter ugotovili, da z zamrzovanjem v tekočem dušiku večina mezo in mikro por izgine. Smatrajo, da rastoči kristali ledu stisnejo oz. porušijo stene večjih por. V našem primeru je preskušani material neprimerljivo manj porozen od celuloznih gelov omenjenih zgoraj in temu primerno se ponaša z višjo gostoto ($1,5045 \text{ g}/\text{cm}^3$ [68]), medtem ko imajo liofilizirani celulozni geli gostoto $0,06 \text{ g}/\text{cm}^3$. [97] Predvidevamo lahko, da so viskozna vlakna zaradi svoje gostote in določene stopnje nadmolekulske urejenosti bolj odporna na mehanske sile, ki bi delovale na njih preko rasti kristalov ledu, vendar pa ne moremo popolnoma izključiti obnašanja manj urejenih oz. amorfnih področij. Porast deleža teh področij pričakujemo pri znižanju stopnje kristaliničnosti kot posledice obdelave v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 18\%$. Predpostavljamo, da po sublimaciji ledu iz teh neurejenih področij prazne pore oz. njihove stene niso zmožne vzdrževati na novo nastale strukture in se na določenih mestih porušijo oz. zaprejo in s tem zmanjšajo svojo velikost. Večji delež takšnih por daje povprečno manjše dimenzije za liofilizirane vzorce nabreklih pri višjih koncentracijah. V primeru obdelave z nižjimi koncentracijami NaOH pride prav tako najprej do nabrekanja amorfnega dela vlakna, ki je edino dostopno mesto, poleg interfibrilarnih prostorov, za raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, vendar pa v kombinaciji s povečanjem deleža kristaliničnosti takšna obdelava narekuje bolj urejeno strukturo, ki lahko vzdržuje obliko

nastalih por tudi po sublimaciji ledu; pore se ne porušijo, kar nakazuje predvsem vzorec *vis-5 L* s povprečno velikostjo por ~ 17 nm.

Pri primerljivo manjših porah v primeru zamrzovanja s tekočim dušikom v primerjavi s počasnim zamrzovanjem, pa ne gre spregledati tudi oblike nastalih ledenih kristalov. Dosti nižje velikosti nastalih por po zamrzovanju v tekočem dušiku so posledica ledenih kristalov manjših dimenzij, ki zaradi hipne zamrznitve ne povezujejo večjih področij, ki so bila predhodno napolnjena z vodo, ampak so bolj ali manj izolirani v strukturi vlaken. Zmanjšanje velikosti por ne vpliva na zmanjšanje njihovega deleža. Dimenzije por *vis-5 L N* so manjše v primerjavi z vzorcem, zamrznjenim v zamrzovalniku po obdelavi v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$. Razliko v velikosti lahko ponovno pripišemo manjšim velikostim kristalov po hitrem zamrzovanju. Vendar pa v tem primeru ta efekt velikosti oz. hitrosti zamrzovanja ni tako izrazit, kot pri obdelavi vlaken z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$. Razlog za to je učinkovanje raztopine NaOH na nadmolekulske strukture vlaken. Višja koncentracija NaOH povzroči delno porušitev kristaline strukture, na ta račun se poveča neurejeni/amorfni del in delež praznin, medtem ko obdelava v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ le loči fibrile in s tem povzroča do določene mere medfibrilarni prostore. Potek nastalih sprememb je torej zelo različen. Predvidevamo lahko, da se področja med manjšimi kristali ledu, ki se formirajo med ločenimi fibrili, po sublimaciji sicer združijo, vendar so dimenzije nastalih por še vedno večje od tistih, ki nastanejo po sublimaciji ledu iz neurejenih, neorientiranih področij.

Uporaba raztopine NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ daje v vseh primerih, znotraj posameznega načina sušenja, večje dimenzije por, ki sicer ne pogojujejo višjih vrednosti njihovih deležev oz. njihovih specifičnih površin. Smatramo pa, da nastanek por sledi povzročenim strukturnim spremembam po delovanju alkalne raztopine z nižjo koncentracijo in prispeva k povišani stopnji kristaline urejenosti (slika 4.5). Predpostavljamo, da razširjanje medfibrilarnih prostorov poteka longitudinalno v smeri osi vlaken in še posebej v primeru počasnega nastajanja ledenih kristalov, ki z večjimi dimenzijami do neke mere predstavljajo "kontinuirano fazo" lahko zagotovimo enakomerno ločitev fibrilov oz. kristalnih segmentov, ki pa se po sublimaciji ledu ne združijo ponovno v celoti. Za sušenje na zraku bi lahko trdili podobno. Zapuščanje vode iz vzorca, obdelanega v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$

sicer povzroči zmanjšanje vsebnosti por (združevanje fibrilov), vendar pa se povečajo dimenzije por, ki ostanejo (v primerjavi z neobdelanim vzorcem). Vpliv oblike prisotnosti ledu na velikost por in urejenost celotne strukture vlakna lahko potrdimo z manjšimi velikostmi v primeru vzorcev, ki so bili obdelani z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in liofilizirani po hitrem zamrzovanju, *vis-5 L N* v primerjavi z vzorcem *vis-5 L*, obdelanim v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ ter liofiliziran po počasnem zamrzovanju ter s primerjavo WAXS difraktogramov teh dveh vzorcev. (slika 4.5)

Zamrzovanje vzorcev in liofilizacija ohranita strukturo, ki nastane pri nabrekanju (povečanje deleža por v primerjavi z neobdelanimi in na zraku sušenimi vlakni), in je posledica kombinacije več dejavnikov. Na strukturne spremembe vpliva: sredstvo za nabrekanje, kot tudi način zamrzovanja. Povzamemo lahko: urejevanje nadmolekulske strukture vlaken pri obdelavi z raztopino natrijevega hidroksida z nižjo koncentracijo ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) daje v primeru počasnega zamrzovanja največje pore, saj se med odprtimi medfibrilarnimi prostori tvorijo večji kristali ledu, kjer po sublimaciji ledu ostanejo praznine. Te prispevajo v večji meri k srednji vrednosti dimenzij por v primerjavi s tistimi, ki nastanejo kot posledica nabrekanja in zamrzovanja v amorfne predelu. V primeru hitrega zamrzovanja se tvorijo manjši kristali ledu. Po sublimaciji na mestih kristalov ledu ostajajo manjše pore, kar vodi k zmanjšanju tako povprečne velikosti kot tudi odstotnega deleža por v vlaknu. Obdelava vlaken z raztopinami NaOH višjih koncentracij ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) kaže isto razmerje; počasno zamrzovanje daje višje vrednosti deležev por in njihovih velikosti, v primerjavi s hitrim zamrzovanjem. Nabrekanje v obdelovalnih kopeli te koncentracije zmanjša kristaliničnost in voda zamrzne v področjih, ki so manj urejena (izvirna amorfna področja in neurejena področja kot posledica delne porušitve kristalitov); kristali ledu v tem primeru manj vplivajo na nastanek večjih por. Počasno zamrzovanje kljub temu kompenzira takšno strukturo vlakna do določene mere, medtem ko izolirani manjši kristali ledu dajejo dosti nižje velikosti por. V obeh primerih pa je kljub manjšim poram, delež teh največji med vsemi preiskovanimi vzorci.

4.3 Vpliv obdelav viskoznih vlaken na njihove uporabne lastnosti

Učinek obdelav na uporabne lastnosti vlaken smo raziskali s stališča njihovih elektrokinetičnih in mehanskih lastnosti. Zeta potencial vlaken v odvisnosti od različnih pH vrednosti nam daje informacijo o spremembi površinskih lastnosti vlaken po obdelavah ter naboju, ki ga nosijo, poleg tega pa nakaže tudi na njihov hidrofilni/hidrofobni karakter. Predobdelave vlaken, ki smo jih izvedli, vplivajo na njihovo nadmolekulsko strukturo in s tem tudi na mehanske lastnosti, kot so pretržna napetost, pretržni raztezek in modul elastičnosti. Na podlagi teh informacij lahko pričakujemo obnašanje vlaken pri nadaljnjih obdelavah (*in situ* sinteza delcev na vlaknih, adsorpcija delcev na površino vlaken, itd.).

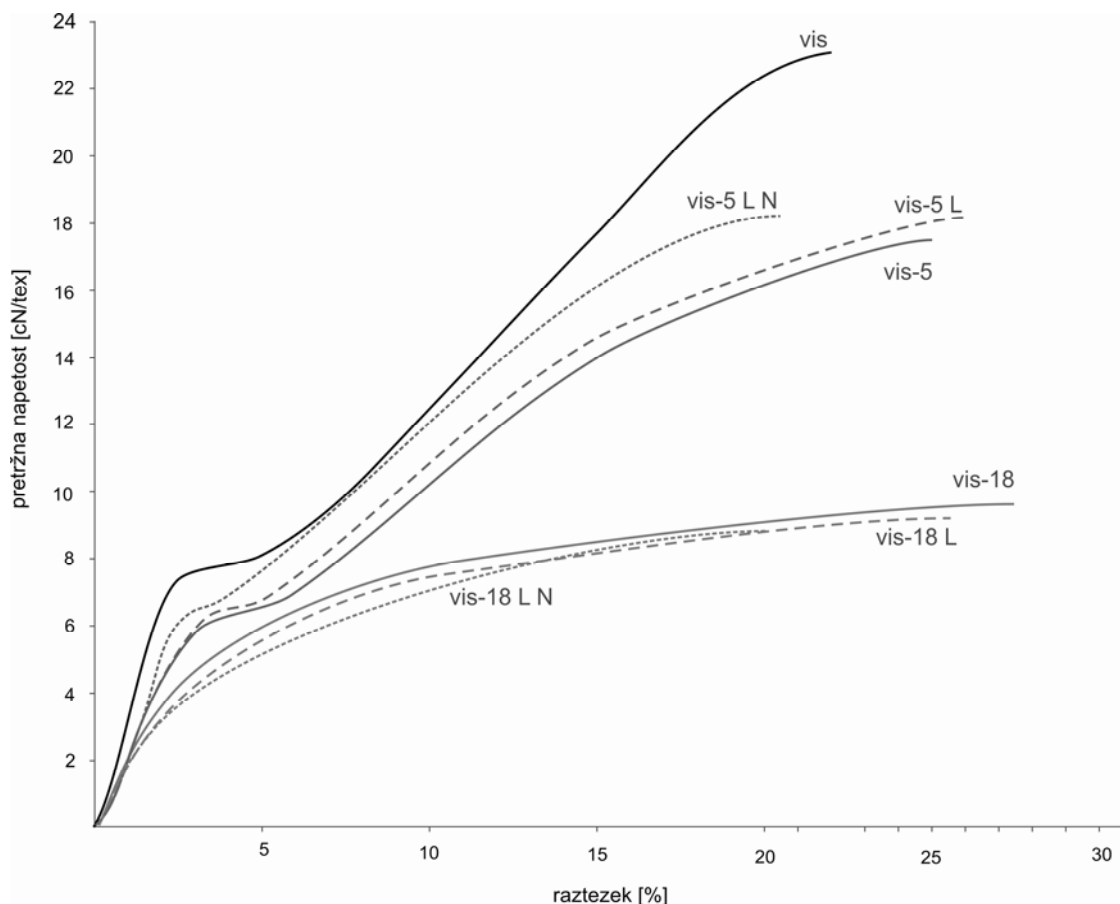
MEHANSKE LASTNOSTI SUROVIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN

Pretržne lastnosti vlaken smo določili z nateznim obremenjevanjem. Določili smo vrednosti pretržne napetosti, razteзка ob pretrgu, modula elastičnosti in pretržne sile. Vrednosti teh parametrov so za neobdelana in predobdelana vlakna podana v preglednici 4.3.

Preglednica 4.3: Mehanske lastnosti neobdelanih in predobdelanih viskoznih vlaken

		vis	vis-5	vis-18	vis-5 L	vis-18 L	vis-5 L N	vis-18 L N
<i>pretržna napetost</i>	[cN/tex]	23,1	17,7	9,6	18,3	9,3	18,3	9,0
stdev	[cN/tex]	1,4	1,6	1,2	1,3	0,9	1,2	0,9
<i>pretržni raztezek</i>	[%]	22,2	24,8	27,5	25,8	25,6	20,5	20,3
stdev	[%]	1,3	3,9	10,1	5,2	4,7	5,1	4,0
<i>modul elastičnosti</i>	[cN/tex]	316	263	229	289	203	325	203
stdev	[cN/tex]	58	46	57	38	63	34	60
<i>pretržna sila</i>	[cN]	3,31	2,69	1,41	2,40	1,45	2,46	1,45
stdev	[cN]	0,25	0,30	0,15	0,09	0,19	0,19	0,21

Pretržna napetost neobdelanih viskoznih vlaken znaša 23,1 cN/tex, raztezek ob pretrgu pa 22,2%. Vrednosti se skladajo z vrednostmi za konvencionalna viskozna vlakna, navedenimi v literaturi. [68] Z obdelavo v raztopini NaOH se vrednosti pretržnih napetosti znižajo. V primeru obdelave vlaken z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ v manjši meri, medtem ko je v primeru višje koncentracije raztopine ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) to poslabšanje bolj izrazito. Z nižjo koncentracijo NaOH vplivamo le do določene stopnje na nadmolekulsko strukturo vlaken. Nabrekanje povzroči razširjanje medfibrilarnih prostorov, pretrg povezav med njimi, spremembe v amorfnem delu, vstopanje v kristalite pa je omejeno. Poviša se tudi stopnja kristaliničnosti, Lenz in sodelavci [72] so za viskozna vlakna, obdelana v razredčenih raztopinah alkalij določili tudi zmanjšanje amorfnega orientacijskega indeksa (f_{am}) ob konstantni vrednosti za kristalini orientacijski indeks. Delovanje raztopine natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ pa je bolj agresivno. Iz WAXS krivulj (slika 4.5) je razvidno znižanje stopnje kristaliničnosti, kar pomembno vpliva na pretržne napetosti, poleg tega pa tako visoka koncentracija raztopine NaOH omogoča dosti višje nabrekanje in s tem pretrg medfibrilarnih povezav v večji meri. Poslabšanje pretržnih napetosti po nabrekanju je torej posledica porušitve medfibrilarnih in medmolekulskih povezav ter sprememb v kristalini strukturi. Obseg teh vplivov pa je odvisen od koncentracije sredstva za nabrekanje. Iz slike 4.7, kjer so podane krivulje napetost-raztezek ($\sigma=f(\epsilon)$), opazimo večji vpliv, tj. poslabšanje pretržne napetosti v primeru viskoznih vlaken, obdelanih s 18 ut.% NaOH, ne glede na postopek sušenja.



Slika 4.7: Krivulje pretržna napetost-raztezek za neobdelana in predobdelana viskozna vlakna

Velika razlika med neobdelanimi vlakni ter serijo vzorcev, obdelanih z raztopino NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in vlakni, obdelanimi v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ je vidna že iz oblike krivulj napetost-razetezek. Krivulja za neobdelana vlakna izkazuje v področju sorazmernosti, ki ustreza elastični deformaciji, bolj strm vzpon v primerjavi z vlakni, obdelanimi v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, z izjemo vzorca *vis-5 L N*, ki se ponaša celo z višjim modulom elastičnosti (E) od neobdelanega vzorca. Vzorca neobdelane viskoze *vis* ($E=316$ cN/tex) in vlaken, obdelanih z raztopino NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, ter posušenih z liofilizacijo po hitrem zamrzovanju, *vis-5 L N* (325 cN/tex) se močneje upirata raztezanju v primerjavi z vzorcema na zraku sušenih vlaken, nabreklih v raztopini NaOH $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, *vis-5* (263 cN/tex) ter liofiliziranih vlaken po počasnem zamrzovanju, prav tako nabreklih v raztopini natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, *vis-5 L* (289 cN/tex). Meja, pri kateri sta točki sorazmernosti in plastičnosti preseženi in nastopijo trajne deformacije je pri neobdelanih vlaknih in vlaknih, nabreklih v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, jasno izražena, s to razliko, da pri neobdelanih vlaknih nastopi pri višji napetosti. V drugem delu krivulje, kjer se začne trganje medfibrilarnih vodikovih vezi, je

krivulja za neobdelana viskozna vlakna bolj strma v primerjavi s serijo vlaken, ki so bila nabrekana v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$. Končna pretržna napetost je najvišja v primeru neobdelanih vlaken. Oblike krivulj za serijo vlaken, ki so bila nabrekana v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ pa so popolnoma drugačne od zgoraj opisanih. Med elastično deformacijo in viskoelastično deformacijo pri prehodu iz prvega v drugo področje ni jasne ločnice. Prav tako izostane pojav utrditve, kjer se verižne molekule povezujejo na novih položajih z novimi sekundarnimi vezmi in je potrebno dovesti večjo napetost za ponovno doseganje deformacije. Medtem ko vzorci, obdelani v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, sledijo obnašanju neobdelanih vlaken (kljub nižjim vrednostim pretržne napetosti), kar kaže na manjše vplive obdelave pri uporabi raztopine te koncentracije NaOH na strukturo vlaken, so krivulje nateznega preizkusa za vzorce, obdelane v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, jasen pokazatelj na velikih sprememb v nadmolekulski strukturi, ki se odražajo v dosti nižjih pretržnih napetostih oz. poslabšanju mehanskih lastnosti. Pretržna trdnost se v primeru vlaken, obdelanih v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ ter posušenih na zraku, *vis-18*, poslabša za $\sim 58\%$ v primerjavi z neobdelanimi oz. za $\sim 46\%$ v primerjavi z vlakni, obdelanimi v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$.

Iz literature je znano, da obdelava regeneriranih celuloznih vlaken v alkalnih raztopinah povzroči tudi zmanjšanje faktorja orientacijske segmentov makromolekul v amorfni fazi (f_{am}). Lenz in sodelavci [73] so dokazali povezavo med spremembami v amornem orientacijskem indeksu po nabrekanju in vplivom le-tega na mehanske lastnosti. Z nižanjem f_{am} se znižajo tudi pretržna napetost, medtem ko se raztezek poveča. Vlakna z bolj neurejenimi področji izkazujejo večji raztezek, ki temelji na vzravnavi predvsem v neurejenih področjih pri maksimalni napetosti v točki pretrga. Z alkalnimi obdelavami, še posebej v primeru nizkih koncentracij alkalnih raztopin, v prvi vrsti vplivamo predvsem na nabrekanje in prerazporeditev verižnih molekul v amornih področjih, zato je takšno obnašanje pričakovano. V primeru vzorcev *vis-18* in *vis-18 L* pa ta efekt zmanjšanja orientacije amorfne faze (visoki raztezki) v kombinaciji z zmanjšanjem stopnje kristaliničnosti daje tudi najnižje pretržne trdnosti.

Obdelave v raztopinah obeh koncentracij NaOH dajejo višje raztezke pri vzorcih sušenih na zraku in liofiliziranih s počasnim zamrzovanjem. Pri vzorcih, ki smo jih zamrzili s tekočim dušikom (*vis-5 L N*, *vis-18 L N*) pa so raztezki celo manjši od tistih, ki jih izkazujejo neobdelana vlakna. Vpliv sredstva za nabrekanje je enak pri vseh z raztopino NaOH obdelanih vlaknih. Razlike v izmerjenih raztezkah so posledica načina zamrzovanja nabreklih vlaken oz. oblike kristalov ledu, ki nastanejo v področjih, napoljenih z vodo in njihov vpliv na kasnejšo strukturo vlaken. Za kristale ledu, ki nastanejo s hitrim zamrzovanjem, predvidevamo, da nastane večje število manjših kristalov v področjih, kjer so vlakna zapolnjena z vodo. Po sublimaciji ledu lahko tako pričakujemo večje število manjših por, kjer pride na določenih mestih tudi do združevanja med izoliranimi kristali ledu. Takšna struktura amorfnih področij lahko izkazuje večjo rigidnost, manj gibljivosti pri raztezanju in posledično manjše raztezke. Večji kristali ledu povzročajo po sublimaciji nastanek oz. ohranitev večjih por (preglednica 4.2) in tudi večjo stopnjo mobilnosti nepovezanih verižnih molekul.

Očitno pa povečanje deleža por v primeru vlaken, ki smo jih liofilizirali po obdelavi z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, ne vpliva na poslabšanje njihovih mehanskih lastnosti. Ker so vrednosti pretržnih napetosti za vzorca *vis-5 L* in *vis-5 L N* višje od tistih za vzorec *vis-5* (sušenje na zraku), lahko sklepamo, da je poslabšanje mehanskih lastnosti v primerjavi z neobdelanimi vlakni posledica izključno vpliva alkalne kopeli, medtem ko postopek liofilizacije celo v manjši meri pripomore k izboljšanju nateznih lastnosti. Podobno pa ne moremo trditi za liofilizirana vlakna po obdelavi z raztopino natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 18\%$. Vpliv tako visoke koncentracije raztopine NaOH na strukturo vlaken je prevelik, da bi lahko obnašanje teh vlaken pri nateznih obremenitvah korelirali z obnašanjem vlaken, nabreklih pri nižjih koncentracijah. Znano je, da je koncentracijsko območje $w_{\text{NaOH}} = 17\%$ do $w_{\text{NaOH}} = 22\%$ za alkalne obdelovalne kopeli primerno le za modalna vlakna, ki se ponašajo z dosti boljšimi mehanskimi lastnostmi v primerjavi z viskozniimi. [68] Ker so se vlaknom, obdelanim v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 18\%$ v mokrem stanju pretržne napetosti znižale do te mere, da jih ni bilo mogoče določiti, smo določili v mokrem le pretržne lastnosti za vlakna, predobdelana v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$.

V preglednici 4.4 so podane vrednosti pretržnih napetosti, raztezkov ob pretrgu, modulov elastičnosti in pretržnih sil za serijo vlaken, ki so bila obdelana v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, v mokrem. V mokrem se regeneriranim celuloznim vlaknom z vstopom vode zrahlja struktura, pri čemer se povečajo medmolekulske razdalje in pretrgajo povezave med njimi. Pretržna napetost neobdelanih vlaken se je v mokrem znižala za ~40%, medtem ko so se nabrekanim vlaknom zmanjšale (v primerjavi z njihovimi vrednostmi v suhem) za ~44%. Odstotek znižanja napetosti nabrekanih vlaken ni dosti višji od vrednosti za neobdelana vlakna. Vlakna obdelana v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ so občutljivejša na vpliv vode pri natezni obremenitvi v primerjavi z neobdelanimi.

Preglednica 4.4: Mehanske lastnosti surovih in predobdelanih viskoznih vlaken v mokrem

		vis	vis-5	vis-5 L	vis-5 L N
<i>pretržna napetost</i>	[cN/tex]	13,7	10,4	10,5	9,3
stdev	[cN/tex]	1,1	1,0	1,1	1,1
<i>pretržni raztezek</i>	[%]	21,6	26,1	24,8	25,7
stdev	[%]	2,3	4,8	4,4	4,2
<i>modul elastičnosti</i>	[cN/tex]	85	68	58	58
stdev	[cN/tex]	11	15	14	15
<i>pretržna sila</i>	[cN]	1,70	1,29	1,40	1,27
stdev	[cN]	0,13	0,16	0,15	0,15

Pretržni raztezki so v primeru vzorcev *vis* in *vis-5 L* nekoliko znižali, v primeru *vis-5* in *vis-5 L N* pa zvišali; medtem ko je v primeru na zraku sušenega vzorca prišlo do manjšega porasta raztezka, je pri *vis-5 L N* ta dosti bolj očiten. Poleg znanih in opisanih pojavov ob raztezanju, poteka v mokrem tudi zdrs kristalitov drugega ob drugem v smeri dolžine vlakna, kot posledica zmeščanja, ki ga povzročajo interkristaline molekule vode. [113]

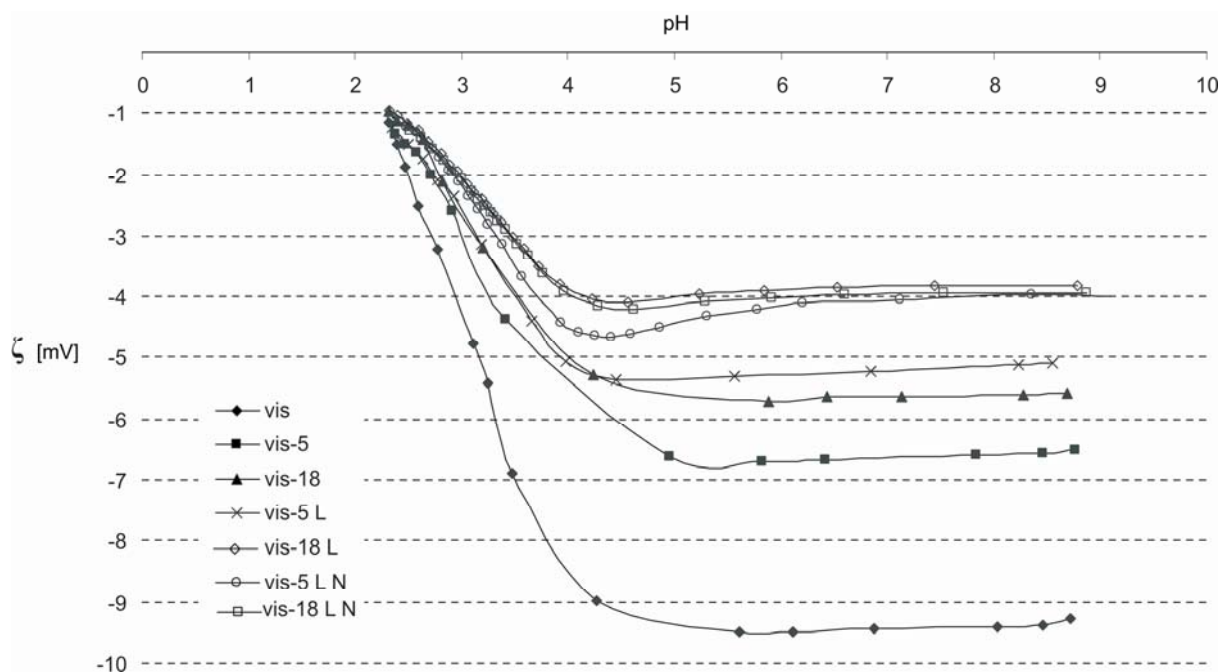
ELEKTROKINETIČNE LASTNOSTI SUROVIH IN PREDOBDELANIH VISKOZNIH VLAKEN

Vpliv alkalnih predobdelav na površinske lastnosti viskoznih vlaken v povezavi z različnimi načini sušenja smo zasledovali z določanjem zeta (ζ) potenciala v odvisnosti od pH. Na

podlagi krivulj $\zeta=f(\text{pH})$ lahko sklepamo na kislno-bazni značaj funkcionalnih skupin na površini vlaken ter na njihovo dostopnost. ζ -potencial površine vlakna pa ni pokazatelj samo količine in vrste disociacijskih skupin in adsorbiranih nabitih molekul ali ionov, saj lahko z določanjem ζ -potenciala tudi ocenimo hidrofilni/hidrofobni značaj vlaken in strukturne spremembe na njihovi površini. Zeta potencial surovih in predobdelanih vlaken smo določali pri različnih pH vrednostih raztopine elektrolita (10^{-3} M KCl). V preglednici 4.5 so podane vrednosti ζ -potenciala v plato področju (pH~9) ter pH vrednosti predvidenih izoelektričnih točk za neobdelana in predobdelana viskozna vlakna. Na sliki 4.8 so prikazane krivulje $\zeta=f(\text{pH})$ za preiskovane vzorce.

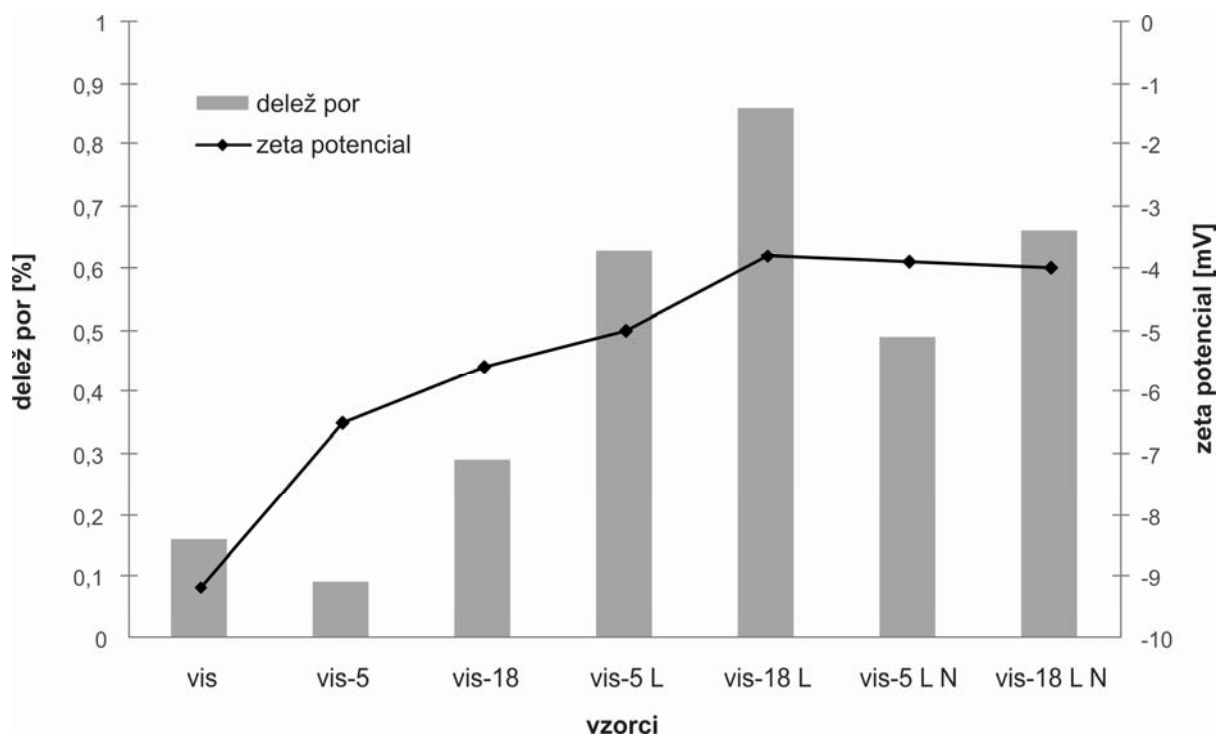
Preglednica 4.5: Elektrokinetične lastnosti neobdelanih in predobdelanih vlaken; ζ -potencial v plato področju in predvidene izoelektrične točke

	vis	vis-5	vis-18	vis-5 L	vis-18 L	vis-5 L N	vis-18 L N
ζ -potencial [mV]	-9,3	-6,5	-5,6	-5	-3,8	-3,9	-4
pH_{iep}	~2	~2	~2	~2	~2	~2	~2



Slika 4.8: Spremembe ζ -potenciala v odvisnosti od pH

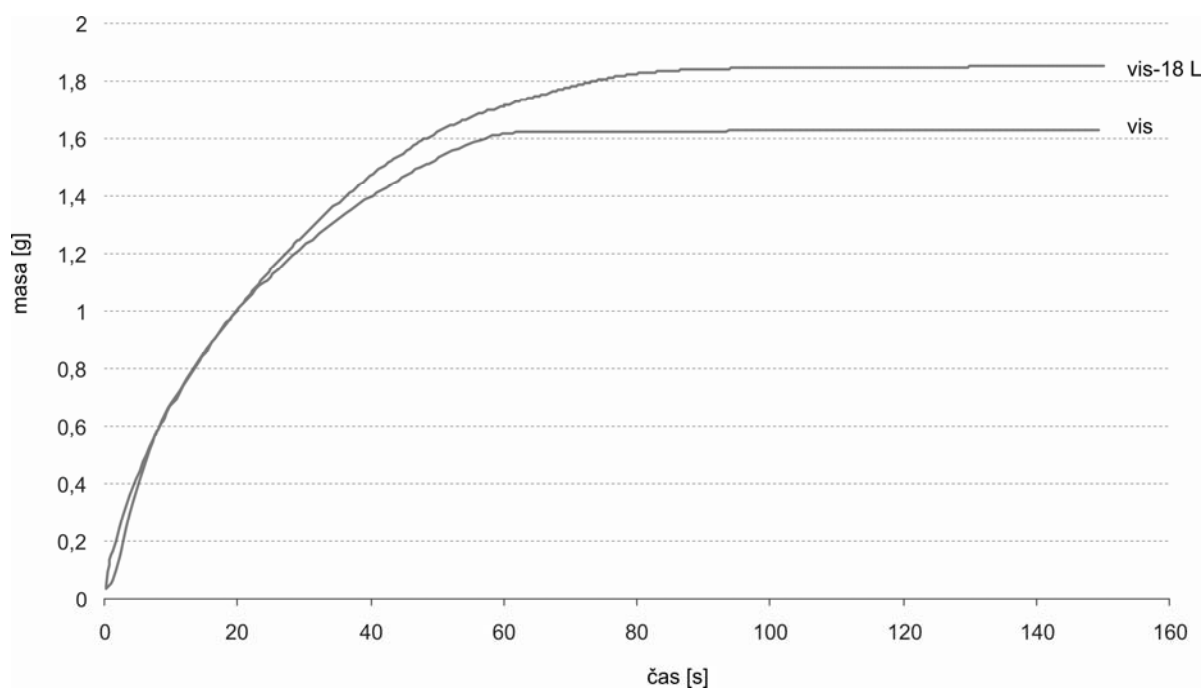
Zmanjšanje vrednosti ζ -potenciala predobdelanih vlaken v primerjavi z neobdelanimi je jasno razvidno iz krivulj $\zeta=f(\text{pH})$. Razlog za nižanje absolutne vrednosti ζ -potenciala od približno -9 mV (za neobdelana vlakna) do vedno manj negativnih vrednosti, približno -4 mV (za *vis-5 L N*, *vis18-L* in *vis-18 L N*) je posledica izboljšane hidrofilnosti predobdelanih vzorcev. Bolj hidrofilna vlakna kažejo nizke in skoraj konstantne vrednosti ζ -potenciala skozi celotno merjeno pH področje; v njihovo strukturo oz. amorfna področja vstopajo večje količine vode, ki povzročijo premik strižne ravnine s površine vlakna v tekočo fazo. [104, 121] To povzroči redukcijo vrednosti ζ -potenciala. Nižanje vrednosti ζ -potenciala od neobdelanih vlaken, preko sušenih na zraku do liofiliziranih, kaže na obratno sorazmerno naraščanje hidrofilnosti in s tem na bolj odprto strukturo vlaken, ki smo jih sušili z zamrzovanjem. Te ugotovitve se tudi skladajo z rezultati analize pornega sistema, ki je najvišji v primeru liofiliziranih vzorcev; vzorec *vis-18 L* z najnižjo vrednostjo ζ -potenciala ima najvišji odstotni delež por. Na sliki 4.9 je podan grafični prikaz vrednosti ζ -potencialov vlaken in njihovih deležev por.



Slika 4.9: Vrednosti ζ -potencialov surovih in predobdelanih vlaken v odvisnosti od deleža por

Iz slike 4.9 je razvidno, da najnižje vrednosti zeta potenciala izkazujejo liofilizirani vzorci z najvišjimi vrednostmi deležev por, kar pa ni zgolj posledica odvisna od tega

strukturnega parametra. Vzorec *vis-5 L N* ima skoraj enako vrednost ζ -potenciala kot *vis-18 L*, ki ima višji delež por in manj negativno vrednost ζ -potenciala v primerjavi z vzorcem *vis-5 L*, spet z večjim deležem por. Prav tako je zelo očitna razlika med vzorcema *vis* in *vis-5*, kjer surovi vzorec izkazuje višji zeta potencial in s tem manjše nabrekanje v raztopini elektrolita v primerjavi z vzorcem *vis-5*, ki ima manjši delež por, vendar bolj nabreka (manj negativen ζ -potencial). Ta odstopanja razlagamo s površinsko morfologijo, ki je posledica obdelave vlaken z alkalijami. Neobdelana, konvencionalna viskozna vlakna imajo namreč strukturo jedro-plašč, pri čemer je plašč, tj. površina vlakna močno orientiran tanek sloj debeline med 1 in 1,5 nm, brez prisotnih praznin. [54]. V plašču so fibrili orientirani in kompaktno zloženi. Z alkalnimi obdelavami smo, kot je razvidno iz SEM posnetkov (slika 4.3) aktivirali površino in jo naredili bolj odprto za prodiranje vodnih raztopin elektrolita, kar se odraža v nižjih vrednostih ζ -potenciala kot posledice večjega nabrekanja. Pri neobdelanih viskoznih vlaknih bolj kompaktna, "nepoškodovana" površina omejuje nabrekanje v isti meri kot pri obdelanih vlaknih, še posebej liofiliziranih, ki izkazujejo močno najedkano površino (slika 4.3). Razlika v hitrosti navzemanja vode med vzorcem neobdelane viskoze ($\zeta=-9,3$ mV) in *vis-18 L* ($\zeta=-3,8$ mV) je prikazana na sliki 4.10, kjer smo spremljali povišanje mase vlakna pri navzemanju vode v odvisnosti od časa z uporabo tenziometra Krüss.



Slika 4.10: Kapilarne hitrosti neobdelanih in liofiliziranih vlaken, obdelanih z raztopino NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$)

Iz sprememb povečanja mase vlaken je razvidno, da vzorec *vis-18 L* navzame večjo količino vode v primerjavi z neobdelanimi viskozniimi vlakni, poleg tega pa tudi kasneje doseže plato področje. To kaže na večji volumen praznin, ki jih voda lahko zapolni na višjo stopnjo hidrofilnosti.

Izboljšanje dostopnosti funkcionalnih skupin na površini celuloznih vlaken daje bolj negativne vrednosti ζ -potenciala, kar je odraz bolj nabite površine. [121] V našem primeru se po alkalnih obdelavah množina disociacijskih funkcionalnih skupin ni povečala (-COOH), saj med neobdelanimi in različno predobdelanimi vlakni ni razlik v predvideni izoelektrični točki, katerim se krivulje približujejo pri nizkih pH vrednostih. Regularna viskozna vlakna sicer nimajo izoelektrične točke, so negativno nabita v celotnem pH področju, vendar pa bi v primeru povečanja disociacijskih kislih skupin lahko pričakovali spremembe v izoelektrični točki, tj. drugačno obliko krivulje $\zeta=f(\text{pH})$. Prisotne OH skupine pa ne disociirajo v merjenem pH področju.

Zaključimo lahko, da so razlike v ζ -potencialu preiskovanih vzorcev v našem primeru posledica strukturnih in morfoloških sprememb, ki smo jih povzročili z alkalnimi obdelavami ter različnimi načini sušenja. Še posebej v primeru liofiliziranih vzorcev smo dosegli izrazito zmanjšanje ζ -potenciala, kar kaže na njihovo izboljšano hidrofilnost.

4.4 Sinteza delcev magnetita

Delce magnetita smo pripravili pri treh različnih molarnih razmerjih Fe^{2+} in Fe^{3+} ter z različnimi načini dodajanja reagentov. Sintetizirali smo 9 vzorcev, ki so razdeljeni v tri serije:

serija A

- A0,5* takojšnje mešanje raztopin prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,2 \text{ M}$) in katalizatorja
- A0,75* takojšnje mešanje raztopin prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,133 \text{ M}$) in katalizatorja
- A1* takojšnje mešanje raztopin prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$) in katalizatorja

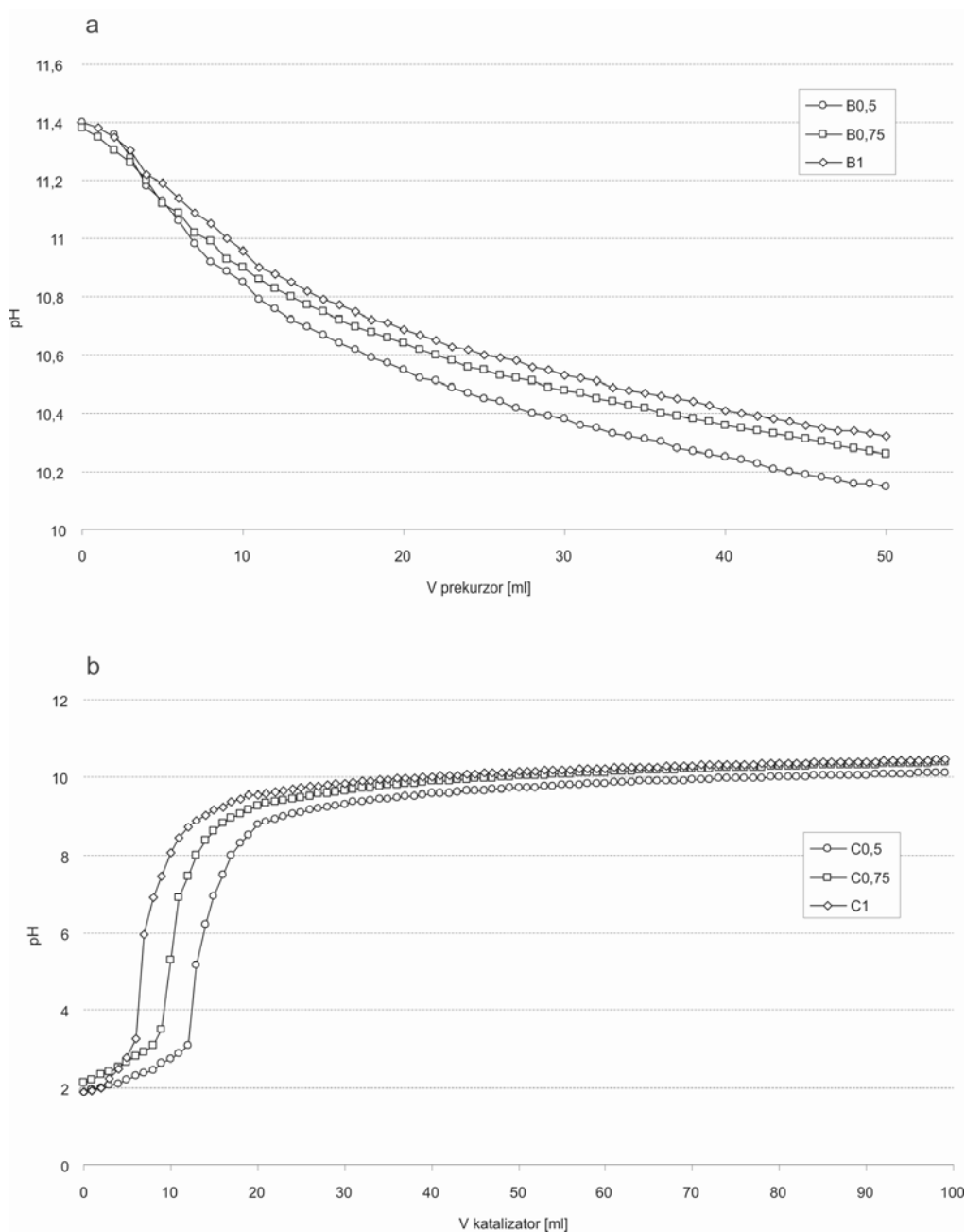
serija B

- B0,5* doziranje raztopine prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,2 \text{ M}$) v raztopino katalizatorja
- B0,75* doziranje raztopine prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,133 \text{ M}$) v raztopino katalizatorja
- B1* doziranje raztopine prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$) v raztopino katalizatorja

serija C

- C0,5* doziranje raztopine katalizatorja v raztopino prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,2 \text{ M}$)
- C0,75* doziranje raztopine katalizatorja v raztopino prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,133 \text{ M}$)
- C1* doziranje raztopine katalizatorja v raztopino prekurzorja ($\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0,1 \text{ M} : 0,1 \text{ M}$).

Pri serijah B in C smo spremljali spremembo pH vrednosti v reakcijskem sistemu v odvisnosti od dodanega volumna posameznega reagenta. Na sliki 4.11 so prikazane titracijske krivulje za oba sintezna postopka pri različnih molarnih razmerjih $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.



Slika 4.11: Titracijski krivulji za a) sintezni postopek B (titriranje raztopine prekurzorja v raztopino baze) in b) sintezni postopek C (titriranje raztopine baze v raztopino prekurzorja)

Kemijsko reakcijo, ki poteče pri so-obarjanju železovih soli v prisotnosti raztopine alkalije, lahko zapišemo kot:



kjer oblika zapisa $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ponazarja stehiometrično razmerje $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2$.

Z uporabo presežnega volumna raztopine amoniaka pri vseh sinteznih postopkih smo zagotovili popolno obarvanje železovih ionov in tudi preferenčno sintezo magnetita, napram drugim oblikam železovega oksida. [140] Poleg presežnega volumna pa tudi sama šibkost raztopine amoniaka (v primerjavi z raztopinami NaOH, KOH ali LiOH) minimizira možnost nastanka nemagnetnih faz oz. nemagnetnih železovih oksidov, npr. goethita. [39] Rezultat vseh sinteznih postopkov je črna magnetna tekočina oz. po sušenju fin črn prah, obe obliki materialov pa se odzivata na delovanje magnetnega polja permanentnega magneta. Ti dve opažanji sta prva indikatorja za nastanek delcev magnetita.

Postopek A

Pri postopku A smo v raztopino amoniaka, ob konstantnem in hitrem mešanju, dodali mešanico raztopin železovih soli. Reakcijski sistem se je v trenutku obarval črno in opaziti je bilo takojšnje obarvanje trdnih delcev.

Postopek B

V primeru postopka B se je raztopina amoniaka prav tako že ob prvem dodatku raztopine železovih soli obarvala črno, kar je prvi znak za začetek formacije magnetita. Sinteza poteče v trenutku. V zelo alkalnem reakcijskem sistemu obstaja velika množina hidroksilnih skupin (OH^-), ki takoj zreagirajo z dodanimi pozitivno nabitimi železovimi ioni. Obenem pa je pri uporabljenih pogojih (nizka oz. sobna temperatura in visok pH) nasprotna reakcija, tj. raztapljanje formiranih delcev, zelo počasna. [105] Pri postopku B (kot tudi pri postopku A) je raztopina amoniaka vse od začetka, preko konstantnega dovajanja železovih soli, nasičena s Fe^{2+} in Fe^{3+} . Iz krivulje za sintezo B (slika 4.11 a) je razvidno le postopno nižanje pH vrednosti reakcijskega sistema v odvisnosti od dodane količine železovih soli in sicer od $\sim 11,4$ do $\sim 10,2$ v odvisnosti od molarne razmerja mešanice železovih soli.

Sintezni postopek B predstavlja odprti reakcijski sistem, pri katerem je izvor reaktantov (prekurzor) izven reakcijske zmesi in se konstantno dovaja v reakcijski sistem. V zaprtih sistemih se izvor prekursorja nahaja znotraj reakcijskega sistema. [122] Glavna karakteristika

takšnih odprtih sistemov je nesorazmeren nastanek jeder v trenutku dodatka prekursorja, saj pride v lokaliziranem področju dodajanja do visokega prenasičenja. Nastala jedra se sicer sproti raztapljajo, vendar pride zaradi akumulacije prekursorja, kot posledice raztapljanja, do ponovne prenasičenosti in določena jedra začno na ta račun rasti. Rast in raztapljanje jeder poteka preko Ostwaldove pogrobitve. Kim in sodelavci poročajo, da čisti magnetit nastane z dodajanjem raztopine Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov v razmerju 1:2 v raztopino alkalije. [65]

Postopek C

Pri postopku C smo izvedli sintezo magnetita v obratni smeri, tj. v raztopino železovih soli smo enakomerno in konstantno dovajali raztopino amoniaka. V tem primeru je bila množina OH^- ionov v reakcijskem sistemu s pričetkom sinteze omejena, posledica česar je bila, v nasprotju s postopkoma A in B, kasnejša formacija magnetita. V začetni fazi dodajanja amoniaka raztopini železovih soli (oranžna barva) je le-ta postala z vsakim dodatkom bolj motna, kar je kazalo na nastanek vmesnih produktov so-obarjanja, sama barva pa se ni občutno spremenila. Šele pri določeni količini dodanega katalizatorja (raztopina amoniaka) je prišlo do hitrega obarvanja sistema črno zaradi obarvanja magnetita. Ta točka je razvidna iz prevoja titracijske krivulje na sliki 4.11 b. Potrebna količina raztopine amoniaka je odvisna od kislosti raztopine prekursorja oz. od molarne razmerja med Fe^{2+} in Fe^{3+} ; v primeru $r = 1$ se je obarvanje magnetita začelo že pri ~ 7 ml raztopine NH_4OH , medtem ko je v primeru $r = 0,5$ obarvanje nastopilo pri 13 ml alkalne raztopine katalizatorja.

Nastanek prevoja v titracijski krivulji je posledica različne reaktivnosti komponent raztopine prekursorja v tem pH področju. V vodnih raztopinah železovih kationov le-ti tvorijo vodne komplekse ($[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$), v katerih je polarnost vodnih molekul močno odvisna od oksidacijskega stanja in velikosti kationa. Fe^{3+} vodni kompleksi so zato bolj kisli od Fe^{2+} kompleksov in posledično poteče hidroksilacija železovih ionov v zelo različnih pH področjih. [52] Hidroksilacija Fe^{3+} ionov poteče z dodatkom baze pri pH 2 [115], medtem ko je za hidroksilacijo dvovalentnih železovih ionov znaša potrebna pH vrednost višja od 6 – 7. [52] Prvi, položni, del titracijske krivulje označuje hidroksilacijo Fe^{3+} ionov, ki poteče neodvisno od prisotnosti vodnih kompleksov, ki jih tvori Fe^{2+} , ki ne reagirajo z OH^- skupinami v tako kislem področju. [106] Pri pH 3 se trivalentni železovi ioni v celoti preoblikujejo v ferihidrit, ki je zaradi svoje nizke strukturne urejenosti termodinamično nestabilen; v ta

vmesni produkt se vgradijo Fe^{2+} ioni in tvorijo z njim urejen kompleks, ki se zaradi visoke elektronske mobilnosti med Fe^{2+} in Fe^{3+} uredi v spinelno fazo, tj. magnetit. [38] Iz slike 4.11 b je razvidno, da se pri vseh treh molarnih razmerjih železovih soli okoli pH vrednosti 3 začne strmo naraščanje titracijske krivulje, ki označuje vgrajevanje Fe^{2+} ionov v nastali ferihidrit in s tem nastajanje magnetitne faze; ta preskok v sistemu smo opazili tudi z obarvanjem raztopine črno, ki je nastopilo v tej točki. V področju pH vrednosti 9-10 pa strmo naraščanje titracijske krivulje preide v plato področje. Gupta s sodelavci predvideva popolno obarvanje magnetita v pH področju 9-14. [40] Ruby in sodelavci [106] poročajo o nastanku titracijskih krivulj z dvema prevojema, kar pa je verjetno v največji meri (poleg različnih molarnih razmerij in uporabljenih kemijskih reagentov) posledica počasnega dodajanja baze (NaOH) v raztopino prekursorja. Dodajali so 0,55 ml / min, medtem ko smo se v našem primeru odločili za dosti hitrejšo dodajanje in sicer 1 ml / 5s. S takšnim dodajanjem smo se izognili morebitni neželeni oksidaciji železovih II soli v Fe^{3+} pred samim nastankom magnetita, poleg tega pa bi lahko s počasnim dodajanjem tudi tvegali lokalno koncentracijo nastalih intermediatov. S hitrim dodajanjem baze je so-obarvanje temu primerno potekalo hitro in obstaja verjetnost, da je bil reakcijski sistem prehiter oz. premalo občutljiv za določene pojave, ki bi se lahko odražali na obliki titracijskih krivulj.

pH vrednost reakcijskega sistema, tj. njegova kislost ter ionska moč predstavljajo odločilne parametre, ki diktirajo velikost nastalih delcev magnetita. [130] Dejstvo, da kislost sistema tako pomembno vpliva na velikost, priča o tem, da je velikost nastalih delcev odvisna predvsem od termodinamičnih pogojev in ne od kinetike, tj. procesov nukleacije in rasti. [52] Postopek C nam torej omogoča nadzor nad reakcijami železovih ionov v kislem področju in s tem nastali produkt; postopno višanje pH vrednosti v prekuzorskem sistemu vzpostavi pogoje, pri katerih se postopoma obe vrsti ionov hidroksilirata ter tudi oborita v obliki magnetita.

Opisana različna kemijska reaktivnost mešanice železovih ionov in pomembnost le-te za končni produkt, je eden od aspektov so-obarjanja, ki ga pri postopkih A in B ni mogoče nadzorovati in diktirati v takšni meri kot pri postopku C. V primeru prvih dveh postopkov poteče namreč celotna sinteza pri visokih vrednostih pH; obe vrsti železovih ionov hidroksilirata istočasno. Med drugim se tvorijo kompleksi med Fe^{2+} in OH skupinami v

raztopini, ki jih pri postopku C ni bilo pričakovati, saj predvidevamo, da se Fe^{2+} ioni še pred prehodom sistema v bazno področje vgradijo v nastali ferihidrit (Fe^{3+}/OH kompleks) in ga uredijo v magnetit.

Gnanaprakash in sodelavci [39] so s študijem sistema sinteze Fe_3O_4 , ki je podobna postopku C v raziskavi, ugotovili, da hitra rast delcev magnetita nakazuje na zanemarljivo vlogo Ostwaldove pogrobitve med fazo so-obarjanja. Razlog za to sta predvsem nizka stopnja topnosti oksidov in dominantnost visoke elektronske mobilnosti med Fe^{2+} in Fe^{3+} ioni, ki narekujejo urejanje v spinelno fazo.

Titracijske krivulje smo uporabili za izbor najprimernejšega postopka za sisteme z vlakni. Za *in situ* sintezo delcev na vlaknih, kjer smo vlakna impregnirali z raztopino prekursorja, je postopek C manj primeren, saj je mešanica prekursorja (železove soli) zelo kislja in lahko pričakujemo poškodbe vlaken po daljši izpostavitvi oz. impregnaciji. Za dodajanje vlaken v reakcijski sistem sta se kot najprimernejša pokazala postopka A in B, saj v teh dveh primerih sinteza v celoti poteče v baznem področju, tj. področju, ki je primerno za celulozna vlakna. Slabost teh postopkov pa je hiter nastanek delcev magnetita in lahko pričakujemo, da ne dopuščata dosti možnosti za bolj kontrolirano in vlaknom prirejeno sintezo delcev oz. potek sinteze, ki bi ga lahko pogojevala prisotna vlakna.

RENTGENSKA ANALIZA DELCEV MAGNETITA

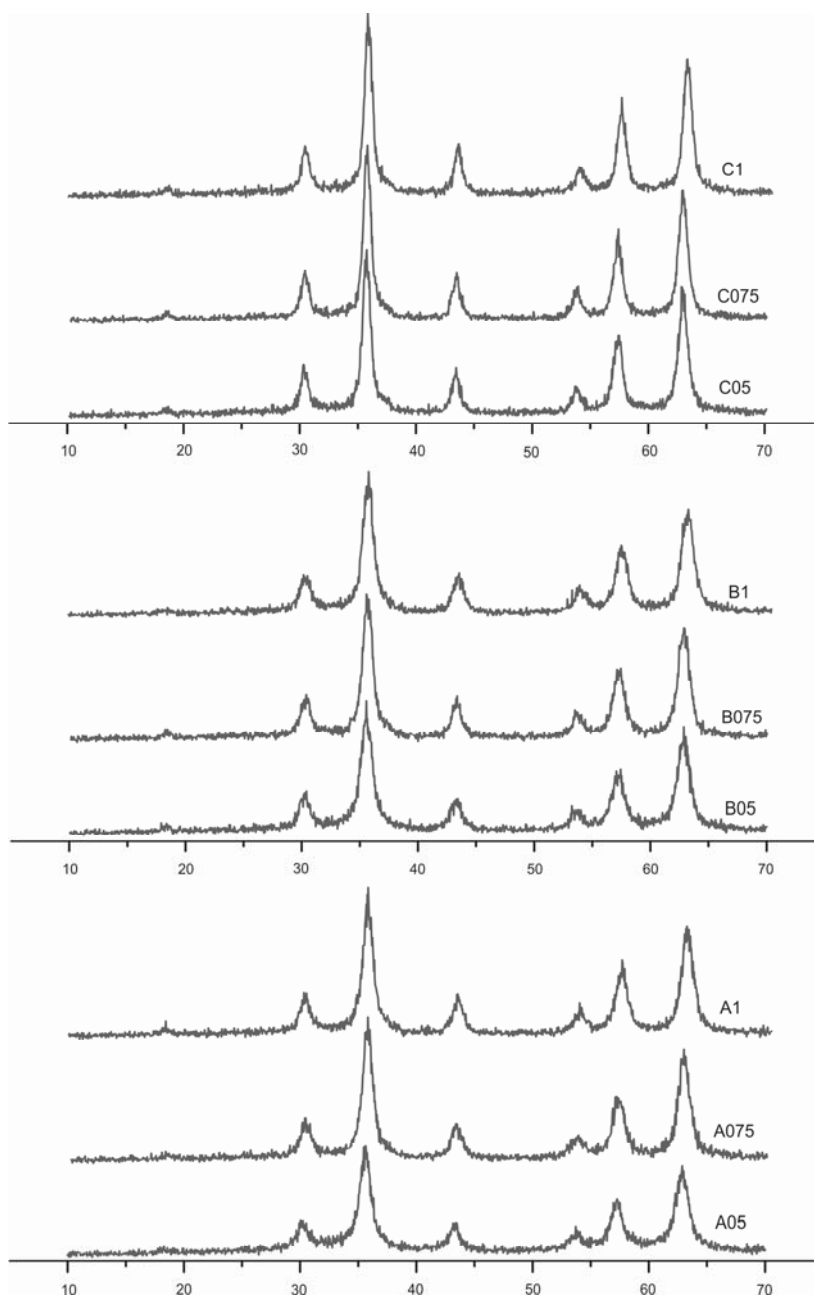
Rentgensko praškovno analizo smo uporabili za določitev kristalne strukture sintetiziranih delcev železovega oksida in za izračun velikosti kristalitov s pomočjo Scherrerjeve enačbe. Analizo smo izvedli na posušenih in zdrobljenih delcih magnetita. Na sliki 4.12 so podane difrakcijski uklonske krivulje delcev, z maksimumi kristalografskih ravnin v odvisnosti od uklonskih kotov 2Θ . Magnetit ima inverzno spinelno kristalno strukturo. V večini primerov ga je na podlagi rentgenskih spektrov težko ločiti od maghemita, ki je prav tako spinelni kristal s pozicijami uklonskih maksimumov blizu tistim od magnetita. [22, 65] Glede na prisotnost in odsotnost določenih kristalografskih ravnin, ter intenziteto maksimumov, pa

lahko sklepamo o pretežni sestavi sintetiziranih delcev. V preglednici 4.6 so podane vrednosti uklonskih kristalografskih ravnin na sipalnih krivuljah.

Preglednica 4.6: Vrednosti uklonskih kotov 2Θ za sintetizirane delce magnetita

2Θ [°]								
A05	A075	A1	B05	B075	B1	C05	C075	C1
30,04	30,24	30,12	30,4	30,28	30,08	30,16	30,2	30,2
35,64	35,6	35,6	35,56	35,48	35,64	35,6	35,6	35,52
43,4	43,28	43,24	43,44	43,28	43,36	43,28	43,28	43,28
53,72	53,76	53,64	53,24	53,44	53,64	53,64	53,76	53,76
57,28	57,06	57,28	57,44	57,44	57,2	57,32	57,24	57,2
62,88	62,84	62,8	62,88	62,88	62,92	62,68	62,8	62,8

Vrednosti kotov, pri katerih se pojavljajo najintenzivnejši ukloni kristalografskih ravnin za različne delce, odstopajo le minimalno druga od druge. Glede na položaj maksimumov (vrednosti 2Θ) lahko sklepamo na nastanek Fe_3O_4 . [Si et al., 2004] Martinez-Mera in sodelavci [88] navajajo odsotnost uklonskega maksimuma pri $2\Theta = 15^\circ$ kot indikator odsotnosti maghemitne faze, medtem ko Maity in sodelavci [84] razlagajo dodaten maksimum pri $2\Theta \approx 32,8^\circ$ kot indikator prisotnosti dodatne faze in sicer $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Teh maksimumov, ne glede na uporabljen postopek, ni prisotnih v WAXS spektrih delcev, ki smo jih sintetizirali in lahko bi sklepali, da teh oblik železovega oksida ni prisotnih v analiziranih prahovih. Ker pa smo izvedli sinteze pri ambientnih pogojih, v prisotnosti kisika, lahko pričakujemo delno oksidacijo magnetita v maghemit. Ker je ločevanje teh dveh faz na osnovi praškovnih difraktogramov dvoumno, lahko sklepamo, da je naš produkt mešanica obeh faz. Črna barva končnih produktov (magnetne tekočine in posušeni delci) kaže, da je dominantna faza magnetit, saj je čisti maghemit rdeče-rjave barve.



Slika 4.12: Širokokotne rentgenske uklonske krivulje sintetiziranih delcev železovega oksida serij A, B in C

Glede na študijo Yamaure in sodelavcev [141] lahko iz dobljenih rentgenskih krivulj zaključimo, da v naših vzorcih tudi ni prisotnih faz Fe-OOH ($2\theta = 21,22^\circ$), Fe_2O_3 ($2\theta = 33,15^\circ$) in Fe(OH)_3 ($2\theta = 26,38^\circ$).

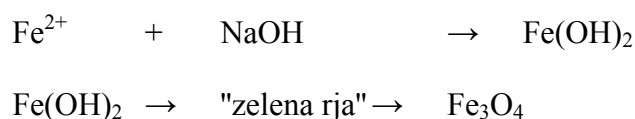
Širina uklonskih maksimumov daje informacijo o velikosti kristalov. [9] Široki maksimumi nakazujejo na manjše delce, medtem ko so ožji maksimumi posledica uklonskega

žarka na večjih kristalih. Iz WAXS krivulj je jasno razvidno, da so maksimumi na krivuljah vzorcev serije C, ožji v primerjavi z maksimumi na krivuljah serij A in B. S pomočjo Scherrerjeve enačbe je mogoče določiti velikost kristalov iz širine najintenzivnejšega vrha v XRD spektru vzorca. V preglednici 4.7 so podane izračunane vrednosti velikosti kristalov sintetiziranih delcev magnetita.

Preglednica 4.7: Velikosti kristalov sintetiziranih delcev magnetita (d_{XRD}), določenih s Scherrerjevo enačbo

d [nm]								
A05	A075	A1	B05	B075	B1	C05	C075	C1
7,3	7,8	7,9	7,02	8,1	7,6	10,4	11,1	10,7

Velikosti kristalov sintetiziranih delcev izhajajo iz širine uklonskih maksimumov. Širši maksimumi na rentgenskih sipalnih krivuljah vzorcev serij A in B izvirajo iz nižjih vrednosti velikosti delcev, medtem ko so velikosti delcev serije C primerno večje in tem ustrezna je tudi širina najintenzivnejšega vrha. Na splošno so delci, sintetizirani pri molarnih razmerjih r 0,75 in 1 večji od tistih, za katere smo uporabili stehiometrično razmerje $r = 0,5$. Razlike v velikostih znotraj posameznih serij lahko razlagamo z uporabo različnih koncentracij prekurzorjev. V primeru nestehiometričnih razmerij 0,75 in 1 obstaja v reakcijskem sistemu presežek dvovalentnih železovih ionov, ki v prisotnosti baze tvorijo $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ta oblika se oksidira v trivalentne železove okside, ter počasi sprošča Fe^{3+} ione, ki reagirajo s Fe^{2+} intermediati. V takšnih primerih se tvorijo večji delci magnetita, kar poteče po naslednji reakcijski shemi:



V primeru presežka Fe^{2+} ionov pri $\text{pH} \sim 10$ se v reakcijski zmesi tvori kot intermediat "zelena rja" ("green rust"), ki pa je v prisotnosti presežne koncentracije OH^- ionov nestabilna in se pretvarja v magnetit. [106] Takšen mehanizem nastanka magnetita lahko torej

pričakujemo v sistemu, kjer ne obstaja stehiometrično razmerje med dodanimi dvo- in trivalentnimi železovimi ioni, ki bi se istočasno porabljali za tvorbo magnetita. Magnetit, ki nastane naknadno iz vmesnih produktov, ki so posledica oksidacije presežka Fe^{2+} ionov, je praviloma večjih dimenzij. [108, 150]

Razlike v velikostih delcev med posameznimi serijami so posledica uporabljenega sinteznega postopka oz. vrstnega reda dodajanja reagentov. V primerih serij A in B, kjer smo sintetizirali delce manjših velikosti, potečejo sinteze v celoti v alkalnem področju. Pri $\text{pH} > 10$ je v reakcijski zmesi prisotna presežna množina OH^- ionov, hitro dodajanje železovih soli pa zagotavlja konstantno količino železovih ionov. V takšni situaciji pride do trenutnega nastanka velike količine jeder, katerih površine so v močno alkalnem področju popolnoma nabite. Površinska napetost, ki je glavni dejavnik pri rasti delcev, se pri takšnih pogojih med formacijo delcev zmanjša in posledično velikost delcev magnetita ne narašča med sintezo, saj preide sistem delcev v termodinamično stabilno stanje. [38] Predvideva se da, hitrost dodajanja nima odločujočega vpliva na velikost nastalih delcev. Obarjanje železovih ionov je dovolj hitro za porabo lokalnih hidroksiliranih železovih intermediatov, tako da ne pride do interakcij z že oblikovanimi delci in ti ne služijo kot sekundarna jedra. [130] V primeru postopka C, kjer se je oblikovanje delcev začelo v kislem področju in končalo v baznem z dodajanjem raztopine amoniaka, pa pričakujemo počasnejši nastanek jeder in s tem tudi več časa za rast delcev, saj je v reakcijskem sistemu na začetku omejena količina OH^- ionov, potrebnih za so-obarjanje. Večje delce so s takšnim načinom dodajanja v primerjavi z dodajanjem železovih soli v raztopino baze sintetizirali tudi Aono in sodelavci. [5]

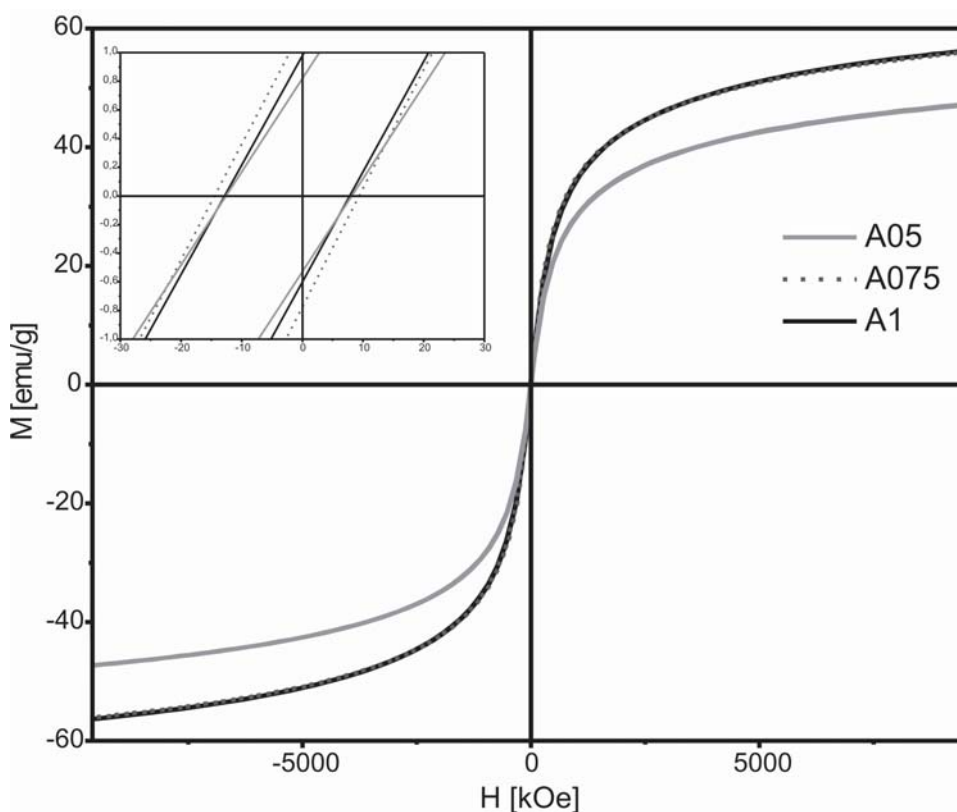
Oblika difrakcijskih vrhov oz. njihova ostrina pa kaže tudi na stopnjo urejenosti kristaline strukture dobljenih delcev. Delci serije C, pri vseh uporabljenih molarnih razmerjih med Fe^{2+} in Fe^{3+} , se ponašajo z višjo stopnjo urejenosti v pri merjavi z delci serij A in B. Postopek C (doziranje raztopine katalizatorja v mešanico prekursorja) zagotavlja preko počasnejše nukleacije (kot je opisano zgoraj), formacijo večjih delcev z izboljšano kristaliničnostjo. Bolj urejena kristalna struktura je posledica kontrolirane sinteze, saj ob dodatku reagentov v reakcijsko zmes ne pride do trenutnega nastanka jeder. Manjše velikosti delcev, ki smo jih sintetizirali s postopkoma A in B, lahko povežemo tudi z nižjo stopnjo

kristaline urejenosti, ki jo izkazujejo njihove WAXS uklonske krivulje in predvidevamo na nedokončano rast kristalov. [93]

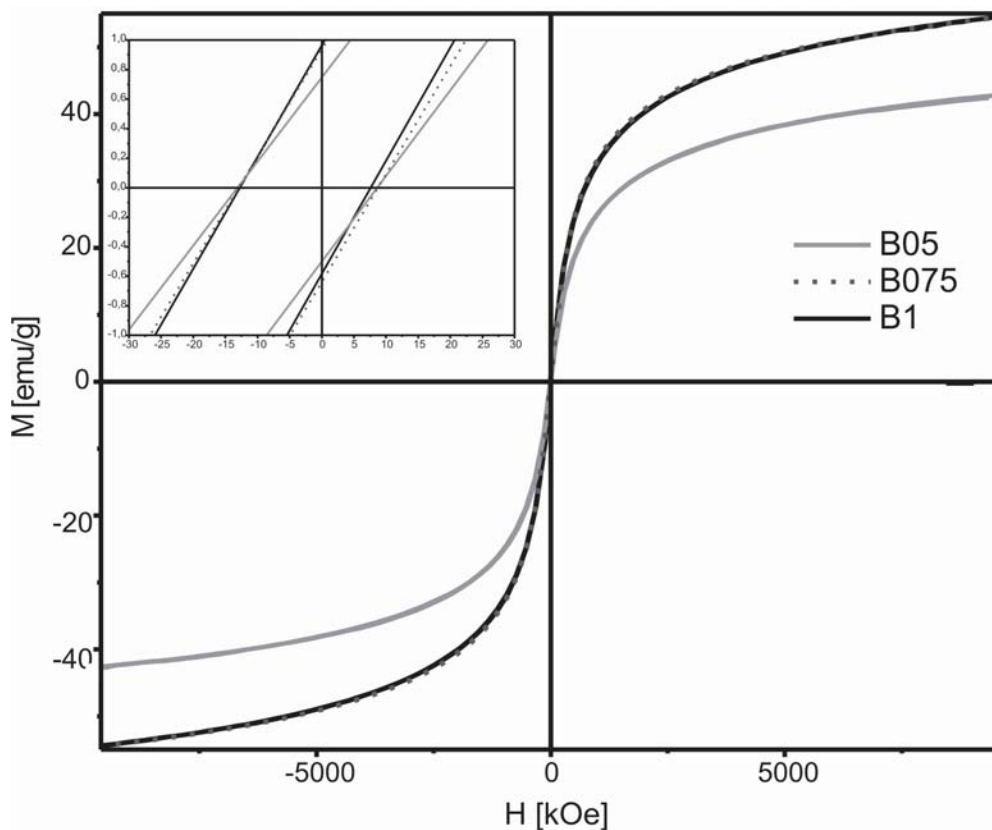
MAGNETNE LASTNOSTI DELCEV MAGNETITA

Magnetne lastnosti in s tem magnetni značaj vzorcev prahov (posušeni in zdrobljeni delci magnetita) smo določili z merjenjem stopnje magnetizacije v odvisnosti od jakosti apliciranega magnetnega polja. Krivulje magnetizacij za delce magnetita, sintetizirane po različnih postopkih, so prikazane na slikah 4.13, 4.14 in 4.15.

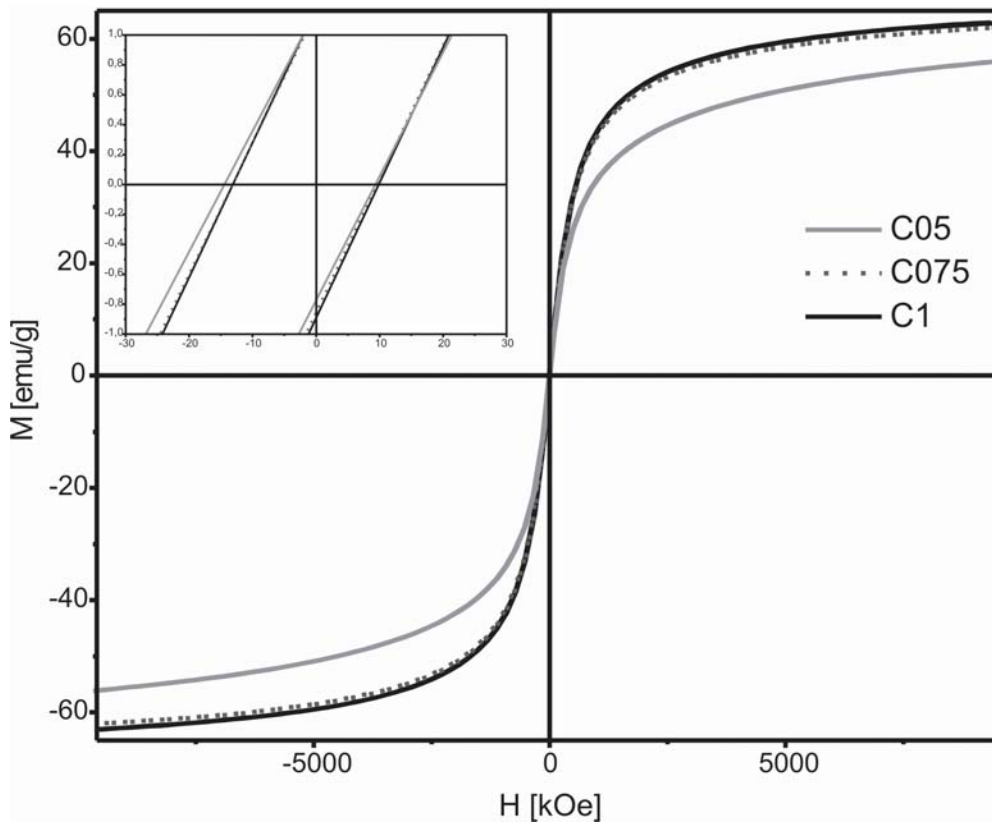
Magnetizacijske krivulje ne izkazujejo histereznih zank in kot je razvidno iz slik 4.13, 4.14 in 4.15, sintetizirani delci izkazujejo tipične superparamagnetne lastnosti. [74]



Slika 4.13: Magnetizacijske krivulje sintetiziranih delcev železovega oksida po postopku A



Slika 4.14: Magnetizacijske krivulje sintetiziranih delcev železovega oksida po postopku B



Slika 4.15: Magnetizacijske krivulje sintetiziranih delcev železovega oksida po postopku C

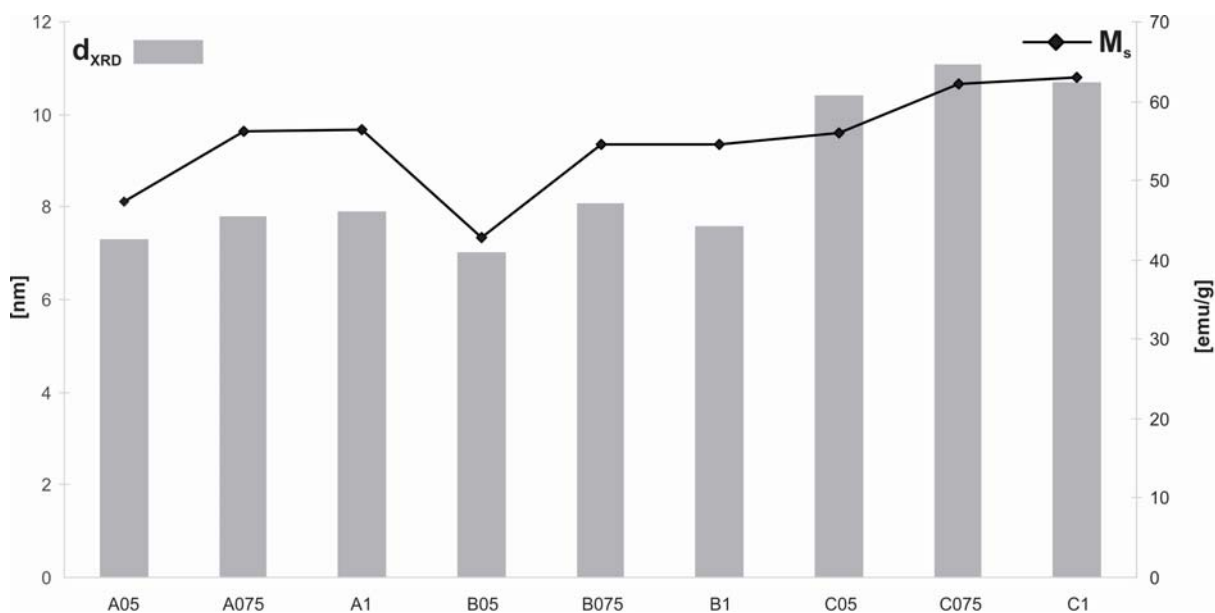
Magnetizacijske krivulje so bile izmerjene pri sobni temperaturi, tj. je pri pogojih, kjer so delci magnetita določenih dimenzij superparamagnetni; termična energija premaga energijsko bariero, ki jo predstavlja anizotropija delcev [135], v odsotnosti magnetnega polja pa so vrednosti remanentne magnetizacije in koercivnosti zelo nizke, delci železovega oksida pa dosegajo relativno visoke vrednosti nasičene magnetizacije. Vrednosti nasičene magnetizacije (M_s), remanentne magnetizacije (M_r) in koercivnosti (H_{ci}) delcev, dobljene iz krivulj odvisnosti magnetizacije od magnetnega polja, so podane v preglednici 4.8, vključno z izračunanim razmerjem med M_s in M_r , ki predstavlja remanenco materiala.

Preglednica 4.8: Magnetne lastnosti sintetiziranih delcev

	A05	A075	A1	B05	B075	B1	C05	C075	C1
M_s [emu/g]	47,35	56,21	56,47	42,89	54,6	54,61	55,92	62,15	63,07
M_r [emu/g]	0,6738	0,9707	0,7899	0,6229	0,7881	0,7745	0,9120	1,0031	1,0361
M_r/M_s	0,014	0,017	0,013	0,014	0,014	0,014	0,016	0,016	0,016
H_{ci} [Oe]	10,364	11,897	10,311	10,857	10,836	10,183	11,253	11,360	11,478

Vrednosti nasičene magnetizacije (M_s) se za sintetizirane delce nahajajo v razponu od ~42 emu/g do ~63 emu/g, pri čemer so vrednosti za vzorce serij A in B približno v enakem velikostnem razredu, medtem ko so za vzorce serije C višje. Magnetizacijske vrednosti za vzorce različnih serij, sintetiziranih z enakimi molarnimi razmerji, torej A05, B05 in C05 itd., sledijo enakemu trendu, tj. pri $r=0,5$ so v vseh treh sinteznih postopkih določene najnižje vrednosti nasičene magnetizacije, medtem ko se pri vrednostih $r=0,75$ in 1 v vseh primerih (A, B in C) vrednosti M_s višje. Iz preglednice 4.7 je razvidno, da so vrednosti velikosti delcev, ki so bili oblikovani z $r=0,5$ v povprečju najnižje, medtem ko se delci z nestehiometričnim razmerjem $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ večji. Glede na to prvo opažanje in dejstvo, da je superparamagnetizem delcev odvisen od njihove velikosti in anizotropije, lahko v prvi vrsti razlagamo razlike v izmerjenih nasičenih magnetizacijah na podlagi velikosti sintetiziranih delcev. Vrednosti nasičene magnetizacije se z nižanjem velikosti delcev manjšajo. [141, 149] V primeru enodomenskih delcev pride z manjšanjem velikosti kristalov do pojava nagiba površinskih spinov, ki jih je tako težko uravnati s smerjo apliciranega magnetnega polja (magnetno neaktiven sloj na površini) [27] in termične fluktuacije. Termična fluktuacija zelo pomembno

vpliva na magnetne lastnosti delcev, ko so velikosti le-teh dovolj majhne in tako preidejo v stanje superparamagnetizma. [102] V tem področju je energija delca primerljiva s termično energijo kT , kjer je k Boltzmannova konstanta. Pri takšnih pogojih diktira vrtenje magnetnega vektorja termična fluktuacija, zaradi česar ne more doseči permanentne usmeritve v zrnu delca. Leslie-Pelecky [74] navaja 128 nm kot velikost za eno-domenske delce Fe_3O_4 , medtem ko za kritično velikost, pod katero nastopi superparamagnetizem, predvideva Yamaura [141] 26 nm, Cornell [22] pa 10 nm. Iz preglednice 4.7 je razvidno, da se vsi sintetizirani delci, z izjemo delcev serije C, ki v manjši meri odstopajo, nahajajo pod mejo 10 nm in izkazujejo superparamagnetne lastnosti. Nadaljnje manjšanje velikosti delcev pa se odraža v manjših vrednostih nasičene magnetizacije. V primeru serije B, kjer so delci v povprečju najmanjši, smo določili tudi povprečno najmanjše vrednosti M_s . Izstopata sicer vzorca z večjima premeroma, B075 in B1, sintetizirana z molarim razmerjem $r=0,75$ in $r=1$, katerih nasičena magnetizacija je primerljiva s tistimi, ki smo jih dosegli pri vzorcih serije A, ki so bili sintetizirani pri istih vrednostih r . Podoben trend zasledimo znotraj serije C; vzorca z nestehiometričnim razmerjem med Fe^{2+} in Fe^{3+} se ponašata z znatno višjimi vrednostmi M_s v primerjavi s tistimi, določenimi za C05, tj. vzorec, za katerega smo uporabili stehiometrično razmerje $r=0,5$. Na sliki 4.16 je predstavljen grafični prikaz odvisnosti nasičene magnetizacije od velikosti delcev železovega oksida.



Slika 4.16: Vrednosti nasičene magnetizacije sintetiziranih delcev železovega oksida in njihovi premeri

Iz slike 4.16 je očitno, da velikost delcev ni edini dejavnik, ki vpliva na obnašanje delcev v prisotnosti magnetnega polja in s katerim lahko razložimo razlike v vrednostih nasičene magnetizacije. Vzorca C05 in C1 po velikostih delcev, izračunanih po Scherrerjevi enačbi odstopata le v manjši meri v svojih premerih (C05; 10,4 nm in C1; 10,7 nm), vendar dosega C1 znatno višjo nasičeno magnetizacijo. Podoben odnos znotraj serije A obstaja med vzorcema A075 in A05, kjer so kljub manjšim razlikam v velikostih, vzorca razlikujeta v svojih magnetnih lastnostih. Stopnjo urejenosti kristalne strukture navajajo v raziskavah delcev magnetita kot enega pglavitnih faktorjev vpliva na dosežene vrednosti nasičene magnetizacije. [136, 135, 27] Med pglavitne razloge za zmanjšanje magnetizacije lahko poleg površinske neurejenosti, ki je posledica majhnih premerov delcev, štejemo predvsem razporeditev kationov v kristalni strukturi delcev. Magnetit namreč kristalizira v kubično celico, v kateri se železo nahaja v dveh valenčnih stanjih. Fe_3O_4 lahko zapišemo kot $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, pri čemer se FeO sestoji iz Fe^{2+} in Fe_2O_3 iz Fe^{3+} . Trivalentni železovi ioni zasedajo tetraedrične stranice in polovico oktaedričnih, dvovalentni pa zasedajo preostalo polovico oktaedričnih stranic. Magnetni momenti na oktaedričnih stranicah so anti-feromagnetni, medtem ko so na tetraedričnih stranicah urejeni feromagnetno. Proces kristalizacije in z njim oblikovanje delcev lahko pri različnih pogojih vplivata na porazdelitev Fe^{2+} in Fe^{3+} ionov glede na njihove položaje v kristalni rešetki ter na interakcije med njimi in posledično na magnetne lastnosti. Tudi v našem primeru lahko sklepamo na vpliv urejenosti kristalne strukture na magnetne lastnosti. Omenili smo že, da WAXS rentgenski spektri sintetiziranih vzorcev z ostrino in intenziteto difrakcijskih vrhov dajejo informacijo o urejenosti oz. stopnji kristalnosti delcev. Iz slike 4.12 je razvidno, da imajo delci serije C bolj urejeno kristalno strukturo, ki v kombinaciji z velikostjo dajejo višje vrednosti nasičenih magnetizacij.

Z merjenjem nasičene magnetizacije lahko tudi okvirno določimo sestavo sintetiziranih delcev oz. prisotnost določenih faz železovih oksidov, saj imajo ti zelo specifične magnetne lastnosti. Maity je s sodelavci [84] na podlagi skoraj identičnih vrednosti nasičenih magnetizacij delcev železovega oksida, ki so bili sintetizirani pri različnih molarnih razmerjih Fe^{2+} in Fe^{3+} ugotovila, da se vsi delci sestojijo iz enake magnetne faze. Primerjava magnetizacijskih vrednosti znotraj posamezne serije (različna molarna razmerja z istim sinteznim postopkom) v našem primeru pokaže, da se vrednosti sicer razlikujejo, vendar, kot smo že opisali, so delci znotraj posamezne serije različnih velikosti, kar vpliva na končno

izmerjeno magnetizacijo. Poleg tega pa tudi primerjava rentgenskih spektrov dokazuje, da so delci, sintetizirani z istim postopkom, vendar z različno sestavo reakcijskega sistema, identični v svoji kemijski strukturi, saj se uklonske krivulje med sabo ujemajo. Na podlagi teh ugotovitev lahko izključimo, da so nižje magnetizacijske vrednosti delcev (npr. delci v vseh treh serijah z $r=0,5$) posledica prisotnosti drugih oblik železovega oksida, ki bi se v produktu pojavili kot dodatna, nezaželena faza. Gnanaprakash in sodelavci [38] so, npr., spremljali vpliv povečanja količine goethita (FeOOH), anti-feromagnetnega železovega oksihidroksida, na magnetizacijske lastnosti sintetiziranega Fe₃O₄; s povečevanjem FeOOH kot primesi v magnetitu, se je nižala nasičena magnetizacija slednjega, vse do končne vrednosti 2,5 emu/g.

Ker smo izvedli sintezo v ambientnih pogojih, lahko predvidevamo, da naši delci predstavljajo kombinacijo dveh železovih oksidov in sicer magnetita (Fe₃O₄) ter v manjši meri maghemita (γ -Fe₂O₃). Maghemit je namreč pogosta oblika primesi pri sintezi magnetita; eden od načinov pridobivanja maghemita je npr. topotaktična oksidacija magnetita. Posledica oksidacije magnetita v maghemit je spremenjena porazdelitev kationov železa v strukturi delca ter prisotnost praznin v kristalni rešetki, kar vpliva na vrednosti nasičenih magnetizacij s spremembo magnetnega odziva. Za maghemit so bile določene nižje vrednosti nasičene magnetizacije v primerjavi z magnetitom. Donadel in sodelavci [26] pripisujejo vrednost nasičene magnetizacije delcev sintetiziranega magnetita 33 emu/g mešanici Fe₃O₄ in γ -Fe₂O₃. Nižje vrednosti nasičenih magnetizacij za magnetit pripisujejo delni oksidaciji v maghemit tudi Yamaura in sodelavci [141] in Maity s sodelavci [84]. Še posebej v primeru delcev, katerih velikost je nižja od 10 nm, se predvideva oksidacija površinskih kationov v Fe³⁺ in s tem nastanek maghemita na površini delcev. [38] To površinski sloj imenujejo tudi "magnetno mrtev sloj", zaradi zmanjševanja celokupne nasičene magnetizacije magnetita, ki je kot čista faza v takšnih primerih prisoten v jedru delca.

Cornell [22] navaja vrednost 92-100 emu/g kot referenčno vrednost nasičene magnetizacije za magnetit. To je vrednost za magnetit v masi. V preglednici 4.9 je podanih nekaj literaturnih vrednosti nasičenih magnetizacij delcev magnetita. V kombinaciji s preglednico 4.8, kjer so navedene vrednosti delcev, sintetiziranih v naši raziskavi, lahko služi kot hiter pregled magnetnih lastnosti magnetitov, dobljenih s postopkom so-obarjanja. V zadnji koloni je navedena vrednost za nasičeno magnetizacijo delcev, sintetiziranih s

postopkom sinteze v ultrazvoku. Iz preglednice, kjer so podane tudi velikosti delcev lahko razberemo, da se vrednosti nasičenih magnetizacij zelo razlikujejo med sabo, kar pripisujemo različnim sinteznim pogojem, postopkov priprav ter lastnosti končnih produktov, tj. velikosti in kemijske sestave ter urejenosti strukture.

Preglednica 4.9: Literaturne vrednosti nasičenih magnetizacij za delce magnetita

metoda	referenca	d [nm]	M_s [emu/g]	M_r [emu/g]	H_{ci} [Oe]	
so-obarjanje	[43]	24,9	57,3	-		
	[40]	14	50	-	-	
	[84] ^A	14	62,9	-	-	
	[141] ^A	12	68	-	-	
	[38] ^A	6,8 8,7 9,3 11	46,2 54,04 56,12 60,34	-	-	
so-obarjanje ^B	[135]	13	68,8	0	0	
	[66]	6	42,1	-	-	
	[135]	92 83 87 83	76 33 45 30	-	106 90 80 50	
	[108]	40-130	6,6	-	-	
	[150]	5,9 12,8	37,50 60,57	-	-	
	[136]	10	15,3	-	-	
	so-obarjanje v emulziji ^B	[149]	30,7 9	38 20	- -	- -
		[27] ^A	8,1	63-65	1,7	-
sonokemijska sinteza ^B		[134]	10	1,25	-	-

A avtorji predvidevajo nastanek mešanice $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$

B izvedba sinteze v inertni atmosferi

C delci sintetizirani pri 100°C

D delci sintetizirani pri 140°C

Franger in sodelavci [28] predvidevajo, da so vrednosti v literaturi podanih nasičenih magnetizacij za delce magnetita, sintetizirane s postopkom so-obarjanja, ki so nižje od referenčnih, posledica prisotnosti maghemita, ki znižuje magnetizacijo. Za tehnološke aplikacije teh delcev pa sta tako magnetitna kot maghemitna oblika primerni; oba sta namreč ferimagnetna materiala, ki pri sobni temperaturi in pri dovolj nizki velikosti delcev izkazujeta superparamagnetizem. [38]

KOLOIDNE LASTNOSTI MAGNETNIH TEKOČIN Z DELCI MAGNETITA

Večino lastnosti koloidnih sistemov neposredno ali posredno določa električni naboj (ali potencial) delcev. [47] Elektrostatične in kemijske interakcije na površini med tekočo in trdno fazo rezultirajo v nastanku električnega dvojnega sloja; zeta potencial (ζ ali ZP) predstavlja potencial na površini med nemobilnim tekočinskim slojem okoli delca in premično tekočo fazo. Zeta potencial vpliva na energijo interakcij med delci in s tem neposredno na stopnjo njihovega aglomeriranja ter na stabilnost disperzij. Delcem magnetita smo v pripravljenih magnetnih tekočinah določili zeta potencial (metoda merjenja elektroforetične mobilnosti) in velikost (metoda z dinamičnim sipanjem svetlobe).

Zeta potencial delcev magnetita v vodnih magnetnih tekočinah

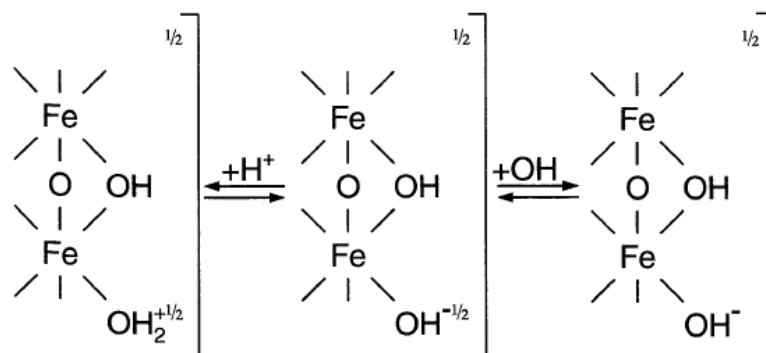
Vrednosti ζ - potencialov delcev magnetita so podane v preglednici 4.10. Visoke pozitivne vrednosti zeta potenciala v vseh primerih kažejo na zelo stabilne disperzije delcev, na kar kaže tudi sicer preprosto opazovanje magnetnih tekočin, ki tudi po daljšem času ne izkazujejo posedanja delcev.

Preglednica 4.10: Zeta potencial delcev magnetita v magnetnih tekočinah

	A05	A075	A1	B05	B075	B1	C05	C075	C1
ζ [mV]	56,75	53,24	48,92	51,32	53,64	51,22	47,34	44,94	46,84

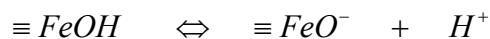
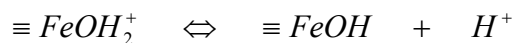
Med vrednostmi so odstopanja. V povprečju so najnižje vrednosti pri seriji C, vendar je potencial v vseh primerih dovolj visok za vzpostavitev stabilnosti delcev. Vrednosti v območju med 30 do 60 mV (oz. -30 do -60 mV) naj bi zagotavljale dobro stabilnost disperzij, medtem ko vrednosti nad 60 mV (oz. -60 mV) označujejo zelo stabilne koloidne sisteme. [29] Pozitivne vrednosti zeta potenciala so posledica pH vrednosti pripravljenih magnetnih tekočin; ta je znašala ~2,5 pri vseh devetih vzorcih. Sintetizirane delce smo obdelovali v 2 M raztopini klorove (VII) kisline (HClO_4); namen takšne obdelave je priprava magnetnih tekočin Massartovega tipa [127, 89], kjer je stabilnost koloidne disperzije zagotovljena le z elektrostatičnim odbojem med delci. V kislih obdelavah za zagotavljanje stabilnosti disperzij je dominantna vloga anionov; ClO_4^- je nizko polaren anion z zelo šibko sposobnostjo flokulacije. [89] Po ločitvi delcev iz sedimenta, ki se izloči iz raztopine, s presežkom ClO_4^- dosežemo popolno dispergiranje delcev v stabilni sistem z dodatkom vode.

Naboj površine delcev magnetita je pogojen z disociacijo (ionizacijo) površinskih hidroksilnih skupin. Odvisno od pH vrednosti dispergirnega medija, v našem primeru vode, se adsorbirajo ali desorbirajo protoni; magnetit ima amfoterni značaj (slika 4.17).

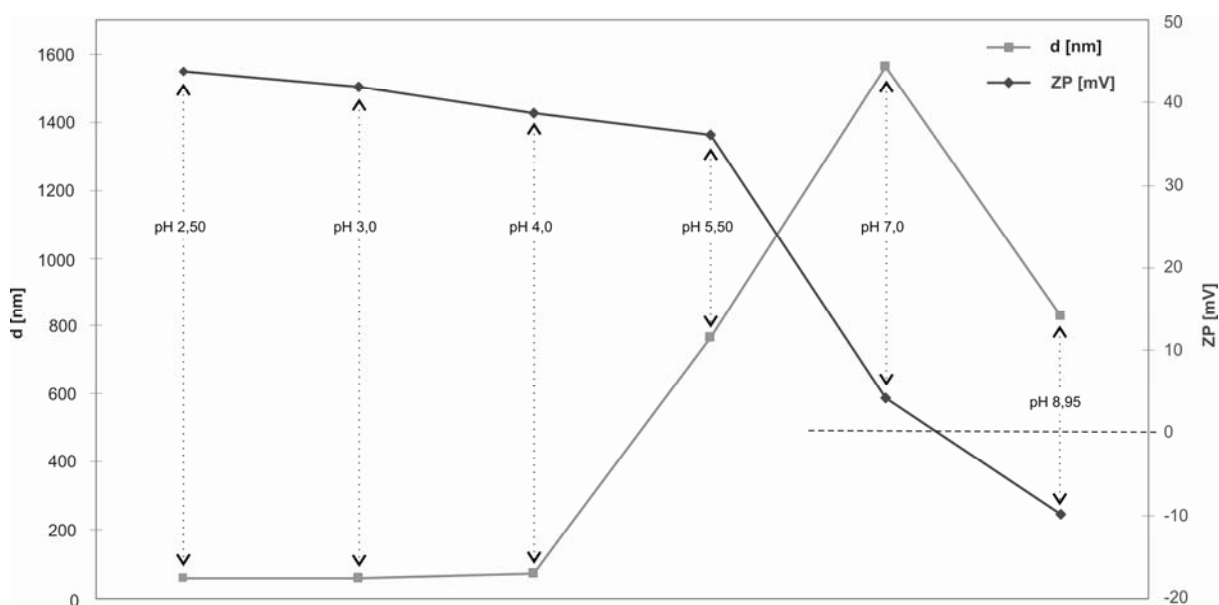


Slika 4.17: Naboj na mejni površini železov oksid / tekoča faza [Cornell, 2003]

Reakcijo na površini delcev v odvisnosti od pH lahko obravnavamo kot ravnotežno kislno/bazno reakcijo, ponazorjeno z naslednjim zapisom:



Visok zeta potencial na sintetiziranih delcih zagotavlja preko oblikovanja električnega dvojnega sloja visoko stabilnost pripravljenih magnetnih tekočin. Elektrostatično polje, ki obsega površino delcev v kislem pH področju, dovolj oddaljenem od izoelektrične točke, preprečuje aglomeracijo zaradi odboja električnih dvojnih slojev med delci, ki se približujejo drug drugemu. Ista situacija obstaja tudi v disperzijah, stabiliziranih pri visokih vrednostih pH, tj. v močno alkalnem področju. S preprosto elektrostatično stabilizacijo smo uspeli pripraviti stabilne disperzije, t.i. ionske magnetne tekočine, ki pa so občutljive na spremembe v pH vrednostih. [128] Odziv pripravljene magnetne tekočine na različne pH vrednosti smo določili z merjenjem elektroforetične mobilnosti v odvisnosti od pH. Za ta preizkus smo izbral magnetno tekočino tipa C1, kateri smo z dodajanjem vodne raztopine NaOH (0,01 M in 0,1 M) uravnali pH na različne vrednosti. Na sliki 4.18 je predstavljen zeta potencial magnetne tekočine C1 v odvisnosti od pH.



Slika 4.18: Krivulja odvisnosti ζ -potenciala in velikosti delcev od pH

Krivulja ζ -potenciala kot funkcije pH izkazuje tipično elektrokinetično obnašanje disperzije magnetitnih delcev, kjer H^+ in OH^- iona določata potencial na površini kovinskega oksida. [126] Z višanjem pH vrednosti opazamo padanje vrednosti zeta potenciala vse do kritične vrednosti pH, kjer nastopi izoelektrična točka (*iep*, pH vrednost, pri kateri je $\zeta=0$) in se zamenja predznak naboja na površini delcev. V našem primeru nastopi izoelektrična točka pri pH $\sim 7,5$, kar je primerljivo z vrednostmi, ki jih navajajo Tombácz in sodelavci [127, 41] Površinski naboj oksidnih delcev je pozitiven pod izoelektrično točko (protonacija) in negativen nad njo (deprotonacija in hidroliza kovinskih ionov na površini). Pri pH vrednosti magnetne tekočine C1 ~ 9 , znaša vrednost zeta potenciala že -10 mV. V kislem področju so tako dominantne na površini skupine $\equiv Fe(II,III)OH_2^+$, ki dajejo pozitiven naboj, v alkalnem področju pa je negativni naboj posledica skupin $\equiv Fe(II,III)O^-$.

Z naraščanjem pH vrednosti iz kislega področja se ζ -potencial manjša; v bližini izoelektrične točke so prevladujoče skupine na površini magnetita $\equiv Fe(II,III)OH$ in v tem področju tudi nastopi koagulacija delcev. Ker predstavlja izoelektrična točka in njena okolica pH vrednost, pri kateri je zeta potencial 0 oz. blizu vrednosti 0, se v takšnih pogojih onksa stabilizacija delcev poruši, ker ni več prisotnega elektrostatičnega odboja, ki ga zagotavljajo električni dvojni sloji delcev v dovolj kislem oz. dovolj alkalnem okolju. To je mogoče razložiti tudi s pomočjo DLVO teorije, kjer je znatno zmanjšanje odbojnih sil med delci posledica zmanjšanja površinskega naboja; glede na raziskavo Baaloushe [7] se nizke energijske bariere, ki jih delci zlahka premagajo in približajo drug drugemu, nahajajo v pH področju 6-10. Iz slike 4.18 je razvidno naraščanje velikosti agregatov delcev magnetita v odvisnosti od naraščajočih vrednosti pH. Do pH ~ 4 velikosti agregatov ne presegajo 75 nm, pri vrednosti 5,5 pa se pojavijo agregati delcev velikosti okoli 760 nm. Pri pH ~ 7 , kjer znaša ζ -potencial le 4 mV, torej v neposredni bližini izoelektrične točke, pa smo določili velikosti aglomeriranih delcev, ki presegajo 1500 nm. V točki z najnižjim ζ -potencialom imajo delci v elektrostatično stabiliziranih disperzijah najvišjo tendenco združevanja, saj jim je omogočeno zadostno približevanje drug drugemu brez prekrivanja električnih dvojnih slojev. Pri teh pogojih smo opazili dokaj hitro izločanje nastalih aglomeratov delcev s posedanjem. Pri pH 8,95, kjer je vrednost zeta potenciala višja (~ 10 mV) pa so že prisotni manjši aglomerati (~ 830 nm) v primerjavi s tistimi v neposredni bližini izoelektrične točke. Podobna opažanja odvisnosti velikosti aglomeriranih delcev od pH navajajo llés in sodelavci ki so za agregate

delcev magnetita (primarni delci velikosti manj kot 10 nm), v stabilnih vodnih disperzijah določili velikosti okoli 120 nm, medtem ko so v odsotnosti elektrostatične stabilizacije njihove velikosti presegale 1000 nm. [48] Massart predvideva v pH območju od 5 – 9 koagulacijo delcev magnetita zaradi nevtralizacije naboja na njihovi površini in priporoča uporabo površinsko aktivnih sredstev za zagotavljanje stabilizacije v tem področju. [89]

Velikosti delcev magnetita v vodnih magnetnih tekočinah

Prisotnost visokega potenciala na površini delcev v pH področjih, dovolj oddaljenem od izoelektrične točke ($\text{pH} \ll \text{pH}_{\text{iep}}$ ali $\text{pH} \gg \text{pH}_{\text{iep}}$) je torej preprost in učinkovit način stabilizacije magnetnih tekočin. Iz slike 4.21 je razvidno, da je spreminjanje velikosti delcev oz. njihovih agregatov neposredno odvisno od sprememb v koloidnem sistemu (v našem primeru variiranja pH magnetne tekočine C1) ter prvi pokazatelj stopnje stabilnosti.

Preglednica 4.11: Velikosti delcev magnetita v magnetnih tekočinah

	A05	A075	A1	B05	B075	B1	C05	C075	C1
d_{DLs} [nm]	139,3	90,5	103,8	155,4	182,6	145,1	67	73,7	76,7

V preglednici 4.11 so navedene velikosti delcev v pripravljenih magnetnih tekočinah, določene pri pH ~2,5. Za merjenje velikosti delcev in določanje ζ -potencialov magnetnih tekočin smo uporabili iste vzorce. Velikosti delcev v različnih disperzijah se močno razlikujejo od tistih, ki smo jih določili z uporabo Scherrerjeve enačbe; očitno je, da imamo v vodnih disperzijah prisotne aglomerate primarnih delcev magnetita. Velikosti aglomeratov se med posameznimi vzorci magnetnih tekočin prav tako močno razlikujejo; pri seriji C, kateri smo s pomočjo rentgenskih sipalnih krivulj določili največje velikosti primarnih delcev (povprečna velikost ~10,7 nm), se delci v vodni disperziji združijo v najmanjše aglomerate (povprečna velikost ~72,5 nm). V primeru serij A in B, z najmanjšimi primarnimi delci, pa te izkazujejo dosti večje aglomerate v vodnem mediju pri pH ~2,5 (od 90,5 nm do 182 nm).

Glede na to, da je določanje velikosti delcev v vseh magnetnih tekočinah potekalo pri pH ~2,5, tj. v elektrostatično stabiliziranem območju, lahko zatrdimo, da različne stopnje

aglomeriranja niso posledica šibkih stabilnosti disperzij. Tudi sam potek reakcij, oz. odvisnost vrednosti pH od stopnje dodajanja različnih reagentov (slika 4.11) pokaže, da formacija magnetita, še posebej v primeru serij A in B, poteče dovolj stran od izoelektrične točke, da se izognemo združevanju nastalih delcev (pH vrednost v sistemu A in B ne pade pod vrednost 10), ki bi bila posledica nizke nabitosti površin oz. nizkega potenciala. Združevanje delcev med samo pripravo bi lahko tvegali le v primeru serije C, kjer reakcijski intermedii in že formirani delci magnetita preidejo med reakcijo skozi kritično pH področje in izoelektrično točko (hitro dodajanje raztopine amonijevega hidroksida minimizira to možnost). Aglomeriranje delcev pričakujemo pri spiranju nastalega produkta z vodo, kjer smo odstranili uporabljeno bazo in znižali pH vrednost oborin delcev, preden le-te ponovno dispergiramo z obdelavo v raztopini HClO_4 . Glede na to, da so bili ti postopki enaki za vse pripravljene magnetne tekočine ter prav tako čas staranja pred določanjem velikosti delcev, tudi to ne more biti razlog za tako različne velikosti nastalih agregatov.

Te so pogojene z različnimi lastnostmi delcev, ki smo jih oblikovali z različnimi sintezni postopki in vplivom delcev na vzpostavitev termodinamične stabilnosti v magnetni tekočini. Delci magnetita posedujejo zelo visoko prosto površinsko energijo, zaradi česar so njihove disperzije termodinamično nestabilne; stabilnost se samodejno vzpostavi v procesu staranja preko Ostwaldove pogrobitve. Na takšen način se zmanjša specifična površina delcev in vzpostavi ravnotežje; popolno ravnotežje bi sicer obstajalo le v primeru, ko je površina dispergirane komponente minimalna, tj. le en delec, ki bi vseboval vso trdno fazo. Tako pa koloidni sistem obravnavamo kot termodinamično stabilnega, če se delci v njem čez čas ne spreminjajo. [130] Površinska energija je proporcionalna specifični površini delcev in ta se viša z nižanjem velikosti delcev. Staranje preko Ostwaldove pogrobitve je tako še posebej pomembno v koloidnih sistemih z velikostmi dispergirane faze pod 50 nm. [127] Iz navedenega lahko torej sklepamo, da lastnosti delcev, sintetiziranih po različnih postopkih, na različne načine pogojujejo njihovo obnašanje v vodnem mediju. Delci serije C (z največjimi primarnimi velikostmi) tvorijo najmanjše agregate, kar nakazuje na nižjo površinsko prosto energijo, ki tako ne povzroča aglomeracije v tako veliki meri, kot v primerih serij A in B. Ta dva seta vzorcev se poleg manjših velikosti razlikujeta od serije C tudi v stopnji kristalnosti. S primerjavo oblik sipalnih maksimumov na rentgenskih sipalnih krivuljah (slika 4.12) sklepamo na manj urejeno kristalno strukturo delcev A in B in s tem tudi na nedokončano rast kristalov. [93] López-López s sodelavci [López-López et al., 2005] pa nedokončano rast

delcev navajajo kot enega od dejavnikov za nastanek skupkov delcev magnetita med sintezo. Manjši premeri delcev in manj urejena kristalna struktura se posledično ponašata z višjo prosto površinsko energijo in veliko specifično površino, ki pospešujeta aglomeracijo z namenom zmanjšanja proste energije (ΔG) sistema. [67]

Glede na to, da je v večini primerov naknadna rast delcev oz. njihovo združevanje posledica procesa raztapljanja-rekristalizacije, je poleg velike specifične površine potrebno upoštevati tudi topnost delcev železovega oksida v vodnih disperzijah. Pod pH vrednostmi ~ 4 in nad ~ 10 lahko pride do raztapljanja amfoternih trdnih delcev. [127] Na topnost delcev vplivajo ionska moč, temperatura in pH disperzije, poleg tega pa tudi velikost delcev in prisotnost kristalnih defektov v oksidu. Velikost delcev predstavlja najpomembnejšo fizikalno lastnost trdne snovi, ki vpliva na topnost. [22] Tudi tukaj je pglavitni dejavnik velika specifična površina oz. prosta površinska energija majhnih delcev. Zaradi višje topnosti manjših delcev se ti lahko preko raztapljanja preoblikujejo v večje, kjer točka stika že aglomeriranih delcev deluje kot preferenčno odlagališče za raztopljene majhne delce. [122]

Vayssieres in sodelavci [130] so predstavili koncept termodinamično stabilne disperzije, kjer se koloidni sistem sam spontano prilagodi spremembam v kislosti dispergirnega medija. Pri določeni vrednosti pH^* (pH^* , za dano ionsko jakost sistema) nastanejo stabilni delci magnetita, katerih velikosti se ne spreminjajo; če je pH vrednost obarjanja delcev nad pH^* , potem je površina delcev popolnoma nabita in ne pride do večanja delcev med staranjem. Če pa znižamo pH vrednost disperzije delcev po obarjanju ($\text{pH} < \text{pH}^*$), začnejo delci spontano rasti, da dosežejo novo ravnotežno stanje. Glede na te ugotovitve, bi lahko pričakovali podobno obnašanje tudi v našem primeru, še posebej v primeru serij A in B, kjer celotna reakcija so-obarjanja poteče v alkalnem področju nad pH 10 (področje presežka OH^- ionov v sistemu, površina delcev je popolnoma nabita [39]). Potrebno pa je omeniti, da so Vayssieres in sodelavci dokazali spremembe velikosti delcev v odvisnosti od staranja pri različnih pH vrednostih z rentgensko analizo in uporabo Scherrerjeve enačbe (določili so torej velikosti primarnih delcev), medtem ko smo v našem primeru zasledovali velikosti aglomeratov dispergiranih delcev (z uporabo metode dinamičnega sipanja svetlobe). Kljub temu lahko na podlagi njihovih ugotovitev sklepamo, da bi bili aglomerati delcev v alkalno elektrostatično stabiliziranih disperzijah manjši, saj bi bila pH vrednost koloidnega sistema višja od pH^* , tj.

delci bi se že nahajali v termodinamičnem ravnotežju. Razlog za pripravo kislinskih vodnih disperzij v našem primeru je predvsem naknadna adsorpcija teh delcev na regenerirana celulozna vlakna. Delci magnetita izkazujejo v kislem okolju pozitivni zeta potencial, medtem ko je na površini regeneriranih celulozskih vlaken v celotnem pH področju prisoten negativni zeta potencial; tako različno nabiti površini lahko izkoristimo za učinkovito vezavo delcev na vlakna z elektrostatičnim privlakom.

Poleg navedenih razlogov za aglomeracijo delcev (manjšanje električnega dvojnega sloja in s tem odbojnih sil, visoka prosta površinska energija in posledično težnja po aglomeraciji delcev) pa so magnetni delci izpostavljeni tudi delovanju magnetostatičnih (magnetni dipol-dipol) interakcijam. Te lahko tudi v odsotnosti zunanjega magnetnega polja povzročijo njihovo aglomeracijo. Zaradi privlaka magnetnih dipolov magnetni delci v odsotnosti apliciranega magnetnega polja tvorijo zaprte obroče ali široke odprte zanke (brez določene prostorske orientacije), medtem ko se v prisotnosti zunanjega magnetnega polja poravnajo z njim v obliki dolgih verig. [84]

Postopke sinteze delcev magnetita smo načrtovali z namenom kasnejše uporabe v kombinaciji z regeneriranimi celuloznimi vlakni. Pri tem so lastnosti vlaken pogojevale izbiro postopka priprave delcev, ki ne sme vplivati na uporabne tehnološke lastnosti vlaken. Glede na to, da smo želeli vlakna neposredno vključiti v sintezo delcev, se je kot edina možna izbira ponudil postopek so-obarjanja pri sobni temperaturi. Iz istega razloga tudi nismo uporabljali površinskih aktivnih snovi in povišane temperature.

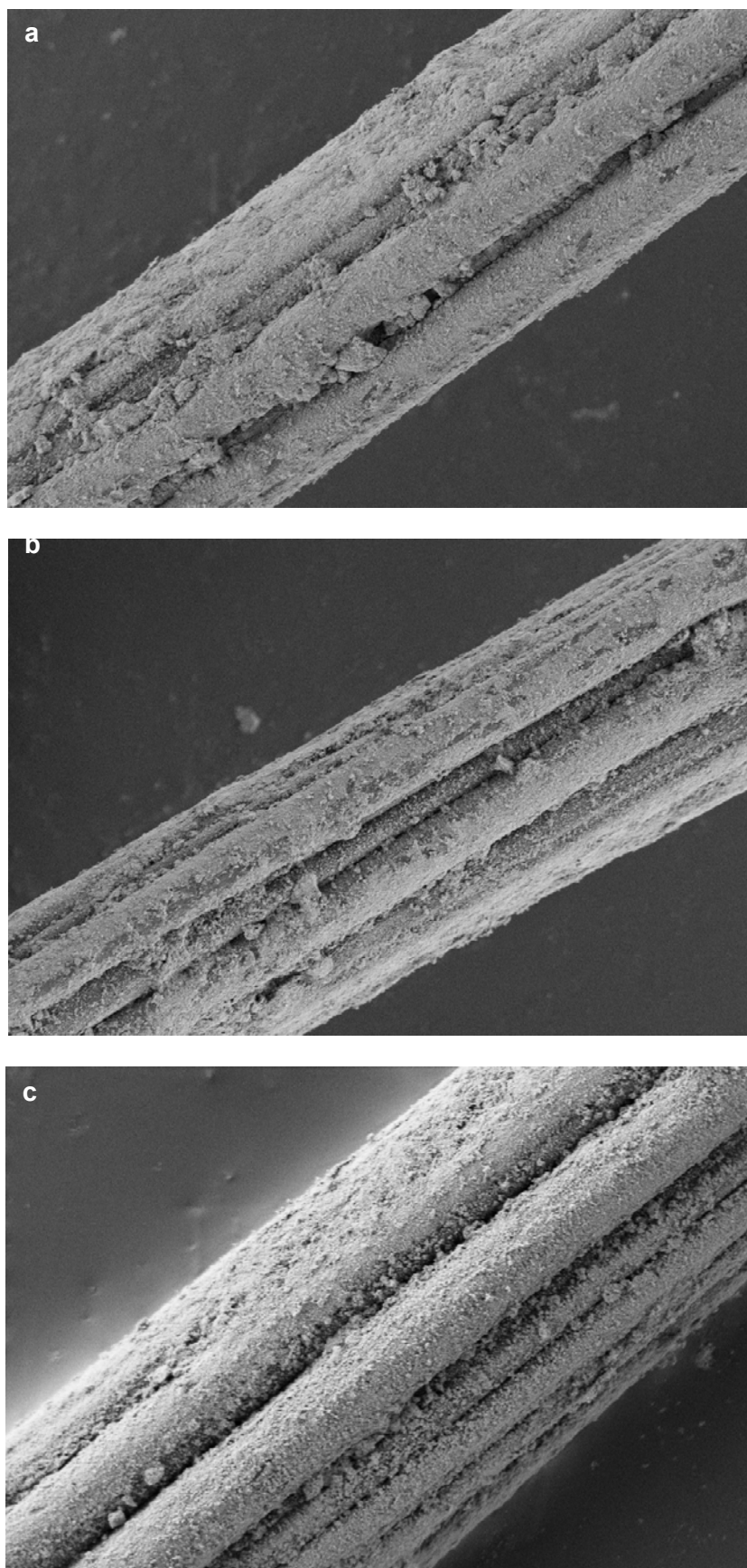
4.5 Lastnosti oplaščenih magnetnih viskoznih vlaken

MORFOLOŠKE LASTNOSTI OPLAŠČENIH MAGNETNIH VISKOZNIH VLAKEN

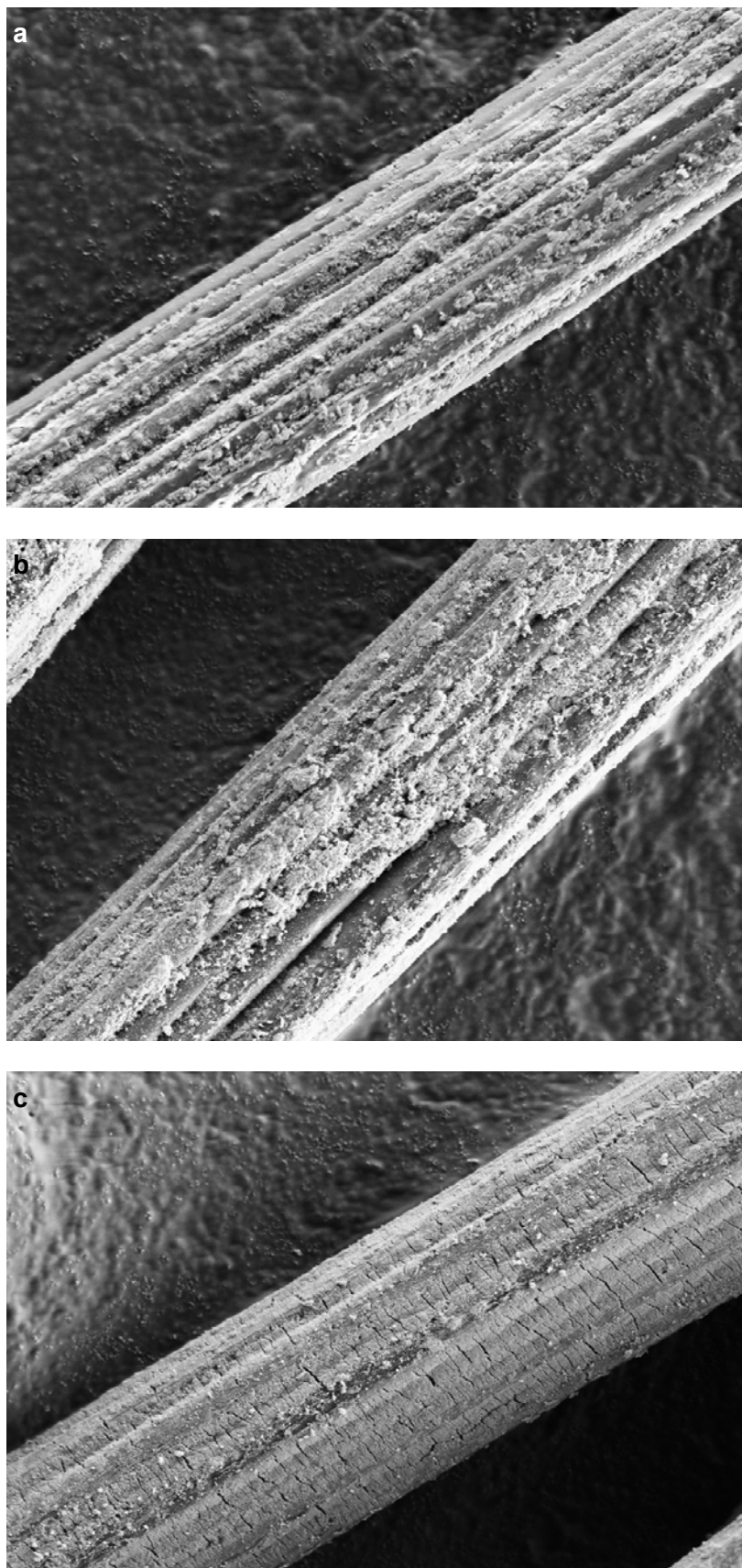
In situ postopki oplaščanja viskoznih vlaken z magnetnimi nano delci

Z opazovanjem površinske morfologije plasti nano delcev s pomočjo vrstične elektronske mikroskopije (SEM) lahko ocenimo obliko in enakomernost njihovega nanosa ter samo uspešnost postopka. Na sliki 4.19 so predstavljeni vzdolžni videzi vzorcev *vis AI*, *vis-5 AI* in *vis-5 L AI*, na sliki 4.20 vzdolžni videzi vzorcev *vis CI*, *vis-5 CI* in *vis-5 L CI* ter na sliki 4.21 vzdolžni videzi vzorcev *vis DI*, *vis-5 DI* in *vis-5 L DI*. Iz predstavljenih SEM posnetkov različno oplaščenih vlaken so razvidne velike razlike v stopnji pokritosti površine vlaken, obliki nastalih prevlek in njihovi enakomernosti. Na podlagi razlik v postopkih oplaščanja ter uporabljenih vlaken lahko razložimo nastale oblike prevlek. Postopek oplaščanja vlaken A1 je identičen sinteznemu postopku A1 za oblikovanje delcev magnetita, kjer smo v raztopino katalizatorja v enem dodatku dodali mešanico raztopin železovih soli. Pri aplikaciji postopka A1 za *in situ* sintezo delcev na vlaknih smo vlakna najprej impregnirali v raztopini amoniaka, nakar smo ji dodali raztopino železovih soli. Kot v primeru sinteze samih delcev magnetita, se je reakcijski sistem v trenutku obarval v črno. So-obarjanje delcev v prisotnosti vlaken poteka pri tem postopku v alkalnem področju nad pH 10, tj. v področju presežka OH⁻ ionov, v katerem je površina delcev popolnoma nabita. [39] Tako delci kot celulozna vlakna v tem pH območju nosijo negativen naboj in med takšnima površinama se vzpostavi elektrostatični odboj. Na vlaknih so po končani sintezi in spiranju sicer prisotni sloji delcev (slika 4.19 (a), (b) in (c)) vendar so ti neenakomerni, v primeru neobdelanih vlaken (*vis AI*) in na zraku sušenih, v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, obdelanih vlaken (*vis-5 AI*) so prisotni večji aglomerati delcev in področja z zelo debelo skorjo, medtem ko so določeni deli vlaken nepokriti. Liofilizirana vlakna izkazujejo bolj urejeno površinsko morfologijo magnetitnih delcev, s prisotnimi manjšimi aglomerati. Postopek A1 ne zagotavlja kontrolirane rasti delcev na vlaknih, saj pride do nastanka delcev v trenutku v celotnem volumnu reakcijske posode ob dodatku raztopine prekursorja. Nastali sloji so verjetno bolj posledica naključnega odlaganja delcev na vlaknih zaradi intenzivnega stresanja med reakcijo in posledičnih trkov, na kar nakazujejo tudi veliki aglomerati delcev. Razlog za formacijo enakomernejšega sloja na liofiliziranih vlaknih pri takšnih pogojih bi lahko iskali v vrednosti

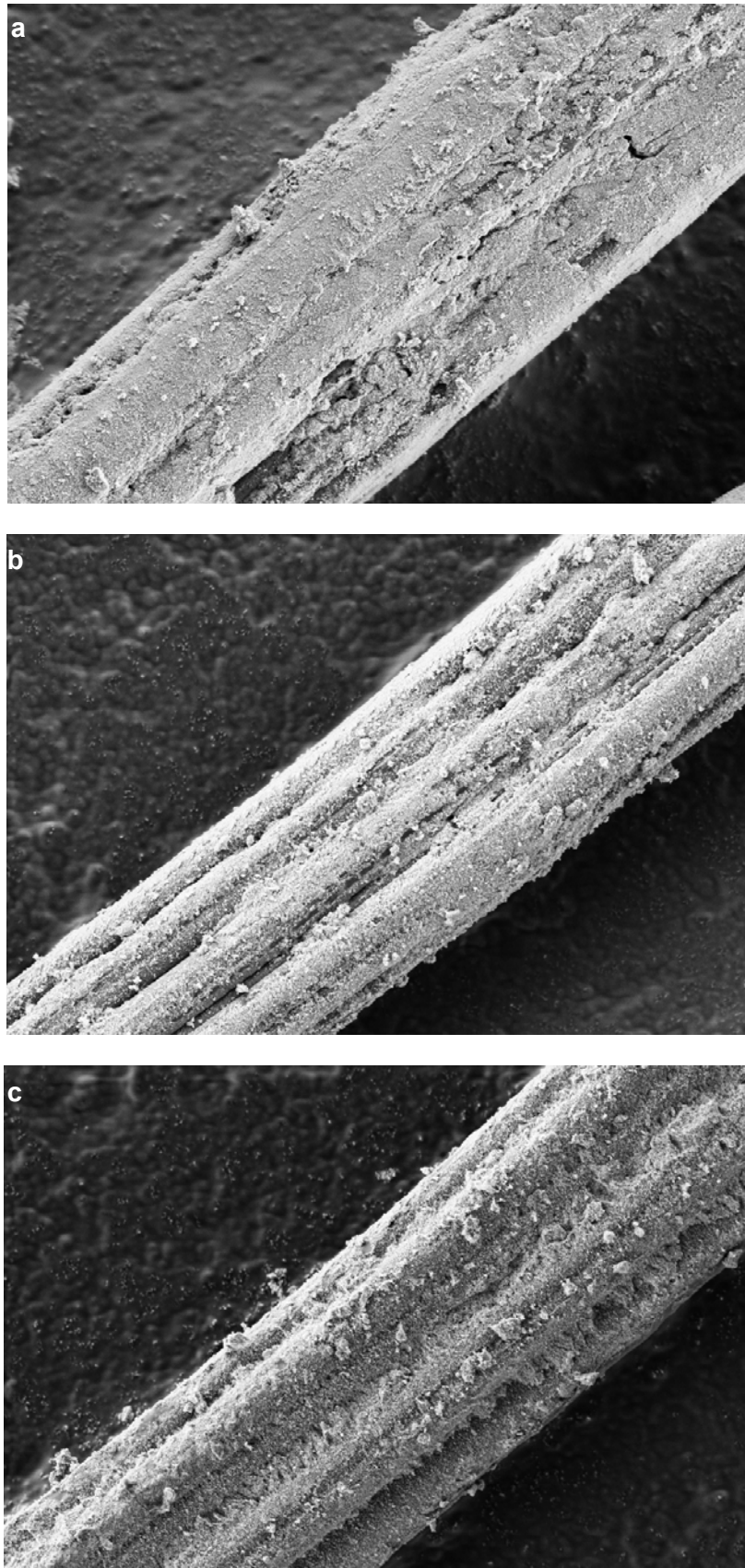
ζ -potenciala teh vlaken; v primerjavi z neobdelanimi vlakni so zaradi svoje hidrofilnosti manj elektronegativna in kot taka predstavljajo manjši odpor za približevanje enako nabitih delcev z dosti višjim negativnim ζ -potencialom in posledično bolj urejeno odlaganje le-teh na površini.



Slika 4.19: Vzdolžni videzi različno predobdelanih viskoznih vlaken, oplasčenih s postopkom A1: (a) vzdolžni videz neobdelanega vzorca *vis Al* (povečava=10K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis-5 Al* (povečava=10K X); (c) vzdolžni videz vzorca *vis-5 L Al* (povečava=15K X)



Slika 4.20: Vzdolžni videzi različno predobdelanih viskoznih vlaken, oplaščenih s postopkom C1 (a) vzdolžni videz vzorca *vis C1* (mag=10K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis-5 C1* (mag=10K X); (c) vzdolžni videz vzorca *vis-5 L C1* (mag=10K X)



Slika 4.21: Vzdolžni videzi različno predobdelanih viskoznih vlaken, oplaščenih s postopkom D1 (a) vzdolžni videz vzorca *vis DI* (mag=10K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis-5 DI* (mag=10K X); (c) vzdolžni videz vzorca *vis-5 L DI* (mag=10K X)

Slika 4.22: Vzdolžni videz vzorca *vis-5 L D1* (mag=25K X)

V primeru C1 pa smo izvedli sintezo v nasprotni smeri. Vlakenom v mešanici železovih soli smo dodali raztopino katalizatorja. Ta postopek je analogen sol-gel oplaščenju viskoznih vlaken z delci silike, kjer smo vlakna impregnirali v prekurzorju pred izpostavitvijo delovanju katalizatorja. S takšnim dvo-stopenjskim postopkom, kjer jasno ločimo fazo dodajanja prekurzorja in katalizatorja, smo zagotovili prisotnost raztopine TEOS-a v in na površini vlakna pred samim začetkom reakcije. Takšen postopek je v primeru delcev magnetita zelo problematičen zaradi nizkih pH vrednosti raztopine prekurzorja. Sam postopek smo poskušali izvesti čim hitreje, da bi se izognili daljši izpostavljenosti celuloznega substrata kislim raztopinam železovih soli; tako smo vlakna po prelitju z raztopino prekurzorja blago presesali z nučo, da smo vsaj v manjši meri zagotovili prisotnost železovih soli v/na vlaknih, nakar smo jih prelili z raztopino amoniaka. Za razliko od postopka A1 je v primeru postopka C1 reakcija so-obarjanja magnetita potekala le na površini vlakna, kjer so bile prisotne železove soli in ne v celotnem volumnu čaše. SEM posnetki tako oplaščenih vlaken (slika 4.20 (a), (b) in (c)) pa kažejo na pomanjkljivost takšne metode. Omejena količina prekurzorja na površini vlaken daje tudi izredno slabo pokritost z delci magnetita po so-obarjanju. Stopnja pokritosti se zdi odvisna od stopnje hidrofilnosti uporabljenih vzorcev; neobdelana vlakna izkazujejo zelo skopo pokritost, ta se sicer do določene mere izboljša v primeru *vis-5 CI* (obdelava v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, sušenje na zraku), vendar večino prisotnega plašča na vlaknu predstavljajo aglomerati. Zelo enakomerno in zapolnjeno površino pa ima vzorec *vis-5 L CI*; prisotna plast delcev je zelo enakomerna, vendar s prisotnimi razpokami pravokotno na os vlakna. Sklepamo lahko, da je večji delež por

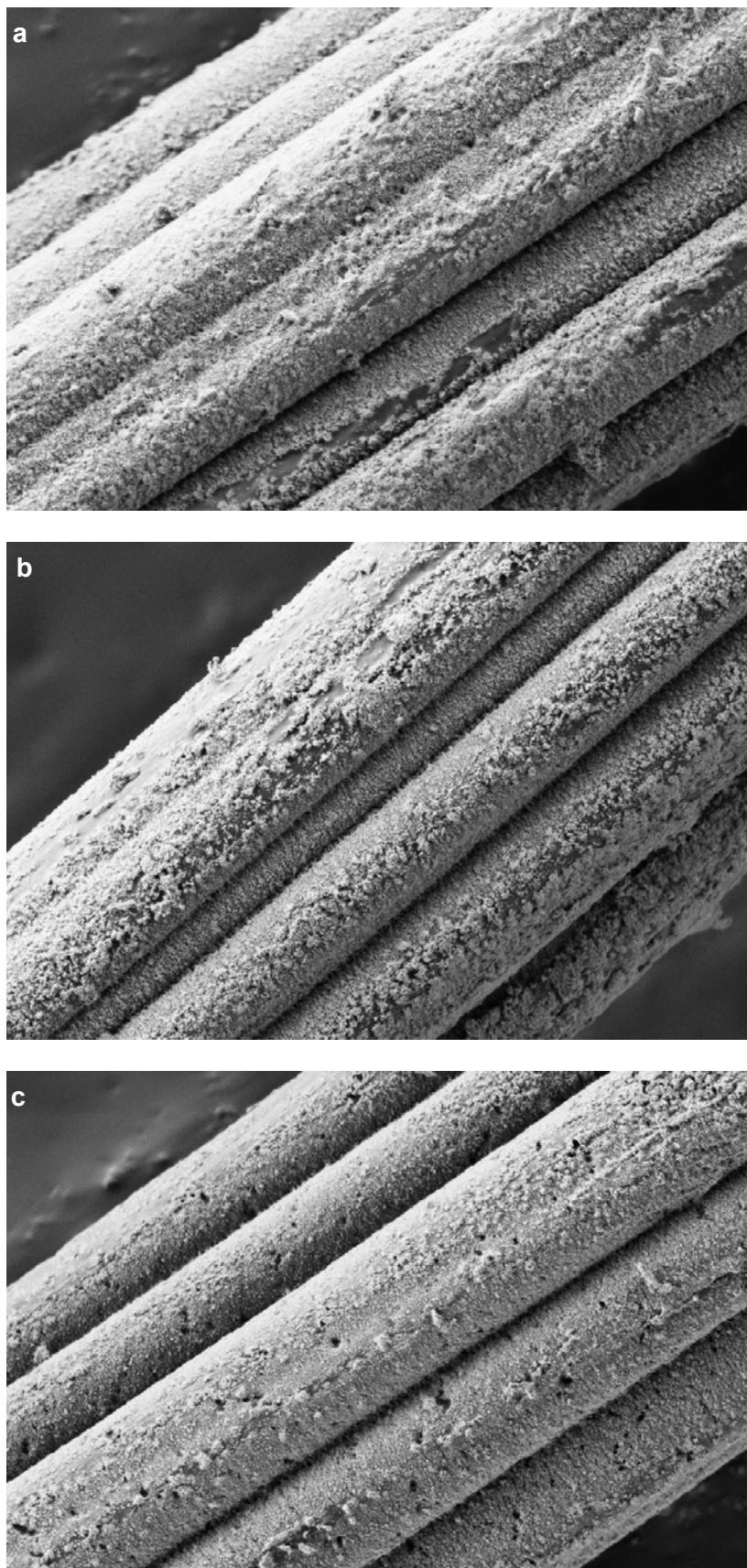
liofiliziranih vlaken v primerjavi z ostalima dvema vzorcema prispeval k večjemu navzemanju in zadrževanju raztopine prekursorja v omejenem času, kar se je ob dodatku katalizatorja odražalo v enakomernem sloju nano delcev.

Postopek D1 je modificirana različica postopka C1, kjer mešanici železovih soli previdno zvišamo pH na vrednost, kjer delci magnetita še ne nastajajo, z namenom zmanjšanja kislosti reakcijskega sistema, v katerem bi bila vlakna manj izpostavljena vplivom hidrolize. Glede na krivuljo poteka sinteze C1 (slika 4.11) lahko sklepamo na pH vrednost, pri kateri nastopi so-obarjanje delcev magnetita; pH reakcijske zmesi smo privedli do ~3,5, preden smo dodali vlakna. SEM posnetek površinske morfologije vzorca *vis DI* (slika 4.21 (a)) kaže na izredno nehomogeno pokritost vlakna s plaščem delcev različnih debelin oz. na neenakomerno nalaganje plasti druge na drugo. V primeru vzorca, nabrekanega v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ ter posušenega na zraku, lahko vidimo izboljšanje v enakomernosti nastale obloge delcev, vendar so v področjih med brazdami vidna nepokrita mesta, prav tako se zdi, da je plast delcev na določenih delih nalomljena (kar smo opazili tudi v primeru *vis DI*). Na liofiliziranem vzorcu pa smo tvorili popolnoma drugačen plašč delcev. Površina je v celoti prekrita z delci magnetita, ki so gosto zloženi (slika 4.21 (c)). Debelina plašča delcev se zdi zelo enakomerna, brez področij z odebelitvami oz. naloženimi dodatnimi plastmi; pod delci je vidna oblika brazd vlaken – nastala obloga sledi obliki vlakna in se ne odlaga naključno. Z doziranjem amoniaka v manjših odmerkih v reakcijskem sistemu ne pride do skokovitega prehoda v alkalno področje, ampak v nekem kratkem časovnem intervalu ustvarimo pogoje, v katerih se lahko pozitivno nabiti reakcijski intermediati in že oblikovani delci magnetita elektrostatično povežejo s celuloznimi vlakni (ki v celotnem pH področju izkazujejo negativen ζ -potencial). Liofilizirana vlakna očitno bolj enakomerno navzemajo reagente, ki po končanem so-obarjanju dajejo bolj enakomerne plasti delcev; neenakomernosti slojev delcev na neobdelanih in na zraku sušenih vlaken so posledica morfologije njihove površine in notranje strukture, ki ne dovoljujejo navzemanja zadostnih količin reagentov. Tako lahko sklepamo, da so nastale plasti delcev na teh dveh vzorcih (predvsem v primeru neobdelanega vzorca) bolj posledica nenadzorovanega odlaganja delcev. Na sliki 4.22 je predstavljena površina oplaščenih vlaken *vis-5 L DI* (vlakna obdelana v raztopini natrijevega hidroksida s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, liofilizirana in oplaščena po postopku D1) še z višjo povečavo, na kateri je gosta zloženost delcev bolj vidna.

V primeru postopka C1 se v reakcijski zmesi v fazi dodajanja vlaken nahajajo Fe^{2+} in Fe^{3+} ioni, medtem ko se pri postopku D1 nahajajo Fe^{2+} ioni, hidrosilirani Fe^{3+} ioni ter tudi že formirana jedra magnetita; negativno nabito vlakno lahko v obeh primerih na površino adsorbira pozitivno nabite ione in komplekse vzporedno z navzemanjem raztopine železovih soli oz. železovih kompleksov v dostopna področja pred potekom so-obarjanja delcev. Kovinski ioni se vežejo na celulozo elektrostatično (ion – dipol interakcija); za kisikove atome v hidroksilnih skupinah, ki so bogati z elektroni, se pričakuje, da bodo vezali elektropozitivne kovinske ione. [He et al., 2003] Optimalno izkoriščanje pogojev takšnega reakcijskega okolja lahko zagotovimo le v primeru liofiliziranih vlaken, glede na nastale sloje magnetnih delcev. Takšen zaključek se sklada z rezultati SEM analize površinske morfologije oplaščenih delcev in SAXS analize njihovih pornih sistemov; liofilizirana vlakna so zaradi svoje odprtosti bolj hidrofilna, medtem ko imajo neobdelana in na zraku sušena vlakna manjše deleže por in neenakomerno navzemajo mešanice železovih soli. Bolj negativni ζ -potencial neobdelanih vlaken, preko katerega bi lahko prišlo do višje adsorpcije pozitivnih železovih ionov, očitno ne more kompenzirati pomanjkanja aktivacije notranje površine, ki je prisotna pri liofiliziranih vlaknih. Raymond et al. [101] so z raziskavami *in situ* sinteze feritnih delcev na različnih celuloznih substratih prišli do zaključka, da celulozni substrati z večjimi porami zagotavljajo optimalnejše rezultate. Primerjava *in situ* sinteze feritnih delcev v gelu bakterijske celuloze (z vsebnostjo vode 99%) in lyocell gelu je pokazala, da zelo nabrekan gel bakterijske celuloze daje višjo in enakomernejšo vsebnost magnetnih delcev. [118]

Postopek oplaščanja viskoznih vlaken z adsorpcijo delcev magnetita

Poleg *in situ* sintez delcev magnetita na vlaknih, smo vzorce neobdelanih vlaken ter vlaken *vis-5* in *vis-5 L* (obdelanih v raztopini natrijevega hidroksida ter različno posušenih) oplastili tudi z adsorpcijo delcev iz predhodno pripravljene magnetne tekočine (C1). Na sliki 4.23 so predstavljeni vzdolžni videzi oplaščenih vlaken s postopkom adsorpcije delcev iz magnetne tekočine.



Slika 4.23: Vzdolžni videzi različno predobdelanih viskozni vlaken, oplášenih s postopkom ADS (a) vzdolžni videz vzorca *vis ADS* (mag=25K X); (b) vzdolžni videz vzorca *vis-5 ADS* (mag=25K X); (c) vzdolžni videz vzorca *vis-5 L ADS* (mag=25K X)

SEM posnetki adsorbiranih delcev pri vseh vzorcih izkazujejo bolj ali manj urejeno strukturo. Na neobdelanih vlaknih so sicer vidna manjša nepokrita področja, prav tako pri *vis-5 ADS*, (predobdelava v raztopini NaOH s koncentracijo $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, sušenje na zraku) medtem ko so na površini liofiliziranega vzorca, prav tako predobdelanega v raztopini NaOH koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$ (*vis-5 L ADS*), delci zelo gosto zloženi in tvorijo zelo zaprto strukturo prevleke.

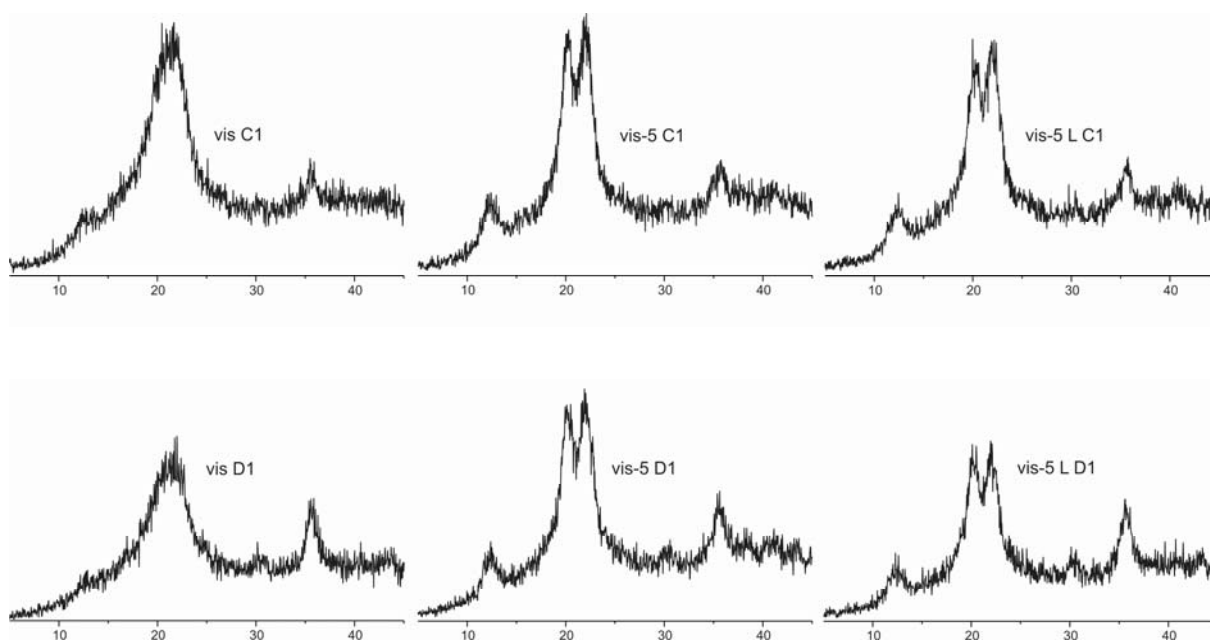
Adsorpcija delcev na vlakna je potekala v območju pH $\sim 4,5-5$, kjer nosijo delci magnetita nasproten naboj v primerjavi z viskozniimi vlakni, poleg tega pa je ta pH vrednost dovolj visoka, da se izognemo resnejšim poškodbam tako obdelovanih vlaken. Z višanjem pH vrednosti magnetni tekočini smo do neke mere porušili koloidno stabilnost, ki jo izkazuje pri pH $\sim 2,5$, tj. pH vrednosti magnetnih tekočin po obdelavi s HClO_4 . To zmanjšanje stabilnosti s približevanjem izoelektrični točki magnetita je potrebno, da iz stabilizirane disperzije delci izstopijo in se odložijo na vlakna.

Višjo stopnjo gostote zloženosti delcev bi sicer pričakovali v primeru neobdelanih vlaken, saj imajo bolj negativen ζ -potencial v primerjavi z liofiliziranimi vlakni. Očitno je spet pomembno vlogo odigrala površina vlaken; najedkana in odprta pri liofiliziranih poveča stopnjo adsorpcije in urejevanja delcev v primerjavi z gladko površino brez površinskih nepravilnosti pri neobdelanih in na zraku sušenih vlaknih.

STRUKTURA OPLAŠČENIH MAGNETNIH VISKOZNIH VLAKEN DOLOČENE S ŠIROKOKOTNIM RENTGENSKIM SIPANJEM

Pri postopkih opllaščenja C1 in D1 izhajamo iz raztopine prekursorja, s katero impregniramo vlakna; za ta postopka pričakujemo večji vpliv sinteze na njihovo nadmolekulsko strukturo zaradi vstopa ionov železovih soli in njihovih vodnih kompleksov v notranjost vlaken pred samim nastankom delcev. Postopka A1 in ADS ne vplivata neposredno na strukturo vlaken, saj prihaja v primeru prvega do hipnega nastanka delcev v celotnem volumnu reakcijske posode v alkalnem mediju in se tako delci predvsem odlagajo na površino, medtem ko pri drugem postopku uporabljamo že predhodno oblikovane delce, za katere zaradi velikosti

njihovih agregatov ne pričakujemo vstopanja v notranjost vlakna. Tako smo z metodo širokokotnega rentgenskega sipanja zasledovali predvsem vpliv postopkov C1 in D1 na strukturo nastalih kompozitnih vlaken. Na sliki 4.24 so predstavljene širokokotne sipalne (WAXS) krivulje za vzorce oplaščenih magnetnih vlaken serije C1 (*vis C1*, *vis-5 C1* ter *vis-5 L C1*) in serije D1 (*vis D1*, *vis-5 D1* ter *vis-5 L D1*), v preglednici 4.12 pa vrednosti uklonskih kotov mrežnih ravnin (101), (10-1), (002) ter (220) in (311) za iste vzorce.



Slika 4.24: Širokokotne rentgenske sipalne krivulje oplaščenih vlaken serije C1 in D1

Preglednica 4.12: Uklonski koti mrežnih ravnin (101), (10-1), (002), (220) in (311) za oplaščena magnetna viskozna vlakna serij C1 in D1

		vis C1	vis-5 C1	vis-5 L C1	vis D1	vis-5 D1	vis-5 L D1
		2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]	2θ [°]
<i>viskoza</i>	(101)	12,4	12,3	12,4	12,7	12,4	12,3
	(10-1)	20,21	20,27	19,95	20,7	20,07	20,08
	(002)	21,68	21,8	21,8	21,7	21,84	22
<i>magnetit</i>	(220)	-	-	30,44	30,16	30,5	30,3
	(311)	35,75	35,75	35,75	35,4	35,5	35,6

Iz sipalnih krivulj na sliki 4.24 je razvidno, da so neobdelana in predobdelana vlakna (raztopina natrijevega hidroksida koncentracije $w_{\text{NaOH}} = 5\%$, sušenje na zraku ali liofilizacija) obdržala karakteristično obliko sipalnih krivulj za viskozna vlakna oz. celulozo II. Poleg teh maksimumov, pa so se v difraktogramih pojavili dodatni maksimumi, ki so značilni za magnetit, povezani z uklonom rentgenskih žarkov na mrežnih ravninah (220) in (311) in sicer pri $2\theta \approx 30,3^\circ$ ter $35,5^\circ$. [119, 123] Intenziteta maksimumov, značilnih za magnetit, je odvisna od prisotnosti te faze v vzorcu. Oplaščena vlakna serije D1 izkazujejo višjo intenziteto maksimumov (220) in (311) v primerjavi z vlakni, oplaščenimi po postopku C1 (vzorcih *vis CI* in *vis-5 CI* celo ne moremo zagotovo določiti kota uklona kristalografske ravnine (220)). Iz tega lahko sklepamo, da je v primeru serije D1 prisotna večja količina magnetita v analiziranih vlaknih. Kljub temu pa je razvidno iz predstavljenih sipalnih krivulj, da je dominantna faza celuloza. Delež prisotnega magnetita je očitno prenizek, da bi bolj izrazito uklonjal rentgenske žarke. Sourty in sodelavci [119] poročajo o podobnih sipalnih krivuljah celuloznih kompozitov z delci železovega oksida, sintetiziranih pri različnih molarnih koncentracijah Fe^{2+} ; difraktogram za vzorce z molarno koncentracijo Fe^{2+} 0,01 mol/l ne daje uklonov za magnetit, medtem ko obdelava v 0,1 mol/l izkazuje na sipalni krivulji šibka maksimuma kristalografskih ravnin (220) in (311). Znižanje intenzitete maksimumov pr mrežnih ravninah (10-1) in (002) v primeru vzorcev *vis-5 L CI* in *vis-5 L DI* ob vzporednem pojavu izrazitejših maksimumov za magnetit ((220) in (311)) lahko razlagamo s povečanjem magnetne faze v teh vzorcih. [123]

MEHANSKE LASTNOSTI OPLAŠČENIH MAGNETNIH VISKOZNIH VLAKEN

Vpliv postopkov oplaščanja z magnetnimi delci na mehanske lastnosti vlaken smo določili z nateznim obremenjevanjem; določili smo vrednosti pretržne napetosti, raztezka ob pretrgu in pretržne sile. Vrednosti teh parametrov so za oplaščena vlakna serij A1, D1 in ADS podane v Preglednicah 4.13 in 4.14. V prvi koloni v vsaki preglednici so podane tudi vrednosti neobdelanih, neoplaščenih viskoznih vlaken.

Preglednica 4.13: Mehanske lastnosti oplaščenih vlaken z delci magnetita (A1 in D1)

		vis	vis A1	vis-5 A1	vis-5 L A1	vis D1	vis-5 D1	vis-5 L D1
<i>pretržna napetost</i>	[cN/tex]	23,1	21,3	16,8	17,3	22,7	16,3	16,2
stdev	[cN/tex]	1,4	1,2	1,8	1,6	1,2	0,7	1,9
<i>pretržni raztezek</i>	[%]	22,2	19,6	20,2	22,1	17,9	23,7	14,7
stdev	[%]	1,3	0,9	1,5	1,3	3,8	3,25	2,8
<i>pretržna sila</i>	[cN]	3,31	3,23	2,23	2,2	3,24	2,41	2,32
stdev	[cN]	0,25	0,37	0,3	0,29	0,22	0,13	0,17

Preglednica 4.14: Mehanske lastnosti oplaščenih vlaken z delci magnetita (ADS)

		vis	vis ADS	vis-5 ADS	vis-5 L ADS
<i>pretržna napetost</i>	[cN/tex]	23,1	20,6	14,9	16,5
stdev	[cN/tex]	1,4	1,0	1,0	1,0
<i>pretržni raztezek</i>	[%]	22,2	15,9	18,5	27,6
stdev	[%]	1,3	2,8	5,8	4,4
<i>pretržna sila</i>	[cN]	3,31	3,21	2,22	2,51
stdev	[cN]	0,25	0,45	0,11	0,21

Reakcijski pogoji pri določenih postopkih oplaščenja imajo lahko negativen vpliv na mehanske lastnosti vlaken, še posebej v kombinaciji s posledicami, ki so jih na viskoznih vlaknih pustile alkalne predobdelave. To se je zgodilo v primeru oplaščenih vlaken serije C1, katerim so se mehanske lastnosti znižale do te mere, da ni bilo mogoče preizkušati njihovih nateznih lastnosti. Vlakna, oplaščena po postopku C1, smo impregnirali v raztopini železovih soli z nizkim pH pred dodatkom amoniaka za potek so-obarjanja. Impregnacija je sicer trajala zelo kratek čas, ker smo se želeli izogniti daljši izpostavitvi vlaken prenizkim pH vrednostim, vendar je očitno tudi tako kratek čas (~2 min) zadostoval za znatno poslabšanje mehanskih lastnosti.

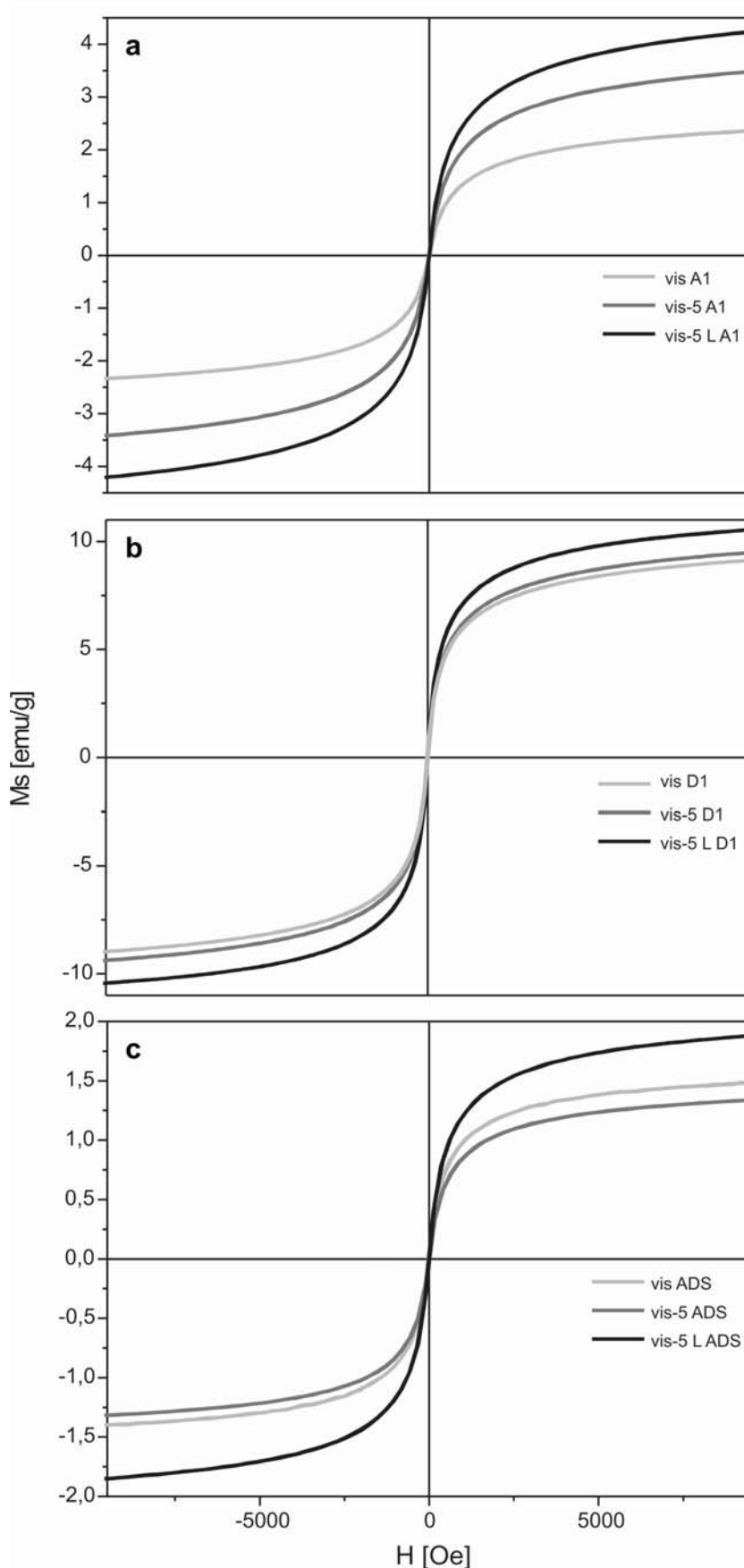
Negativnim posledicam, ki jih predstavlja kislina pH za oplasčanje celuloznih vlaken, pa smo se izognili s postopkom D1. To je modificiran postopek C1, kjer smo začetni mešanici železovih soli previdno zvišali pH na $\sim 3,5$, kjer še ne poteče so-obarjanje delcev. S tem smo ustvarili manj agresiven reakcijski sistem za vlakna, kot kažejo tudi vrednosti pretržnih napetosti v preglednici 4.13. Neobdelanim oplasčenim vlaknom (*vis DI*) se pretržna napetost le minimalno zniža in sicer na 22,7 cN/tex (v primerjavi z začetno vrednostjo surovih vlaken 23,1 cN/tex). Očitnejše sprememba nastopi v vrednostih pretržnih raztezkov; ta se zmanjša na ~ 18 %. Razlog za to bi lahko bila plast delcev na površini neobdelanih vlaken, ki s svojo prisotnostjo deluje kot mehanska ovira za raztezanje vlaken. Iz SEM posnetkov za *vis DI* je razvidno, da je na površini teh vzorcev prisotna debela skorja delcev, ki pri raztezanju ne izkazuje dovolj prožnosti in omejuje raztezanje vlaken (slika 4.21 (a)). V primeru *vis-5 DI* je poslabšanje pretržnih napetosti prav tako minimalno v primerjavi z istimi vlakni pred oplasčanjem (*vis-5*). Tudi raztezek se le minimalno zniža, kar je zopet posledica morfoloških lastnosti plasti na teh vlaknih. Iz SEM posnetkov je razvidno, da je plast delcev neenakomerna in da ne pokriva celotne površine vlaken. Na teh nepokritih mestih plast delcev ne ovira raztezanje vlakna (slika 4.21 (b)). Do znižanje raztezka v največji meri pa pride v primeru vzorca *vis-5 L DI*. Površinska morfolologija plasti magnetita na teh vlaknih izkazuje zelo gosto pokritost z delci (slika 4.21 (c)), ki lahko ovirajo vlakno pri raztezanju, posledica česar so nizki raztezki. Za vzorec *vis-5 L DI* pričakujemo najvišjo stopnjo navzemanja mešanice prekursorjev v fazi impregnacije, kar je posledica njihovega povečanega pornega sistema. Predvidevamo lahko, da se delci niso oblikovali le na površini, ampak tudi v notranjosti oz. v dostopnih področjih. Takšna morfolologija plasti delcev, ki bi se povezani s površine raztezali tudi v notranjost, še dodatno omeji raztezanje vlaken.

Pri vzorcih, obdelanih s postopkom A1, kjer je sinteza potekla v celoti v bazičnem pH področju, so se tako vrednosti pretržnih napetosti, kot raztezkov različno predobdelanih vzorcev, oplasčenih po postopku A1, *vis AI*, *vis-5 AI* in *vis-5 L AI* le minimalno zmanjšale od tistih, ki smo jih določili za neoplasčena vlakna. Takšno obnašanje vlaken je pričakovano. Minimalno znižanje pretržnih napetosti lahko pripišemo nabrekanju v raztopini amoniaka (raztopina katalizatorja) pred začetkom so-obarjanja z dodatkom železovih soli. Razlike v zmanjšanju pretržnih raztezkov pa je posledica učinka adsorbirane plasti delcev na površini vlaken.

V primeru postopka adsorpcije delcev iz magnetne tekočine (postopek ADS) na predobdelana vlakna (*vis-5* in *vis-5 L*), smo oplaščenim vlaknom *vis-5 ADS* in *vis-5 L ADS* določili nižje pretržne napetosti v primerjavi z neoplaščenimi vlakni. Magnetni tekočini smo sicer povišali pH vrednost na $\sim 4,5-5$, vendar je očitno uporabljeni čas za adsorpcijo (12 ur stresanja) predolg. Večje poslabšanje pretržnih napetosti predobdelanih oplaščenih vlaken v primerjavi z neobdelanimi oplaščenimi je razumljivo, saj alkalna predobdelava že pusti določene posledice na nateznih lastnostih. Navzemanje magnetne tekočine oz. njen vpliv je še posebej očiteno pri liofiliziranih oplaščenih vlaknih (*vis-5 L*); v nasprotju z ostalima dvema vzorcema (*vis ADS*, *vis-5 ADS*) se jim pretržni raztezki znatno povešajo. Kljub temu, da med predhodno oblikovanimi delci, ki smo jih adsorbirali na površino vlaken, ne pričakujemo visoke stopnje povezanosti, ki bi pogojevala znatno povezanost plasti, je to povečanje pretržnega raztezka presenetljivo. Na SEM posnetku (slika 4.23 (c)) teh vlaken namreč lahko vidimo, da se je tvorila zelo zaprta in gosta plast delcev (dosti bolj kot pri *vis ADS* in *vis-5 ADS*), za katero bi pričakovali večji vpliv na raztezek. Razlog za povišanje raztezka pri *vis-5 L ADS* po vsej verjetnosti predstavlja večji vpliv delovanja magnetne tekočine oz. njene pH vrednosti na ta vlakna. Liofilizirana vlakna z večjim deležem por v večji meri navzemajo obdelovalno kopel, ki očitno vpliva na dostopna amorfná področja. Slabša povezanost adsorbiranih delcev s celuloznim substratom, v primerjavi z *in situ* sintetiziranimi plastmi magnetita, bi tudi lahko predstavljala razlog za minimalen vpliv adsorbiranih delcev na raztezek.

ANALIZA MAGNETNIH LASTNOSTI OPLAŠČENIH MAGNETNIH VISKOZNIH VLAKEN

Magnetne lastnosti in s tem magnetni karakter vzorcev oplaščenih vlaken smo določili z merjenjem stopnje magnetizacije v odvisnosti od jakosti apliciranega magnetnega polja. Krivulje magnetizacij za oplaščena vlakna, pripravljena po različnih postopkih, so prikazane na sliki 4.25. Vrednosti nasičene magnetizacije (M_s), remanentne magnetizacije (M_r) in koercivnosti (H_{ci}) delcev, dobljene iz krivulj odvisnosti magnetizacije od magnetnega polja, so podane v preglednici 4.15.



Slika 4.25: Magnetizacijske krivulje oplášenih magnetnih viskoznih vlaken, izdelanih po postopku (a) A1, (b) D1 in (c) ADS

Preglednica 4.15: Magnetne lastnosti oplaščenih magnetnih vlaken

	vis A1	vis-5 A1	vis-5 L A1	vis D1	vis-5 D1	vis-5 L D1	vis ADS	vis-5 ADS	vis-5 L ADS
M_s [emu/g]	2,35	3,46	4,24	9,32	9,44	10,50	1,44	1,33	1,87
M_r [emu/g]	0,0038	0,0055	0,0085	0,265	0,272	0,245	0,0034	0,0021	0,0041
H_{ci} [Oe]	12,622	12,395	14,662	11,352	14,374	10,575	13,588	10,381	13,325

Vsi postopki oplaščenja z magnetnimi delci dajejo superparamagnetna viskozna vlakna, kar je razvidno iz njihovih magnetizacijskih krivulj, ki ne izkazujejo histereznih zank ter nizkih vrednostih remanentne magnetizacije in koercivnosti. Vzorci oplaščenih vlaken serij A1, D1 ter ADS se močno razlikujejo v vrednostih nasičenih magnetizacij; te so praviloma najvišje v primeru oplaščenih liofiliziranih vlaken. Z namenom ugotovitve vpliva mase prisotnega magnetita na magnetni odziv vzorcev, smo izvedli termogravimetrično analizo in na podlagi mase ostanka po segrevanju do 600°C v zraku določili vsebnost anorganske faze, tj. magnetita za vzorce serij, ki izkazujejo najvišje vrednosti nasičene magnetizacije, tj. A1 in D1. V preglednici 4.16 so predstavljeni odstotni deleži magnetita v teh dveh serijah.

Preglednica 4.16: Odstotni delež magnetita v različnih oplaščenih magnetnih vlaknih

	vis A1	vis-5 A1	vis-5 L A1	vis D1	vis-5 D1	vis-5 L D1
% [Fe ₃ O ₄]	22,63	18,37	18,95	26,79	21,96	21,32

Iz preglednice 4.16 je razvidno, da kljub najvišjim vrednostim nasičene magnetizacije, liofilizirani vzorci (*vis-5 L A1* in *vis-5 L D1*) ne vsebujejo največje količine magnetne faze; te je v obeh primerih največ pri surovih oplaščenih vlaknih (neenakomerne in debelejše plasti na površini teh vzorcev). Glede na to, da je izmerjena nasičena magnetizacija posledica magnetne komponente in da prispevek diamagnetne komponente (celuloza) k skupnemu volumnu vzorca zmanjša magnetni moment materiala [66] lahko sklepamo, da je plast delcev magnetita na neobdelanih oplaščenih vlaknih oksidirala v maghemit, ki izkazuje nižjo stopnjo magnetne nasičenosti (v primerjavi z magnetitom). Pri liofiliziranih vlaknih z bolj odprto strukturo lahko pričakujemo sintezo delcev tudi v odprtih dostopnih amofnih področjih, medtem ko pri neobdelanih vlaknih poteče sinteza oz. nalaganje delcev predvsem na površini.

Takšni delci so bolj izpostavljeni oksidaciji v ambientnih pogojih, medtem ko so delci v notranjosti vlaken in odprtinah aktivirane površine bolj zaščiteni.

Primerjava vrednosti magnetizacij med postopki oplaščenja pokaže, da je najbolj učinkovit postopek D1. Sintezo smo izvedli z impregnacijo vlaken reakcijski zmesi Fe^{2+} in Fe^{3+} s povišanim pH (pH pod točko obarjanja) ter kontroliranim doziranjem katalizatorja. Vrednosti nasičenih magnetizacij tako obdelanih vzorcev so občutno višje v primerjavi s tistimi, ki jih izkazujejo vzorci, oplaščeni po postopkih A1 in ADS. Medtem ko sklepamo, da so nizke magnetizacije vzorcev serije ADS posledica manjše količine prisotnih magnetnih delcev in prisotnost le-teh predvsem na površini (velikosti aglomeratov delcev v magnetni tekočini so pri uporabljenem pH prevelike, da bi lahko vstopale v notranjost vlaken pri adsorpciji), je razlika v magnetizacijah med vzorci oplaščenih vlaken A1 in D1 tudi posledica sinteznih postopkov. Nižje vrednosti nasičene magnetizacije za vlakna A1 so konsistentne z nižjimi magnetizacijami magnetnih prahov, ki smo jih sintetizirali po postopku A1, medtem ko je postopek oplaščenja D1 primerljiv s sinteznim postopkom za magnetni prah C1. V slednjem primeru smo delce sintetizirali z dodajanjem raztopine amoniaka v raztopino železovih soli in prišli do zaključka, da so tako formirani delci večji, z bolj urejeno kristalno strukturo in kot taki izkazujejo višje vrednosti nasičene magnetizacije. Oplaščena vlakna, pripravljena na podoben način (doziranje amoniaka v zmes impregniranih vlaken z mešanico železovih soli; D1) prav tako dajejo višje vrednosti nasičene magnetizacije; kontrolirana sinteza delcev poteče tudi v prisotnosti vlaken. V preglednici 4.17 je podanih nekaj vrednosti nasičenih magnetizacija za primerljive kompozitne celulozne materiale z magnetnimi delci. Iz navedenih podatkov je razvidno, da je vrednost nasičene magnetizacije za določen primer zelo odvisna od postopka izdelave (višje vrednosti magnetizacij pri izdelavi magnetne pulpe z absorpcijo v lumen v primerjavi z *in situ* sintezo), ter ponovitev reakcij so-obarjanja (več ciklov so-obarjanja daje višje M_s). Iz primerjav naših rezultatov določanja magnetnih lastnosti z literaturnimi, lahko zaključimo, da so vrednosti magnetizacij primerljive s tistimi, ki jih izkazujejo podobni materiali. Omeniti je potrebno, da smo v naši raziskavi nanesli pri vseh postopkih oplaščenja po le eno plast delcev na vlakna oz. izvedli smo samo eno plastenje. Na ta način smo lahko raziskali vpliv, ki ga ima struktura surovih in predobdelanih vlaken na formirane plasti delcev in na njihovo funkcionalnost; z nanašanjem več plasti oz. ponavljanjem plastenja bi težko ugotavljali vpliv uporabljenega celuloznega substrata na sintezo delcev. Sklepamo pa lahko, da bi s ponovitvijo reakcij so-obarjanja na že oplaščenih

vlaknih povečali količino magnetnih delcev in s tem stopnjo magnetnega odziva oplasčenih vlaken.

Preglednica 4.17: Literaturne vrednosti nasičenih magnetizacij za polisaharidne magnetne kompozite

metoda	referenca	substrat	M_s [emu/g]
absorpcija v lumen	[86]	lesna pulpa	~12
	[20]	kenaf pulpa	17,97
	[146]	kenaf pulpa	8,03-23,2 ^A
in-situ sinteza	[87]	CMC	~4
	[100]	sulfonirana pulpa	~25 ^B
		alginatna vlakna	~10 ^C
		CMC	~12 ^B
		modificiran viskozni filament	~2
	[101]	karboksiliran viskozni filament	~0,30
		sulfoniran viskozni filament*	~0,42
		modelni celulozni filament	~1,2 ^B
		membrana bakterijske celuloze	~10,5
	[20]	kenaf pulpa	6,33
	[21]	kenaf pulpa	10-25
	[118]	membrana bakterijske celuloze	~10 ^C
		lyocell gel	~3 ^C
	[80]	alginat	~24
	[119]	mikrofibrilna bakterijska celuloza	28 ^D
22 ^E			
7 ^F			
2 ^G			
[79]	škrob	~19	
	alginat	~18	
	hitozan	~7	
[17]	delci hidroksi propil celuloze	~0,6	
izpredanje raztopine celuloza/magnetit	[123]	raztopina MCC	3,66-11,4 ^A
		pulpa (DP=487)	5,49-15,3 ^A
		pulpa (DP=1056)	6,6-12,5 ^A

A različni deleži magnetita

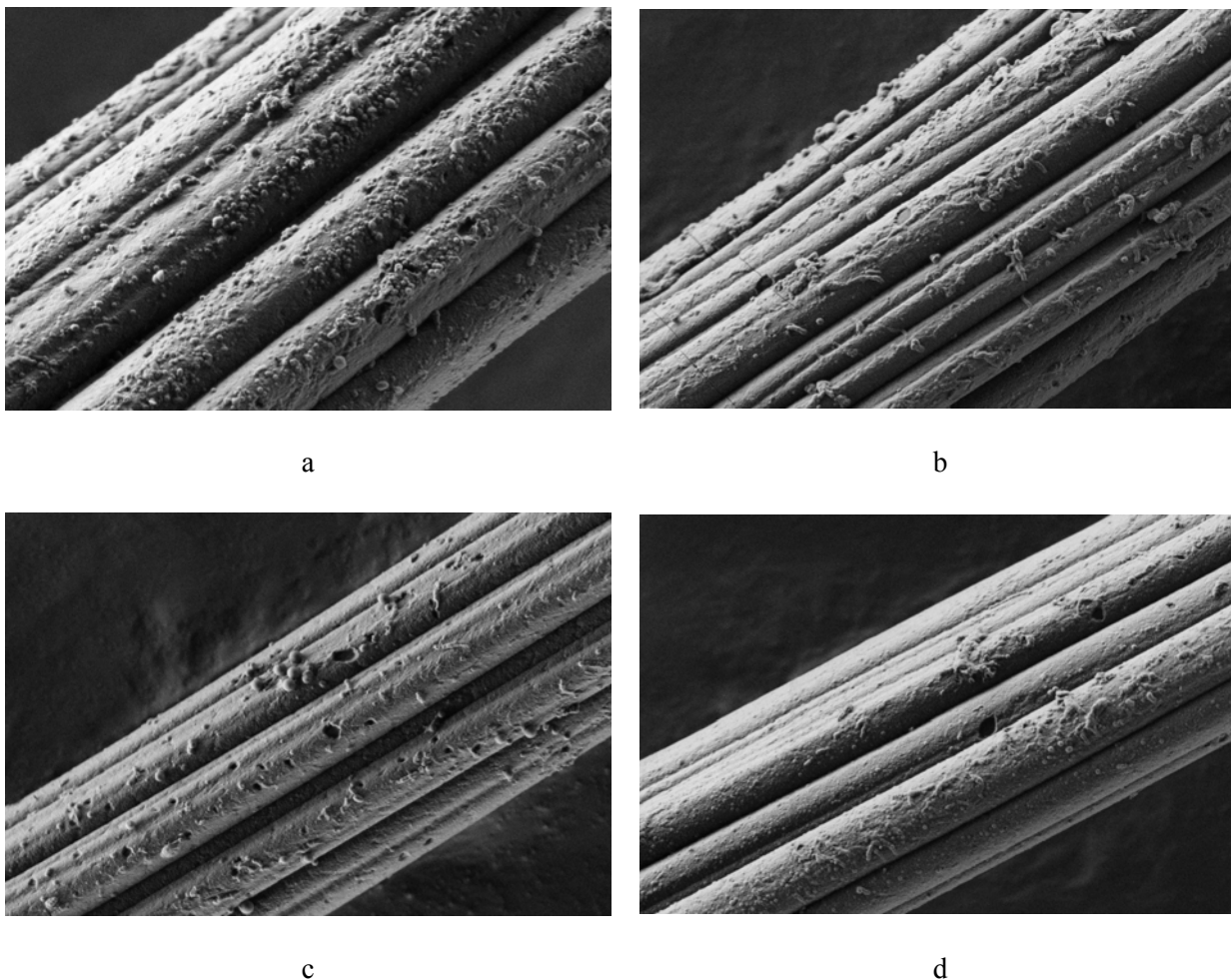
B po petih ciklih so-obarjanja

- C po treh ciklih so-obarjanja
- D 0,1 mol/l Fe^{2+} , čas staranja 4 ure
- E 1,0 mol/l Fe^{2+} , čas staranja 2 ure
- F 0,1 mol/l Fe^{2+} , čas staranja 2 ure
- G 0,01 mol/l Fe^{2+} , čas staranja 2 ure

4.6 Lastnosti optičnih viskoznih vlaken z delci silicijevega dioksida

MORFOLOŠKE LASTNOSTI OPTIČNIH VISKOZNIH VLAKEN Z DELCI SILICIJEVEGA DIOKSIDA

Na sliki 4.26 (a-d) so prikazane površinske morfologije delcev silike na neobdelanih vlaknih. 1 g vlaken smo obdelali v dveh različnih koncentracijah TEOS-a in sicer 0,3 ut.% ter 0,2 ut.%. Na sliki 4.27 (a-d) so prikazane plasti silicijevega dioksida na nabreklih in liofiliziranih viskoznih vlaknih (*vis-18 L*), ki smo jih obdelali v 0,3 ut.% ter 0,2 ut.% koncentraciji TEOS-a. Na 4.28 (a-d) so predstavljeni isti vzorci pri večjih povečavah.

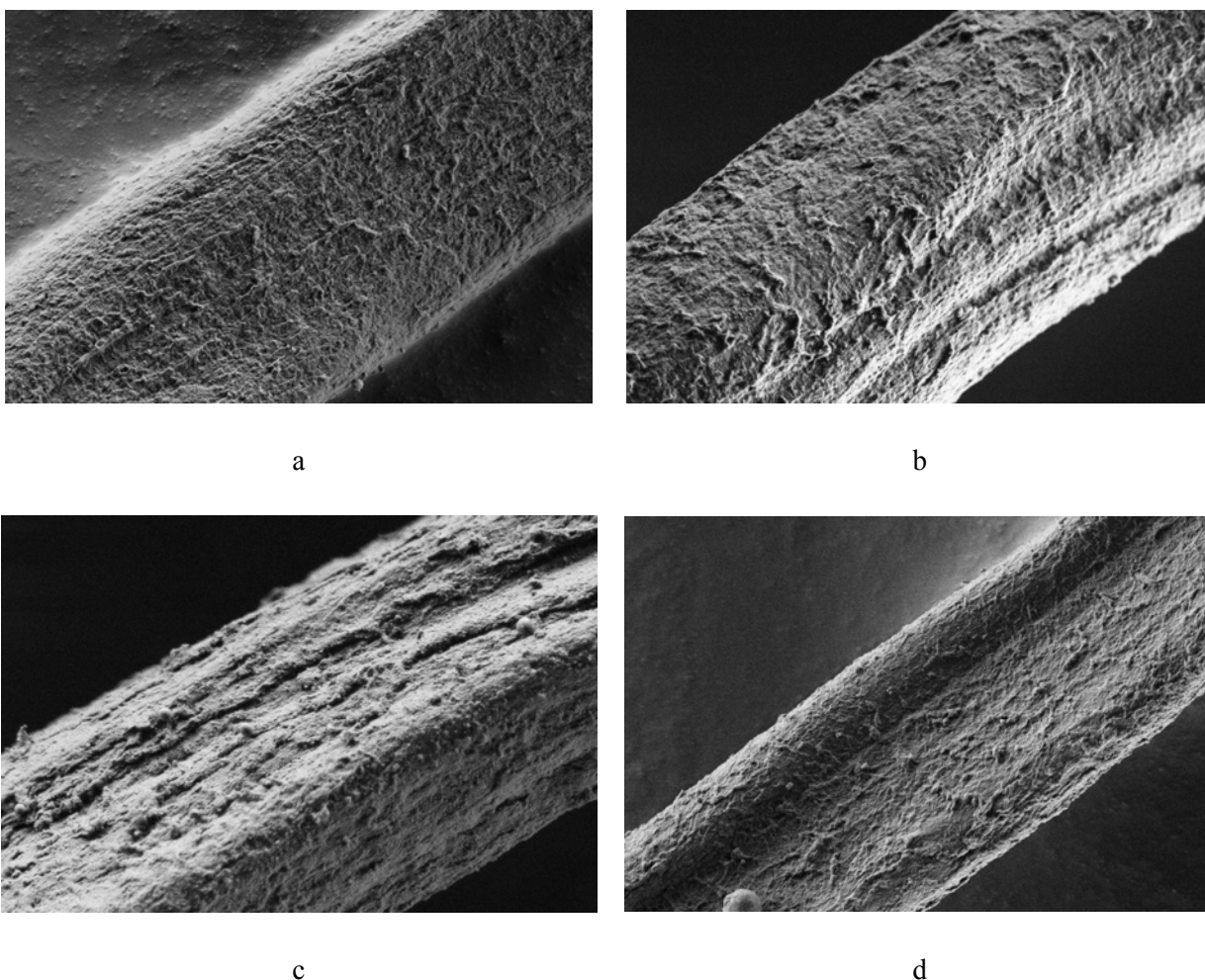


Slika 4.26: Vzdolžni videzi neobdelanih viskoznih vlaken, optičnih z delci silicijevega dioksida: (a) vzorec *vis A10*; (b) vzorec *vis A5*; (c) vzorec *vis B10* in (d) vzorec *vis B5*

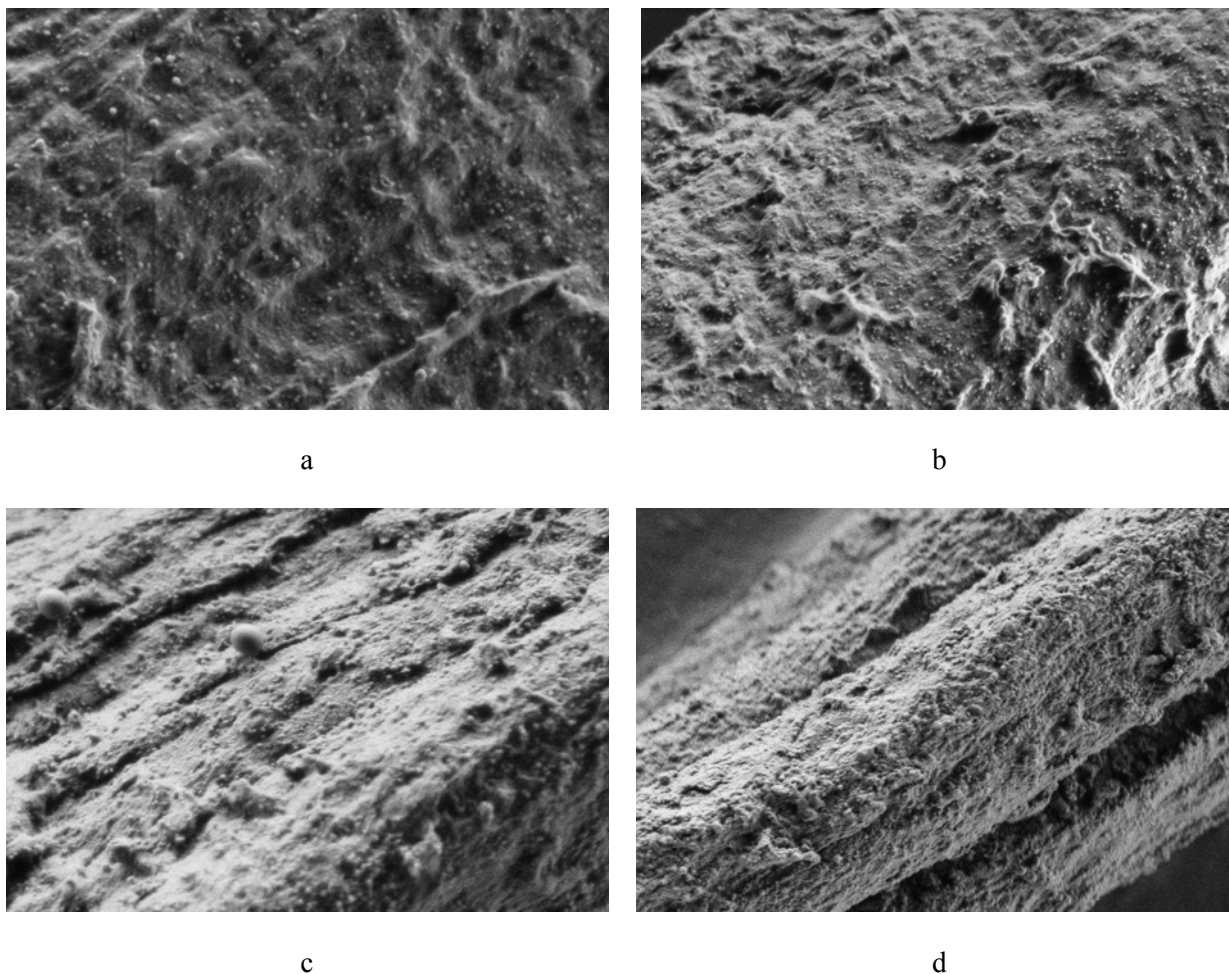
Primerjava SEM posnetkov različno optičnih vlaken kaže na velike razlike med plastmi silike, ki se tvorijo na neobdelanih in liofiliziranih vlaknih. V primeru neobdelanih

vlaknen so plasti silike debelejšje in izkazujejo aglomerate, kar je posledica odvečne sol-gel reakcijske mešanice, ki jo vlakna niso vsrkala. Na podlagi SEM posnetkov za oplašena neobdelana vlakna lahko zaključimo, da površina neobdelanih viskoznih vlaken ne zagotavlja primerne podlage za enakomerno rast delcev silike.

V nasprotju z neobdelanimi vlakni pa je površina liofiliziranih vlaken (*vis-18 L*) popolnoma prekrita in brez lukenj v plasti silicijevega dioksida. Monodisperzni delci, ki sestavljajo površinsko plast silike na oplaščenih liofiliziranih vlaknih so prvi indikator izboljšane dostopnosti viskoznih vlaken (nabreklih in liofiliziranih) za prekursorjsko mešanico, kar se odraža v dosti bolj enakomerni nukleaciji in rasti delcev silike.



Slika 4.27: Vzdolžni videzi predobdelanih viskoznih vlaken (nabrekanje v raztopini NaOH, $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, liofilizacija) oplaščenih z delci silicijevega dioksida: (a) vzorec *vis-18 L A10*; (b) vzorec *vis-18 L A5*; (c) vzorec *vis-18 L B10* in (d) vzorec *vis-18 L B5*

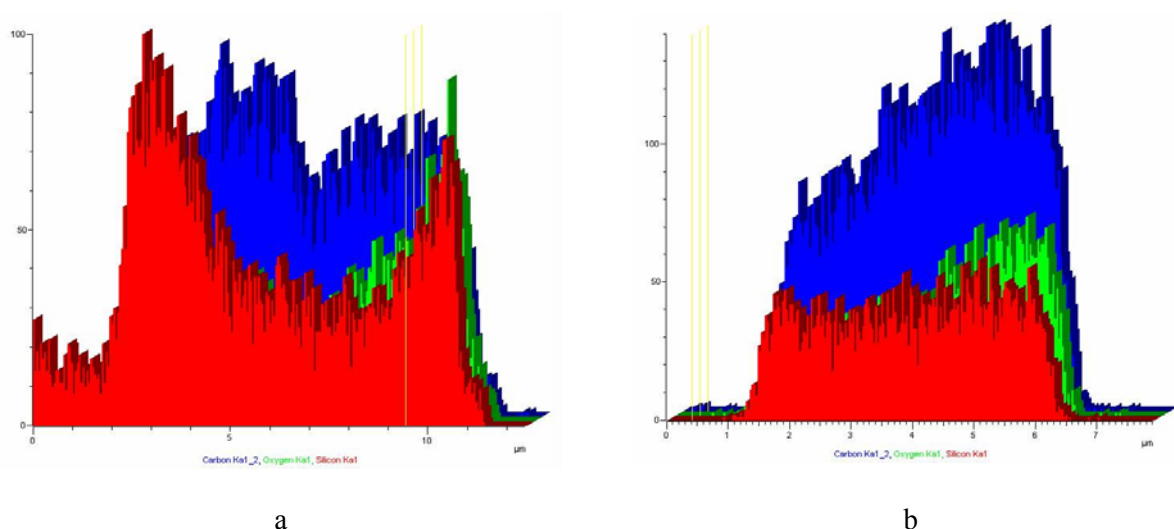
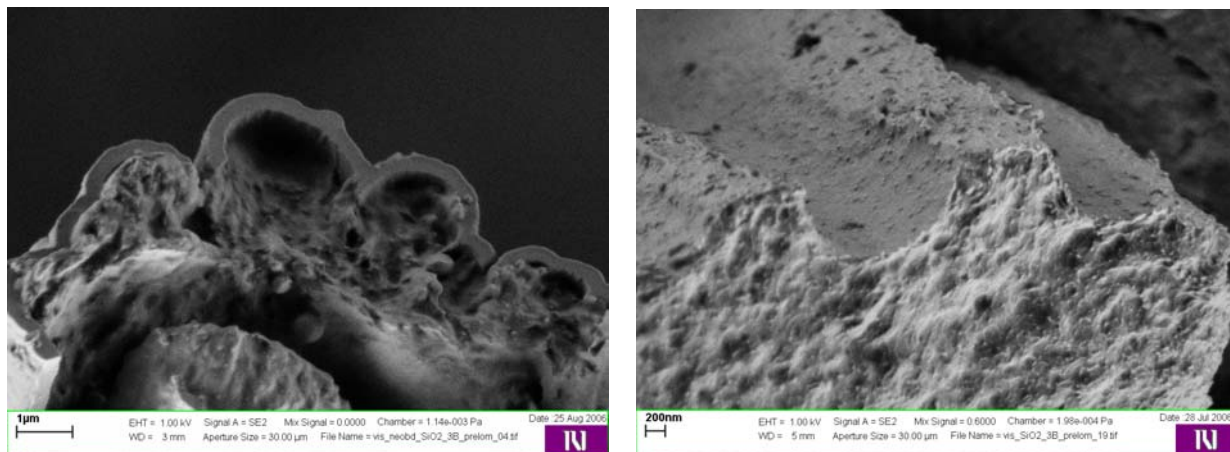


Slika 4.28: Vzdolžni videzi predobdelanih viskoznih vlaken (nabrekanje v raztopini NaOH, $w_{\text{NaOH}} = 18\%$, liofilizacija) oplaščenih z delci silicijevega dioksida: (a) vzorec *vis-18 L A10*; (b) vzorec *vis-18 L A5*; (c) vzorec *vis-18 L B10* in (d) vzorec *vis-18 L B5*; posneto pri večjih povečavah

REZULTATI ELEMENTARNE DISPERZNE RENTGENSKE ANALIZE (EDX) VISKOZNIH VLAKEN, OPLAŠČENIH S SILICIJEVIM DIOKSIDOM

Na sliki 4.29 (a-b) sta prikazana preloma in pripadajoča EDX spektra vzorcev neobdelanega viskoznega vlakna, oplaščenega s SiO_2 , *vis B5* in liofiliziranega viskoznega vlakna, oplaščenega s SiO_2 , *vis-18 B5*. Iz prečnih videzov vlaken s plastmi silike in oblike EDX spektrov je razvidna razlika v debelini oblikovanih plasti silicijevega dioksida. Aktivacija vlaken z nabrekanjem v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) in liofilizacijo vpliva na debelino slojev silike, ki je pod 100 nm in enakomerno porazdelitev delcev silike v notranjosti vlakna (spekter silicija na sliki 4.29 (b)). V primeru neobdelanih vlaken pa nastane na površini plast silike debeline 300-400 nm. Pripadajoči EDX spekter izkazuje dva jasna vrhova, ki sta posledica debele skorje silike na površini vlakna (slika 4.29 (a)). Debelejša plast nastane

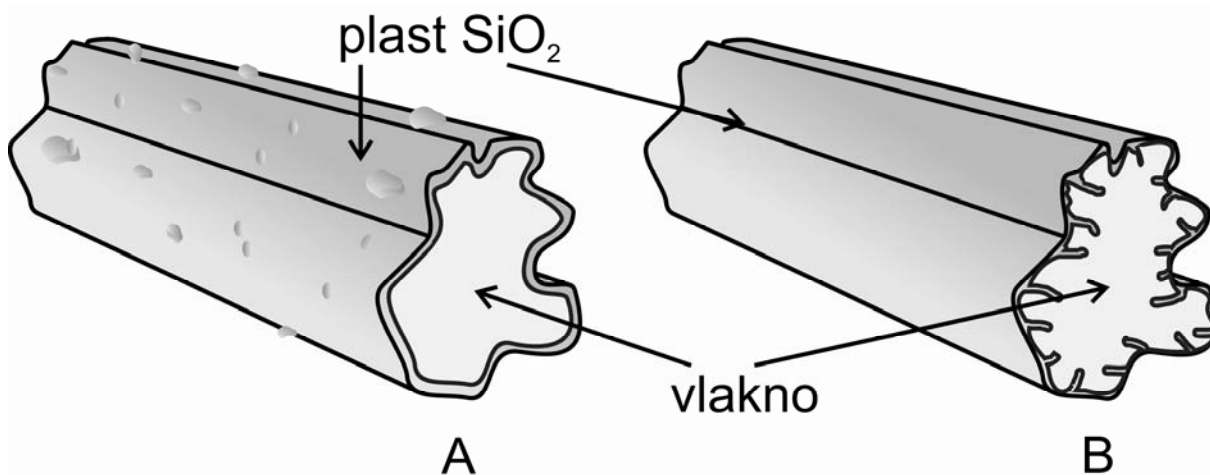
zaradi nižje dostopnosti neobdelanih vlaken, zaradi česar se na površini vlakna akumulira odvečna sol-gel reakcijska mešanica.



Slika 4.29: SEM posnetek prelomov in pripadajoča EDX spektra za (a) vzorec *vis B5*; (b) vzorec *vis-18 L B5*; rdeči spekter v obeh primerih predstavlja silicij

Na podlagi SEM in EDX analize lahko zaključimo, da aktivirana struktura (povečanje deleža por in velikosti por) ter spremenjena površinska morfologija, ki nastanejo po obdelavi viskoznih vlaken v raztopini natrijevega hidroksida in liofilizaciji, zagotavljajo pogoje za rast enakomernih slojev na površini ter v notranjosti vlaken. Predvidevamo da z vstopanjem prekursorja v notranjost vlaken ter naknadno rastjo delcev (v primeru liofiliziranih vzorcev) oblikujemo sloje, ki so bolj adsorbirani na površino vlaken preko povezav z delci v

notranjosti. Na sliki 4.30 je predstavljena shematska ilustracija predlaganega modela nastanka slojev silicijevega dioksida na različno predobdelanih vlaknih.



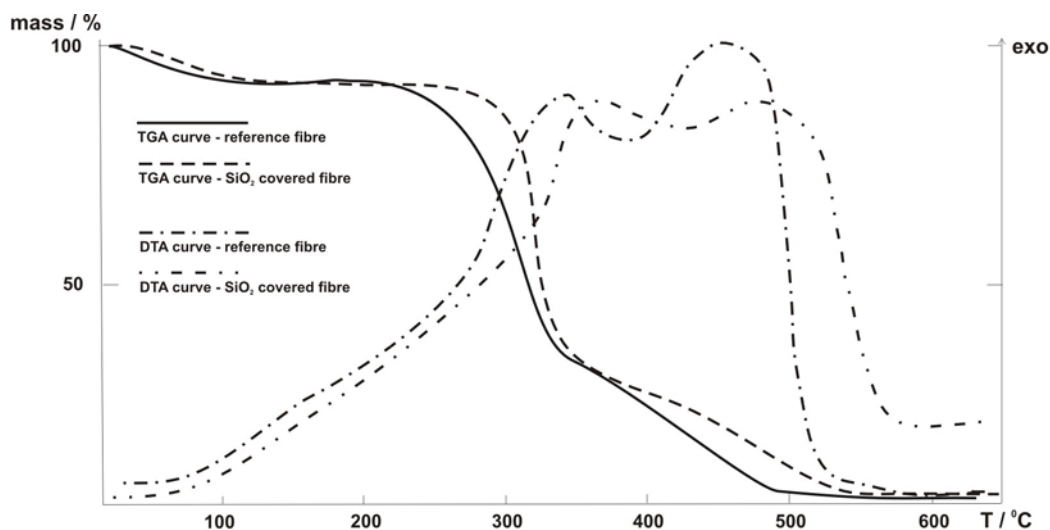
Slika 4.30: Shematska ilustracija tvorbe plasti silicijevega dioksida na: (a) neobdelanih vlaknih in (b) liofiliziranih vlaknih, nabreklih v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$)

Li in sodelavci [76] so prav tako ugotovili, da struktura vlaken in njihova kemijska sestava pogojujeta adhezijo plasti silike na površinah tkanin različnih surovinskih sestav (bombaž, lan, poliamid, polietilentereftalat).

TERMIČNE LASTNOSTI VISKOZNIH VLAKEN Z DELCI SILICIJEVEGA DIOKSIDA

S termogravimetrično analizo smo raziskali vpliv opláščanja s siliko na gorenje oz. vžig viskoznih vlaken. Na sliki 4.31 je predstavljena primerjava TDA/DTA krivulj dveh vzorcev; referenčnega vzorca, tj. vzorca *vis* brez plasti silike in vzorca *vis-18 B10* (lioofiliziran s plastjo silike). Krivulji imata podobno obliko; oba vzorca izgubita okoli 10% svoje teže pri temperaturi okoli 100°C. Ta izguba mase je posledica odstranitve vode iz vlaken. Prva znatna izguba mase se pojavi med 200°C in 300°C. Ta temperaturni interval smo označili kot temperaturo prve degradacije. Med 300°C in 550°C lahko opazimo dva eksotermna maksimuma pri obeh vzorcih. Za tem intervalom nastopi plato področje; degradacija

celuloznega substrata je končana. Podobne TGA/DTA krivulje smo opazili pri vseh devetih vzorcih viskoznih vlaken, oplaščenih s silicijevim dioksidom. V preglednici 4.18 so predstavljene temperature začetka in konca termične razgradnje ter temperature eksotermnih maksimumov.



Slika 4.31: Primerjava TGA/DTA krivulj oplaščenih in neoplaščenih viskoznih vlaken

Preglednica 4.18: Temperature začetka in konca degradacije, temperature eksotermnih maksimumov za različno oplaščena viskozna vlakna s silicijevim dioksidom

	temperatura "prve degradacije" [°C]		temperatura eksotermnih maksimumov [°C]	
	začetek	konec	prvi	drugi
vis	220	490	342	449,2
vis A10	220	500	357,8	460,1
vis A5	220	500	356,3	458,9
vis B10	220	500	357,7	467,1
vis B5	220	500	354,5	458,7
vis-18 L A10	240	520	361,2	465,1
vis-18 L A5	240	550	363,2	492,6
vis-18 L B10	240	540	367,3	475,7
vis-18 L B5	240	540	362,6	478,5

Iz preglednice 4.18 je razvidno, da je temperatura prve degradacije za okoli 20°C višja za oplašena vlakna s siliko, ki so bila predhodno obdelana v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) in liofilizirana. Predvidevamo lahko, da kompaktni sloj silike, ki se oblikuje v notranjost vlakna (slika 4.29 (b)) deluje kot termična bariera, zaradi katere je potrebna višja temperatura za začetek razgradnje vlaken. V skladu s tem so tudi temperature, pri katerih se termična razgradnja konča, višje (za okoli 20-50°C) pri liofiliziranih vzorcih, oplaščenih s siliko. Vzorci, kjer je plast silike prisotna le na površini vlaken (neobdelana vlakna, oplašena s siliko), ne izkazujejo povišanja temperature prve degradacije v primerjavi z referenčnim vzorcem brez plasti silike. Tako je tudi povišanje temperature končnega razpada manjše pri teh vzorcih (okoli 10-15°C).

Aggarwal in sodelavci [2] so primerjali razgradnjo celuloze pri gorenju v inertni (dušikovi) in kisikovi atmosferi in ugotovili, da se je razgradnja v obeh sistemih pričela pri približno enakih temperaturah, kar pomeni, da je razgradnja celuloze ne-oksidacijski proces. Stopnja termične energije, ki doseže površino vlakna diktira stopnjo razgradnje celuloze.

Ko je mešanica vnetljivih plinov, ki nastanejo pri razgradnji celuloze, dovolj koncentrirana, da reagira z oksidantom in se vname, je količina dostopnega kisika odločujočega pomena. V DTA spektru se pri segrevanju celuloznih vzorcev pojavita dva karakteristična vrhova. [56, 55] Prvi, ki se nahaja pri temperaturi okoli 335°C pripada vžigu vnetljivih plinov; drugi, pri temperaturi okoli 445°C pa se povezuje z vžigom oglenih ostankov. [124]

Pri neobdelanih vlaknih nastopi prvi eksotermni maksimum pri temperaturi 342°C, medtem ko se pojavi drugi pri temperaturi 449,2°C. Serija vzorcev s plastjo silike, vendar brez predobdelave, premakne prvi eksotermni vrh k višjim temperaturam (za okoli 12-15°C). Posledično so temperature, pri katerih se pojavi drugi maksimum, tudi višje (za okoli 19-25°C).

Enak trend lahko zasledimo pri seriji vzorcev *vis-18 L* (lioilizacija po obdelavi z raztopino NaOH, $w_{\text{NaOH}} = 18\%$), vendar z večjimi razlikami v temperaturah, pri katerih se

pojavijo eksotermni vrhovi. Z raztopino NaOH obdelana in liofilizirana oplašena vlakna s silicijevim dioksidom so zopet bolj učinkovita pri upočasnjevanju razgradnje celuloznega polimera. Alkalna obdelava z liofilizacijo zagotovi aktivirano površino vlaken, ki izboljša adhezijo delcev. Takšen sloj silike deluje kot toplotni izolator (zmanjša stopnjo začetne termične razgradnje) in obenem kot bariera za kisik (premik eksotermnih vrhov k višjim temperaturam).

Po zaključku toplotne dekompozicije viskoznih vlaken predstavljajo ostanek po gorenju delci silike in pepel. Maso ostanka lahko pretvorimo v odstotni delež silicijevega dioksida v piroliziranih vlaknih. Vsebnosti silicijevega dioksida v oplaščenih viskoznih vlaknih, glede na maso ostanka po gorenju, so predstavljene v preglednici 4.19.

Table 4.19: Odstotni delež silicijevega dioksida v različno oplaščenih viskoznih vlaknen s SiO₂

	SiO ₂ [%]
reference sample	/
vis A10	12,51
vis A5	6,71
vis B10	9,63
vis B5	7,62
vis-18 NaOH L A10	11,05
vis-18 NaOH L A5	8,67
vis-18 NaOH L B10	11,25
vis-18 NaOH L B5	5,64

S primerjavo rezultatov v preglednici 4.19 in rezultatov TGA/DTA analize lahko zaključimo, da je za znižanje vžiga viskoznih vlaken pomembna predvsem morfologija sintetiziranega sloja silike in nevtakšni meri njena količina. Npr. vzorec *vis-18 L A5* s komaj 8,67% SiO₂ izkazuje najbolj učinkovito upočasnjevanje toplotnega razpada viskoznih vlaken.

5 SKLEP

V doktorski nalogi z naslovom "Študij predobdelave in oplaščenja regeneriranih celuloznih vlaken z nano delci" smo raziskali vpliv alkalnih predobdelav in različnih postopkov sušenja na strukturo regeneriranih celuloznih vlaken ter vpliv nastalih strukturnih sprememb na *in situ* formacijo in adsorpcijo anorganskih delcev. Eksperimentalno delo je bilo razdeljeno v tri sklope: predobdelava vlaken (nabrekanje in sušenje), študij sinteze nano delcev ter oplaščenje predobdelanih vlaken z nano delci magnetita in silike.

Vlakna smo predobdelali z dvema različnima koncentracijama vodne raztopine natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$ in $w_{\text{NaOH}} = 18\%$) ter jih posušili na različne načine (sušenje na zraku in liofilizacija z dvema načinoma zamrzovanja). Izbrali smo dve vrsti delcev; delce, ki jih pridobivamo s sol-gel postopkom (silicijev dioksid) ter delce, ki jih sintetiziramo s postopkom so-obarjanja (magnetit). S kombinacijo postopkov predobdelav in postopkov sintez delcev smo izdelali kompozitna celulozna vlakna z anorganskimi delci in ob tem spremljali vpliv celuloznega substrata na končno morfologijo plasti delcev ter na funkcionalne lastnosti oplaščenih vlaken.

Predobdelava vlaken z nabrekanjem v vodnih raztopinah natrijevega hidroksida in z različnimi postopki sušenja

Namen predobdelav vlaken z nabrekanjem je aktivacija vlaken ter spremembe njihove nadmolekulske strukture in površine. Z odpiranjem medfibrilarnih prostorov in povečanjem por želimo narediti vlakna bolj dostopna za raztopine prekurzorjev, ki so potrebni za *in situ* rast delcev, z aktivacijo površine pa zagotoviti bolj optimalno adsorpcijo delcev.

Na podlagi analize strukture vlaken po predobdelavah lahko zaključimo:

- nabrekanje vlaken v vodni raztopini natrijevega hidroksida nižje koncentracije ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$), ne glede na postopke sušenja, ne vpliva na njihovo kristalino strukturo, kar kažejo rezultati širokokotna rentgenske analize, medtem ko nabrekanje v raztopini

natrijevega hidroksida višje koncentracije ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) povzroči spremembe v kristalnosti predobdelanih vlaken. V primeru raztopine natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) so se zmanjšale intenzitete maksimumov kristalografskih ravnin v sipalnih krivuljah, iz česar sklepamo na zmanjšanje stopnje kristalnosti.

- vpliv predobdelav na delež por, njihovo velikost in površino je odvisen od koncentracije uporabljene raztopine natrijevega hidroksida in postopka sušenja ter zamrzovanja v primeru liofilizacije. Vlakna, ki smo jih predobdelali z raztopino NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) in posušili na zraku, izkazujejo nižji delež por in površino por, medtem ko se velikost por poveča. Obdelava z raztopino natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) v kombinaciji z liofilizacijo pa pri obeh načini zamrzovanja poveča delež por, prav tako pa tudi njihovo velikost in površino. Nabrekanje v raztopini natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) ne glede na postopke sušenja poveča delež por v vlaknih, prav tako njihovo površino, medtem ko se velikost por zniža v primerjavi z neobdelanimi vlakni pri sušenju na zraku in liofilizaciji s hitrim zamrzovanjem.
- pretržne napetosti viskoznih vlaken se po predobdelavah z natrijevim hidroksidom poslabšajo. Postopek predobdelave vlaken z raztopino ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) poslabša mehanske lastnosti vlaken v manjši meri kot pa nabrekanje vlaken v raztopini natrijevega hidroksida višje koncentracije ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$), ne glede na postopke sušenja. Višja koncentracija natrijevega hidroksida zniža stopnjo kristalnosti vlaken, obenem pa z višjo stopnjo nabrekanja pride tudi do večje cepitve medfibrilarnih povezav. Poslabšanje pretržnih napetosti po nabrekanju je posledica porušitve medfibrilarnih in medmolekulskih povezav ter sprememb v kristalini strukturi, obseg teh vplivov pa je odvisen od koncentracije sredstva za nabrekanje. Poslabšanje mehanskih lastnosti je predvsem posledica delovanja natrijevega hidroksida, medtem ko postopki zamrzovanja ne vplivajo na pretržne lastnosti.
- med neobdelanimi in predobdelanimi vzorci se kažejo velike razlike v morfoloških površinskih lastnostih. Sušenje na zraku vlaken, obdelanih v raztopini NaOH ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$), ne vpliva na spremembo videza površine, medtem ko postane z liofilizacijo površina vlaken hrapava in najedkana. Ta učinek je v primeru obdelave z raztopino

natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) še izrazitejši. Z zamrzovanjem in liofilizacijo najedkamo gladko površino neobdelanih viskoznih vlaken.

- liofiliziranim viskoznim vlaknom se v veliki meri zmanjša vrednost zeta potenciala v primerjavi z neobdealnimi in na zraku sušenimi vlakni. Vzrok za to je premik strižne površine, na kateri se določa zeta potencial, globlje v raztopino elektrolita, kar je posledica povišane hidrofilnosti liofiliziranih vlaken.

Nabrekanje v raztopini natrijevega hidroksida ($w_{\text{NaOH}} = 18\%$) v kombinaciji s postopkom liofilizacije v veliki meri poveča delež por viskoznim vlaknom, vendar se istočasno poslabšajo njihove mehanske lastnosti. Obdelava v raztopini ($w_{\text{NaOH}} = 5\%$) v kombinaciji z liofilizacijo je manj agresivna v primerjavi z obdelavami z raztopinami višjih koncentracij NaOH, vendar kljub temu dovolj učinkovita, da prepreči proces hornifikacije. Hitrost zamrzovanja in posledično predpostavljena oblika ledenih kristalov vpliva na spremembe porne strukture ter na mehanske lastnosti predobdelanih liofiliziranih vlaken.

Sinteza delcev magnetita z reakcijo so-obarjanja

Raziskali smo sintezne postopke so-obarjanja magnetita, z namenom kasnejše aplikacije teh postopkov za *in situ* sintezo delcev na vlaknih. V sinteznih postopkih smo spreminjali molarna razmerja železovih soli, ki služijo kot prekursor in zaporedja ter način dodajanja reagentov v reakcijski sistem. Na podlagi določanja velikosti kristalitev magnetita, elektroforetične mobilnosti in velikosti aglomeratov v vodnih disperzijah ter njihovih magnetnih lastnosti, lahko zaključimo:

- s postopkom nadzorovanega dodajanja katalizatorja v raztopino železovih soli smo sintetizirali delce z večjimi kristaliti, v primerjavi z ostalima dvema postopkoma. Večji delci dajejo višje vrednosti nasičene magnetizacije, prav tako pa se ponašajo z višjo stabilnostjo v vodnih disperzijah
- molarno razmerje med dvovalentnimi in trivalentnimi železovimi ioni vpliva na velikosti kristalitev nastalih delcev. V primeru nestehiometričnih razmerij, kjer v

reakcijskem sistemu obstaja presežek dvovalentnih železovih ionov, nastajajo večji delci. Ta dejavnik zahteva pozornost še posebej v primeru izvedb sintez v prisotnosti kisika, zaradi česar lahko pride do prezgodnje oksidacije raztopin dvovalentnih železovih soli.

- postopek so-obarjanja z dodajanjem raztopine prekursorja v raztopino katalizatorja ter postopek takojšnjega mešanja prekursorja in katalizatorja se zdita manj primerna za aplikacijo na vlakna iz vidika nezadostnega nadzora nad nastankom delcev, medtem ko je slabost postopka z nadzorovanim dodajanjem katalizatorja v raztopino železovih soli nizki pH v začetni fazi reakcije.

Oplaščanje vlaken z delci magnetita

Neobdelana in predobdelana viskozna vlakna smo oplaščali z magnetnimi nano delci na različne načine in sicer z *in situ* so-obarjanjem delcev v prisotnosti vlaken ter z adsorpcijo že oblikovanih delcev iz stabilne disperzije. Predobdelava vlaken in sintezni pogoji so vplivali na morfologijo plasti delcev (pokritost vlaken) ter na njihove lastnosti:

- postopki oblikovanja slojev delcev magnetita na vlaknih z dodajanjem mešanice železovih soli v reakcijski sistem daje v primeru neobdelanih vlaken in vlaken sušenih na zraku neenakomerne plasti delcev s prisotnimi večjimi aglomerati, medtem ko je površina liofiliziranih vlaken bolj enakomerno pokrita. pH vrednost takšnega reakcijskega sistema je višja od 10. Vlakna kot tudi nastali delci so negativno nabiti. Nižja elektronegativnost liofiliziranih vlaken (tj. nižja vrednost zeta potenciala) omogoča lažje približevanje delcev z negativnim nabojem in posledično bolj enakomerne plasti delcev
- impregnacija vlaken z raztopino železovih soli in kasnejšim dodatkom amonijevega hidroksida daje zelo enakomerne plasti delcev v primeru liofiliziranih vlaken s celotno pokritostjo površine, medtem ko so neobdelana in na zraku sušena vlakna le deloma pokrita z manjšimi aglomerati. Povečan delež por in njihovih velikosti, ki smo jih dosegli z liofilizacijo, omogočajo boljše navzemanje in tudi zadrževanje raztopine prekursorja, iz katere se kasneje oblikujejo delci magnetita. Slabost tega postopka je

nizka pH vrednost raztopine prekursorja, ki zaradi svoje kislosti zelo poslabša mehanske lastnosti tako oplaščenih vlaken.

- postopek, pri katerem impregniramo vlakna z mešanico železovih soli, ki smo ji zvišali pH vrednost na 4,5, daje vlakna z najbolj enakomerno pokritimi površinami. Pri tem postopku je pH vrednost raztopine prekursorja dovolj visoka, da dovoljuje impregnacijo in kasnejšo rast delcev, pri čemer ne pride do nezaželenega poslabšanja mehanskih lastnosti kot posledice kisle obdelave. Tudi v tem primeru izkazujejo liofilizirana vlakna enakomernejšo pokritost z manj aglomerati, v primerjavi z neobdelanimi in sušenimi na zraku. Pri tem postopku oplaščenja dosežemo tudi najvišje stopnje nasičene magnetizacije kompozitnih vlaken.

Oplaščanje vlaken z delci silicijevega dioksida

Oplaščanje delcev smo izvedli z in situ sintezo silicijevega dioksida s sol-gel postopkom v prisotnosti vlaken. Na podlagi analiz oplaščenih vlaken lahko zaključimo:

- sol-gel postopek dovoljuje impregnacijo vlaken v reakcijski zmesi silicijevega prekursorja, etanola in vode, zaradi česar je mogoče dovesti prekursor v notranjost vlaken in sprožiti reakcijo nastanka delcev kasneje
- površina vlakna vpliva na tvorbo prevlek s silicijevim dioksidom; neobdelana vlakna so neenakomerno oplaščena, z nepokritimi področji in aglomerati. Tvorijo se sloji debeline okoli 500nm. Na površini liofiliziranih vlaken pa se oblikuje tanka plast silicijevega dioksida, debeline manj kot 100nm, z enakomerno pokritostjo in velikostjo delcev. Rezultati EDX analize so pokazali tudi nastanek delcev znotraj vlaken. Povečan delež por omogoča bolj učinkovito navzemanje raztopine prekursorja v primeru liofiliziranih vlaken, medtem ko se pri neobdelanih vlaknih ta nahaja predvsem na površini, posledica česar so debelejšje plasti brez prisotnosti delcev v prerezu vlakna.
- liofilizirana vlakna s plastjo silicijevega dioksida izkazujejo bolj učinkovito zaviranje vžiga celuloznih vlaken, kar smo dokazali z analizo njihovih termičnih lastnosti;

enakomerna plast silicijevega dioksida deluje kot učinkovit toplotni izolator in kot bariera za kisik.

Postopek liofilizacije učinkovito preprečuje zmanjšanje deleža por viskoznih vlaken, nabreklih v vodnih raztopinah natrijevega hidroksida. Poleg učinkovitosti sredstva za nabrekanje je potrebno upoštevati tudi negativni vpliv le-tega na uporabne lastnosti predobdelanih vlaken. Aktivirana liofilizirana viskozna vlakna (višji delež por, večje velikosti por ter njihova površina), narekuje morfologijo nastalih plasti delcev in količino anorganske faze ter posledično lastnosti teh vlaken. Lastnosti nastalih kompozitov (viskozna vlakna z anorganskimi delci) so izrazitejše v primeru liofiliziranih vlaken: višje vrednosti nasičene magnetizacije (vlakna opláščena z magnetitom) ter večji vpliv na termične lastnosti (vlakna opláščena s silicijevim dioksidom).

6 LITERATURA

- [1] Abdelmouleh M., Boufi S., Salah A. B., Naceur Belgacem M., Gandini, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir* (2002), 18, str. 3203-3208.
- [2] Aggarwal P., Dollimore D., Heon K. Comparative Thermal Analysis Study of two Biopolymers, Starch and Cellulose. *Journal of Thermal Analysis* (1997), 50, str. 7-17.
- [3] Amara D., Felner I., Nowik I., Margel S. Synthesis and characterization of Fe and Fe₃O₄ nanoparticles by thermal decomposition of triiron dodecacarbonyl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2009), 339, str. 106-110.
- [4] Angermann A., Töpfer J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *Journal of Material Science* (2008), 43, str. 5123-5130.
- [5] Aono H., Hirazawa H., Naohara T., Maehara T., Kikkawa H., Watanabe Y. Synthesis of fine magnetite powder using reverse coprecipitation method and its heating properties by applying AC magnetic field. *Materials Research Bulletin* (2005), 40, str. 1126-1135.
- [6] Attia S. M., Wang J., Wu G., Shen J., Ma J. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications. *Journal Of Materials Science and Technology* (2002), 18, str. 211-218.
- [7] Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, ph and natural organic matter. *Science of the Total Environment* (2009), 407, str. 2093-2101.

- [8] Bashaiwoldu A. B., Podcizek F., Newton J. M. A study on the effect of drying techniques on the mechanical properties of pellets and compacted pellets. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* (2004), 21, str. 119–129.
- [9] Berger P., Adelman N. B., Beckman K. J., Campbell D. J., Ellis A. B., Lisensky G. C.. Preparation and properties of aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education* (1999), 76, str. 943-948.
- [10] Bergna H. E. *Colloid Chemistry of Silica*. Washington : American Chemical Society, 1994.
- [11] Blesa M. A., Matijević E. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science* (1989), 29, str. 173-221.
- [12] Brinker C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal Of Non-Crystalline Solids* (1988), 100, str. 31-50.
- [13] Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego : Academic Press, Inc., 1990.
- [14] Brochier Salon M. C., Abdelmouleh M., Boufi S., Naceur Belgacem M., Gandini, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 289, str. 249-261.
- [15] Caruso A.R., Antonietti M. Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of Materials* (2001), 13, str. 3272-3282.

- [16] Castellano M., Gandini A., Fabbri P., Belgacem M. N. Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur? *Journal of colloid and interface science* (2004), 273, str. 505-511.
- [17] Chatterjee J., Haik Y., Chen C. J. Biodegradable magnetic gel: synthesis and characterization. *Colloid and Polymer Science* (2003), 281, str. 892-896.
- [18] Cheng T., Lin T., Fang J., Brady R. Photochromic wool fabrics from a hybrid silica coating. *Textile Research Journal* (2007), 77, str. 923-928.
- [19] Chen J., Zhang G., Zheng G. Preparation and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles used in intelligent polymer gels and intelligent polymer gels driven by magnetic fields. *Proceedings of the 3rd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*. Sanya, Kitajska, 2008.
- [20] Chia C. H., Zakaria S., Ahamd S., Abdullah M., Jani S. M. Preparation of magnetic paper from kenaf: lumen loading and in situ synthesis method. *American Journal of Applied Sciences* (2006), 3, str. 1750-1754.
- [21] Chia C. H., Zakaria S., Nguyen K. L., Abdullah M. Utilisation of unbleached kenaf fibers for the preparation of magnetic paper. *Industrial Crops and Products* (2008), 28, str. 333-339.
- [22] Cornell R. M., Schwertmann U. *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
- [23] Dang F., Enomoto N., Hojo J., Enpuku K. Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol–water mixed solvent. *Ultrasonics Sonochemistry* (2009), 16, str. 649-654.

- [24] Dave S. R., Gao X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging,, and drug delivery: a versatile and evolving technology. *Nanomedicine and Nanobiotechnology* (2009), 1, str. 583-609
- [25] Delgado A. V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R. J., Koopal L. K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* (2005), 77, str. 1753-1805.
- [26] Donadel K., Felisberto M. D. V., Laranjeira M. C. M. Preparation and characterization of hydroxyapatite-coated iron oxide particles by spray-drying technique. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* (2009), 81, str. 179-186.
- [27] Esquivel J., Facundo I. A., Trevino M. E., Lopez R. G. A novel method to prepare magnetic nanoparticles: precipitation in bicontinuous microemulsions. *Journal of Material Science* (2007), 42, str. 9015-9020.
- [28] Franger S., Berthet P., Dragos O., Baddour-Hadjean R., Bonville P., Berthon J. Large influence of the synthesis conditions on the physico-chemical properties of nanostructured Fe₃O₄. *Journal of Nanoparticle Research* (2007), 9, str. 389-402.
- [29] Gandhi P. J., Murthy Z. V. P. Kinetic study of ultrasonic antisolvent crystallization of sirolimus. *Crystal Research and Technology* (2010), 45, str. 321-327.
- [30] Gavillon R. *Preparation et caracterisation de materiaux cellulosiques ultra poreux*. Doktorska disertacija. Ecole des Mines de Paris, 2007.

- [31] Gilman J. W., Ritchie S. J., Kashiwagi T., Lomakin S. M. Fire Retardant Additives for Polymeric Materials – I. Char Formation from Silica Gel-Potassium Carbonate. Thirteenth Meeting of the UJNR Panel on Fire Research and Safety, 1996
- [32] Glatter O., Kratky O. *Small Angle X-Ray Scattering*. London : Academic Press, 1982
- [33] Gómez-Carracedo A., Souto C., Martínez-Pacheco R., Concheiro A., Gómez-Amoza J. L. Microstructural and drug release properties of oven-dried and of slowly or fast frozen freeze-dried MCC-Carbopol pellets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* (2007), 67, str. 236-245.
- [34] Gonçalves G., Marques P. A. A. P., Trindade T., Neto C. P., Gandini, A. Superhydrophobic cellulose nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* (2008), 324, str. 42-46.
- [35] Gonzalez-Sandoval M. P., Beesley A. M., Miki-Yoshida M., Fuentes-Cobas L., Matutes-Aquino J.A. Comparative study of the microstructural and magnetic properties of spinel ferrites obtained by co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds* (2004), 369, str. 190-194.
- [36] Gotić M., Jurkin T., Musić S. Factors that may influence the micro-emulsion synthesis of nanosize magnetite particles. *Colloid and Polymer Science* (2007), 285, str. 793-800.
- [37] Goya G. F. Handling the particle size and distribution of Fe₃O₄ nanoparticles through ball milling. *Solid State Communications* (2004), 130, str. 783-787.
- [38] Gnanaprakash G., Mahadevan S., Jayakumar T., Kalyanasundaram P., Philip J., Raj B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* (2007), 103, str.168-175.

- [39] Gnanaprakash G., Philip J., Jayakumar T., Raj B. Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* (2007), 111, str. 7978-7986.
- [40] Gupta A. K., Gupta M.. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* (2005), 26, str. 3995-4021.
- [41] Hajdú A., Illés E., Tombácz E., Borbáth I. Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2009), 347, str. 104-108.
- [42] Han M. J., Bhattacharyya D. Thermal annealing effect on cellulose acetate reverse osmosis membrane structure. *Desalination* (1995), 101, str. 195-200.
- [43] He J., Kunitake T., Nakao A. Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chemistry of Materials* (2003), 15, str. 4401-4406.
- [44] Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Weinheim : Wiley VCH, 2002.
- [45] Hsieh C. T., Wu F. L., Yang S. Y. Superhydrophobicity from composite nano/microstructures: Carbon fabrics coated with silica nanoparticles. *Surface and Coatings Technology* (2008), 202, str. 6103-6108.
- [46] Hunter R. J. *Introduction to modern colloid science*. Oxford : Oxford University Press, 1993.
- [47] Hunter R. J. *Zeta potential in colloid science*. New York : Academic Press, 1981.

- [48] Illés E., Tombácz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* (2006), 295, str. 115-123.
- [49] Jacobasch H.-J., Grundke K., Schneider S., Simon F. Surface characterization of polymers by physico-chemical measurements. *Journal of Adhesion* (1995), 48, str. 57-73.
- [50] Jiles D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. London : Chapman and Hall, 1991.
- [51] Jin H., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S. Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2004), 240, str. 63-67.
- [52] Jolivet J.-P., Chanéac C., Tronc E.. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications* (2004), str. 481-487.
- [53] Jolivet J.- P., Henry M., Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis*. Weinheim : Wiley VCH, 1994.
- [54] Jovanović R. S. *Celulozna prirodna i hemijska vlakna*. Beograd : IRO Građevinska knjiga, 1989.
- [55] Kaloustian J., Pauli A. M., Pastor J. Kinetic Study of the Thermal Decompositions of Biopolymers Extracted from Various Plants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2001), 63, str. 7-20.

- [56] Kaloustian J., Pauli A. M., Pastor J. Decomposition of Bio-Polymers of Some Mediterranean Plants During Heating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2000), 61, str. 13-21.
- [57] Kashiwagi T., Gilman J. W., Butler K. M., Harris R. H., Shields J. R., Asano, A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire and Materials* (2000), 24, str. 277-289.
- [58] Kato K. L., Cameron R. E.. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose* (1999), 6, str. 23-40.
- [59] Kato N., Gehrke S. H. Microporous, fast response cellulose ether hydrogel prepared by freeze-drying. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2004), 38, str. 191-196.
- [60] Kekalo K., Agabekov V., Zhavnerko G., Shutava T., Kutavichus V., Abanov V., Goroshko N. Magnetic nanocomposites for sorbents and glue layers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2007), 311, str. 63-67.
- [61] Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A.. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie* (2005), 44, str. 3358-3393.
- [62] Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W. *Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998.
- [63] Krässig H. A. *Cellulose : structure, accessibility and reactivity*. Yverdon : Gordon and Breach Science Publishers, 1993.

- [64] Kim D. K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials* (2003), 15, str. 1617-1627.
- [65] Kim D. K., Mikhaylova M., Wang F. H., Kehr J., Bjelke B., Zhang Y., Tsakalagos T., Muhammed M. Starch-Coated Superparamagnetic Nanoparticles as MR Contrast Agents. *Chemistry of Materials* (2003), 15, str. 4343-4351.
- [66] Kim D. K., Zhang Y., Voit W., Rao K. V., Muhammed M. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2001), 225, str. 30-36.
- [67] Kim D. K., Mikhaylova M., Zhang Y., Muhammed M. Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials* (2003), 15, str. 1617-1627.
- [68] Kreže T. *Sorpcijske karakteristike klasičnih in novih, okolju prijaznih regeneriranih celuloznih vlaken*. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru, 1999.
- [69] Kurumada K., Nakabayashi H., Murataki T., Tanigaki, M. Structure and formation process of silica microparticles and monolithic gels prepared by the sol-gel method. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects* (1998), 139, str. 163-170.
- [70] Lenz J., Schurz J. Fibrillar structure and deformation behaviour of regenerated cellulose fibres. *Cellulose Chemistry and Technology* (1990), 24, str. 679-692.
- [71] Lenz J., Schurz J., Wrentschur E. Comparative characterisation of solvent spun cellulose and high wet modulus viscose fibres by their long periods. *Acta Polymer* (1992), 43, str. 307-312.

- [72] Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.. On the elongation mechanism of regenerated cellulose fibres. *Holzforschung* (1994), 48, str. 72-76.
- [73] Lenz J., Schurz J., Wrentschur E.. Properties and structure of solvent-spun and viscose-type fibres in the swollen state. *Colloid and Polymer Science* (1993), 271, str. 460-468.
- [74] Leslie-Pelecky D. L., Rieke R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of Materials* (1996), 8, str. 1770-1783.
- [75] Li T., Y Deng., Song X., Jin Z., Zhang Y. The formation of magnetite nanoparticle in ordered system of the soybean lecithin. *Bulletin of Korean Chemical Society* (2003), 24, str. 957-960.
- [76] Li F., Xing Y., Ding, X. Silica xerogel coating on the surface of natural and synthetic fabrics. *Surface and Coatings Technology* (2008), 202, str. 4721-4727.
- [77] Lin C.-R., Chu Y.-M., Wang S.-C. Magnetic properties of magnetite nanoparticles prepared by mechanochemical reaction. *Materials Letters* (2006), 60, str. 447-450.
- [78] Lin X.-M., Samia A. C. S. Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006), 305, str. 100-109.
- [79] Llanes F., Diaz C., D. Ryan H., Marchessault R. H. Magnetic polysaccharides. *International Journal of Polymeric Materials* (2002), 51, str. 537-545.

- [80] Llanes F., Ryan D. H., Marchessault R. H. Magnetic nanostructured composites using alginates of different M/G ratios as polymeric matrix. *International Journal of Biological Macromolecules* (2000), 27, str. 35-40.
- [81] López-López M. T., Durán J. D. G., Delgado A. V., González-Caballero F. Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers. *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 291, str. 144-151.
- [82] Mahltig B., Böttcher H., Knittel D., Schollmeyer, E. Light fading and wash fastness of dyed nanosol-coated textiles. *Textile Research Journal* (2004), 74, str. 521-527.
- [83] Mahltig B., Haufe H., Böttcher H.. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. *Journal of Materials Chemistry* (2005), 15, str. 4385-4398.
- [84] Maity D., Agrawal D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2007), 308, str. 46–55.
- [85] Maity D., Kale S. N., Kaul-Ghanekar R., Xue J.-M., Ding J. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2009), 321, str. 3093-3098.
- [86] Marchessault R. H., Rioux P., Raymond L. Magnetic cellulose fibers and paper: preparation, processing and properties (1992). *Polymer*, 33, str. 4024-4028.
- [87] Marchessault R. H., Ricard S., Rioux P. In situ synthesis of ferrites in lignocellulosics. *Carbohydrate Research* (1992), 224, str. 133-139.

- [88] Martínez-Mera I., Espinosa-Pesqueira M. E., Pérez-Hernández R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature. *Materials Letters* (2007), 61, str. 4447-4451.
- [89] Massart R.. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics* (1981), 7, str. 1247-1248.
- [90] Matsoukas T., Gulari E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *Journal Of Colloid And Interface Science* (1988), 124, str. 252-261.
- [91] Mikhaylova M., Kim D. K., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Semenov V., Tsakalacos T., Muhammed M. Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. *Langmuir* (2004), 20, str. 2472-2477.
- [92] Myers D. *Surfaces, interfaces, and colloids*. New York : Wiley & Sons, 1999.
- [93] Nedkov I., Merodiiska T., Slavov L., Vandenberghe R. E., Kusano Y., Takada J. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006), 300, str. 358-367.
- [94] Park S., Venditti R. A., Jameel H., Pawlak J. J. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* (2006), 66, str. 97-103.
- [95] Peršin Zdenka. *Strukturne in sorpcijske lastnosti obdelanih regeneriranih celuloznih vlaken*. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru, 2004.

- [96] Petrovsky E., Alcala M. D., Criado J. M., Grygar T., Kapička A., Šubrt J. Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2000), 210, str. 257-273.
- [97] Pinnow M., Fink H.-P., Fanter C., Kunze J. Characterization of highly porous materials from cellulose carbamate. *Macromolecular Symposia* (2008), 262, str. 129-139.
- [98] Racuciu M., Creanga D. E., Calugaru G. Synthesis and rheological properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* (2005), 7, str. 2859-2864.
- [99] Rao K. S., El-Hami K., Kodaki T., Matsushige K., Makino, K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *Journal Of Colloid And Interface Science* (2005), 289, str. 125-131.
- [100] Raymond L., Revol J.-F., Ryan D. H., Marchessault R. H. In situ synthesis of ferrites in cellulose. *Chemistry of Materials* (1994), 6, str. 249-255.
- [101] Raymond L., Revol J.-F., Marchessault R. H. In situ synthesis of ferrites in ionic and neutral cellulose gels. *Polymer* (1995), 36, str. 5035-5043.
- [102] Rezlescu L., Rezlescu E., Popa P. D., Rezlescu N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallisation of glass. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (1999), 193, str. 288-290.
- [103] Ricard S., Marchessault R. H. Preparation of in situ magnetically loaded cellulose fibers. *Material Research Society Symposia Proceedings* (1990), 197, str. 319-324.

- [104] Ribitsch V., Stana-Kleinschek K., Kreže T., Strnad S. The significance of surface charge and structure on the accessibility of cellulose fibres. *Macromolecular Materials and Engineering* (2001), 286, str. 648-654.
- [105] Roonasi P. *Adsorption and surface reaction properties of synthesized magnetite nanoparticles*. Doktorska disertacija. Luleå University of Technology, 2007.
- [106] Ruby C., Géhin A., Abdelmoula M., Génin J.-M. R., Jolivet J.-P. Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust. *Solid State Sciences* (2003), 5, str. 1055-1062.
- [107] Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal Of Non-Crystalline Solids* (1988), 100, str. 65-76.
- [108] Sayar F., Güven G., Piskin E. Magnetically loaded poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) nano-particles. *Colloid and Polymer Science* (2006), 284, str. 965-978.
- [109] Schmidt H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal Of Non-Crystalline Solids* (1988), 100, str. 51-64.
- [110] Sfiligoj Smole M., Peršin Z., Kreže T., Stana Kleinschek K., Ribitsch V., Neumayer S. X-ray study of pre-treated regenerated cellulose fibres. *Materials Research Innovations* (2003), 7, str. 275-282.
- [111] Shaw D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London : Butterworths, 1970.
- [112] Shriver D. F., Atkins P. W. *Inorganic chemistry*. Oxford : Oxford University Press, 1999.

- [113] Schurz J., Lenz J.. Investigations on the structure of regenerated cellulose fibers. *Macromolecular Symposia*, 83 (1994), str. 273-289.
- [114] Schwertmann U., Cornell R. M. *Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization*. Weinheim : Wiley VCH, 2000.
- [115] Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H.. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* (1999), 209, str. 215-223.
- [116] Si S., Kotal A., Mandal T. K., Giri S., Nakamura H., Kohara T.. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chemistry of Materials* (2004), 16, str. 3489-3496.
- [117] Song B., Rough S. L., Wilson D. I. Effects of drying technique on extrusion-spheronisation granules and tablet properties. *International Journal of Pharmaceutics* (2007), 332, str. 38-44.
- [118] Sourty E., Ryan D. H., Marchessault R. H. Characterization of magnetic membranes based on bacterial and man-made cellulose. *Cellulose* (1998), 5, str. 5-17.
- [119] Sourty E., Ryan D. H., Marchessault R. H. Ferrite-loaded membranes of microfibrillar bacterial cellulose prepared by in situ precipitation. *Chemistry of Materials* (1998), 10, str. 1755-1757.
- [120] Stakne Kristina. *Ionsko izmenjevalne membrane iz polipropilenskih filamentov*. Doktorska disertacija. Univerza v Mariboru, 2005.

- [121] Stana-Kleinschek K., Ribitsch V. Electrokinetic properties of processed cellulose fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1998), 140, str. 127-138.
- [122] Sugimoto T. *Monodispersed particles*. Amsterdam : Elsevier Science B. V., 2001.
- [123] Sun N., Swatloski R. P., Maxim M. L., Rahman M., Harland A. G., Haque A., Spear S. K., Daly D. T., Rogers R. D. Magnetite-embedded cellulose fibers prepared from ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* (2008), 18, str. 283-290.
- [124] Sunol J. J., Taurina J., Carrello F., Colom X. Comparison of the Thermal Behavior of Three Cellulose Fibers Mercerized or Submitted to Solar Degradation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2003), 72, str. 753-758.
- [125] Traina K., Steil M.C., Pirard J.P., Henrist C., Rulmont A., Cloots R., Vertruyen B. Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by successive freeze-drying and self-ignition of a hydroxypropylmethyl cellulose solution. *Journal of the European Ceramic Society* (2007), 27, str. 3469-3474.
- [126] Tombácz E., Csanaky C., Illés E. Polydisperse fractal aggregation formation in clay mineral and iron oxide suspensions, pH and ionic strength dependence. *Colloid and Polymer Science* (2001), 279, str. 484-492.
- [127] Tombácz E., Illés E., Majzik A., Hajdú A., Rideg N., Szekeres M.. Ageing in the inorganic nanoworld: example of magnetite nanoparticles in aqueous medium. *Croatia Chemica Acta* (2007), 80, str. 503-515.
- [128] Tombácz E., Majzik A., Horvát Z. S., Illés E. Magnetite in aqueous medium: coating its surface and surface coated with it. *Romanian Reports in Physics* (2006), 58, str. 281-286.

- [129] Tomšič B., Simončič B., Vince J., Orel B., Vilčnik A., Fir M., Šurca Vuk A., Jovanovski V. Uporaba ATR IR spektroskopije pri proučevanju strukturnih sprememb celuloznih vlaken, *Tekstilec* (2007), 50, str. 3-15.
- [130] Vayssieres L., Chaneac C., Tronc E., Jolivet J.- P. Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* (1998), 205, str. 205-212.
- [131] Van Blaaderen A., Van Geest J., Vrij. A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism. *Journal Of Colloid And Interface Science* (1992), 154, str. 481-501.
- [132] Van Blaaderen A., Vrij A. Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres. *Journal Of Colloid And Interface Science* (1993), 156, str. 1-18.
- [133] Veronovski N., Sfiligoj-smole M., Kreže T., Lobnik A., Stana-Kleinschek K. Samočistilne tekstilije na osnovi nanoprevlek s TiO₂. V: Glavič P, Brodnjak -Vončina D. (ur.) Slovenski kemijski dnevi, 2006, Maribor.
- [134] Vijayakumar R., Koltypin Y., Felner I., Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. *Materials Science and Engineering* (2000), 286, str.101-105.
- [135] Wan J., Tang G., Qian Y. Room temperature synthesis of single-crystal Fe₃O₄ nanoparticles with superparamagnetic property. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2007), 86, str. 261-264.

- [136] Wang J., Sun J., Sun Q., Chen Q. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles with improved magnetic properties. *Materials Research Bulletin* (2003), 38, str. 1113-1118.
- [137] Wei X., Viadero Jr. R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2007), 294, str. 280-286.
- [138] Wolf B., Schmitz W., Schneider H. Composites of bead cellulose and hydrophilic solubilizers. *International Journal of Pharmaceutics* (1996), 139, str. 87-94.
- [139] Wu J.-H., Ko S. P., Liu H.-L., Kim S., Ju J.-S., Kim Y. K.. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties. *Materials Letters* (2007), 61, str. 3124-3129.
- [140] Xu Z. Z., Wang C. C., Yang W. L., Deng Y. H., Fu S. K.. Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2004), 277, str. 136–143.
- [141] Yamaura M., Camilo R.L., Sampaio L.C., Macedo M. A., Nakamura M., Toma H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2004), 279, str. 210-217.
- [142] Yang H., Deng, Y. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers. *Journal of Colloid and Interface Science* (2008), 325, str. 588-593.

- [143] Yang Y., Li L., Chen G. Synthesis of magnetic particles via a cationic-anionic surfactant vesicle method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2006), 305, str. 40-46.
- [144] Yeh J. T., Chen C. L., Huang K. S. Preparation and application of fluorocarbon polymer/SiO₂ hybrid materials, part 2: Water and oil repellent processing for cotton fabrics by sol-gel method. *Journal of Applied Polymer Science* (2007), 103, str. 3019-3024.
- [145] Yu M., Gu G., Meng W. D., Qing, F. L. Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent. *Applied Surface Science* (2007), 253, str. 3669-3673.
- [146] Zakaria S., Ong B. H., Ahmad S. H., Abdullah M., Yamauchi T.. Preparation of lumen-loaded kenaf pulp with magnetite (Fe₃O₄). *Materials Chemistry and Physics* (2005), 89, str. 216-220.
- [147] Zakaria S., Ong B.H, Van de Ven T. G. M. Lumen loading magnetic paper I: flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* (2004), 251, str. 1-4.
- [148] Zakaria S., Ong B. H, Van de Ven T. G. M. Lumen loading magnetic paper II: mechanism and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* (2004), 251, str. 31-36.
- [149] Zhou Z. H., Wang J., Liu X., Chan S. O. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles from emulsions. *Journal of Materials Chemistry* (2001), 11, str. 1704-1709.

- [150] Zhu Y., Wu Q. Synthesis of magnetite nanoparticles by precipitation with forced mixing. *Journal of Nanoparticle Research* (1999), 1, str. 393-396.

7 ŽIVLJENJEPIS

Ime in priimek	Silvo Hribernik
Naslov	Trg Dušana Kvedra 3, Maribor
Datum rojstva	20.12.1979
Kraj rojstva	Celje

ŠOLANJE

1986-1994	OŠ Braslovče
1994-1998	Srednja tekstilna šola Celje
1998-2003	Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Visokošolski program, smer Konfekcijska tehnologija
2003-2005	Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Univerzitetni program, smer Eko-tekstilno inženirstvo
2005	Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Podiplomski doktorski študij Tekstilna tehnologija, modul Inteligentne tekstilije

ZAPOSILITEV

2005	Fakulteta za strojništvo, mladi raziskovalec
2010	Center odličnosti - Polimat

DODATNA IZOBRAŽEVANJA

2001	enomesečna študentska izmenjava CEEPUS, Liberec, Češka
nov. 2005-dec. 2006	enoletno strokovno izpopolnjevanje, Kemijski inštitut Ljubljana, Laboratorij za elektrokemijo materialov

- avgust 2008 udeležba na poletni šoli (International Sol-Gel Society), *Sol-Gel in Small Dimensions: Nanoparticles and Thin Films*, Sardinija, Italija
- jun.-jul. 2009 dvomesečno strokovno izpopolnjevanje, Fraunhofer institute for applied polymer research, Material development and structure characterization, Potsdam, Nemčija

VABLJENO PREDAVANJE

- maj 2008 Preparation and characterization of nanomodified cellulose fibres, 21st IFATCC International Congress, Barcelona 2008

VABLJENI PRISPEVKI V MONOGRAFIJAH

- 2010 Grass fibres, physical properties (v tisku)
- 2010 Electrokinetic Properties of Nanocomposite Fibres; Nanocomposite Materials, Theory and Applications (v pripravi)

SODELOVANJE NA PROJEKTIH

- junij 2000 Formula S Dress: razvoj delovnih oblačil za ekipo Formula S
- junij 2006 *Coating of fibres with silica nano particles*, project presentation at the 10th International Business Meetings for the Technical Textiles in Industry, CITEXT Europe, Troyes, France