

Priprava kopolimera etilenglikol-metakrilata i stirena

Sinti, Jakov

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:007989>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Sinti

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat **Jakov Sinti**

Predao je izrađen završni rad dana: 17. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Marijana Hranjec, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jakov Sinti

**PRIPRAVA KOPOLIMERA ETILENGLIKOL-METAKRILATA I
STIRENA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:
Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof. dr. sc. Marijana Hranjec

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Elviri Vidović na predloženoj temi, savjetima, pruženoj pomoći i uloženom vremenu tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se asistentu Roku Blažiću na savjetima, uloženom vremenu i pomoći tijekom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem se i svim djelatnicima Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju na pomoći i ugodnoj atmosferi u laboratoriju.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Reakcije polimerizacije.....	2
2.1.1. Stupnjevite reakcije polimerizacije.....	2
2.1.2. Lančane reakcije polimerizacije.....	3
2.1.3 Homogeni i heterogeni polimerizacijski procesi.....	3
2.2. Radikalne polimerizacijske reakcije.....	5
2.2.1. Inicijacija.....	5
2.2.2 Propagacija.....	6
2.2.3 Terminacija.....	7
2.3. Radikalne kopolimerizacije.....	7
2.3.1. Brzina kopolimerizacije.....	8
2.3.2 Vrste kopolimerizacije.....	11
2.3.3. Kopolimerizacija do visokih konverzija.....	12
2.4. Metode karakterizacije polimera.....	13
2.4.2. FTIR spektroskopska tehnika.....	13
2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1 Materijali.....	15
3.2 Sinteza kopolimera.....	17
3.3. Metode karakterizacije kopolimera.....	19
3.3.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	19
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	19
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	20
4.1. Određivanje sastava polimera FTIR analizom.....	20
4.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.....	23
5. ZAKLJUČCI.....	27
LITERATURA.....	28
ŽIVOTOPIS.....	29

SAŽETAK RADA

U ovom radu sintetizirani su kopolimeri *stirena* i *poli(etilenglikol)metileter-metakrilata* (M-PEG) te su analizirana njihova svojstva. Sintetizirani je kopolimer poli(stiren-ko-poli(etilenglikol)metileter-metakrilat) (ST-ko-M-PEG) s različitim početnim molarnim udjelima monomera u reakcijskoj smjesi (S80/M20, S60/M40, S50/M50, S20/M80 gdje S označava stiren, a M M-PEG). Ukupne početne koncentracije monomera u reakcijskoj smjesi su 1 mol/dm^3 . Kao inicijator korišten je *tert-butil peroksi 2-etil heksanoat* (Trigonox 21) koncentracije $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Za svaki sastav provedene su po dvije sinteze, jedna do nižih konverzija u trajanju 3 sata, a druga do visokih konverzija u trajanju 24 sata. Zbog bubrenja i geliranja polimera nije bilo moguće provesti sintezu u dilatometru do konverzija nižih od 10% pa nisu određivani omjeri reaktivnosti ni kinetika polimerizacije. Kvalitativni sastav nastalih polimera određen je FTIR tehnikom. Kopolimeri s dužim reakcijskim vremenom sadrže više stirena. Kopolimeri s više M-PEG-a geliraju i zadržavaju otapalo pa se ti polimeri teško otapaju te zbog toga analiza NMR i GPC tehnikama nije bila moguća. Toplinska svojstva priređenih kopolimera ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Entalpije kristalizacije i taljenja rastu s porastom udjela M-PEG-a.

Ključne riječi: kopolimerizacija, kopolimeri, stiren, poli(etilenglikol)metileter-metakrilat

ABSTRACT

In this study, copolymers of *styrene* and *poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate* (M-PEG) were synthesized and their properties were analyzed. Copolymer poly (styrene-*co*-poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) (ST-*co*-M-PEG) was synthesized with initial molar ratios of monomers in the reaction mixture (S80/M20, S60/M40, S50/M50, S20/M80 where S is styrene and M is M-PEG). Total monomer concentration in all mixtures is 1 mol/dm³. *Tert-butyl peroxy 2-ethyl-hexanoate* (Trigonox 21) was used as initiator. Two syntheses were performed for each ratio, one to lower conversions lasting 3 hours and the other to high conversions lasting 24 hours. Due to the swelling and gelation of the polymer, it was not possible to do the synthesis in the dilatometer to conversions lower than 10% and because of that copolymerization reactivity ratios could not be determined. Composition of the polymer was determined by FTIR infra-red technique. Copolymers with longer reaction time contain more styrene. Copolymers with more ethylene glycol methacrylate form a gel and retain the solvent, and because of that these polymers are difficult to dissolve, therefore analysis by NMR and GPC techniques was not possible. Thermal properties of synthesized copolymers were determined with differential scanning calorimetry (DSC). Copolymers with more M-PEG have higher enthalpies of crystallization and melting.

Keywords: copolymerization, copolymers, styrene, poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate

1. UVOD

Radikalska polimerizacija vrlo je zastupljena metoda sinteze polimera u industriji. Jednostavna je za izvedbu, a kinetika procesa dobro je definirana. Radikalska polimerizacija može se provoditi u relativno nezahtjevnim^[1] uvjetima i ima toleranciju prema nečistoćama u tragovima. Za postizanje boljih svojstava polimernih materijala koristi se kopolimerizacija u kojoj se u polimerne lance spajaju dvije ili više vrsta monomernih molekula. Pošto je broj postojećih monomera velik, broj kopolimera koji se mogu napraviti od njih je praktički neograničen, a pažljivim odabirom reakcijskih uvjeta i omjera monomera mogu se sintetizirati polimeri specifičnih svojstava. Svojstva nastalog kopolimera bit će drugačija od svojstava homopolimera te će ovisiti o sastavu i strukturi polimernog lanca.

Kopolimeri imaju puno različitih primjena u različitim poljima. Koriste se kao nosači lijekova u medicini, kao građevinski materijali, u bojama i premazima, kao teksitili, u kozmetici, za izradu automobilskih guma^[2] te na brojnim drugim mjestima.

U ovom radu su proučavani i sintetizirani kopolimeri stirena i poli(etilenglikol)metiletermetakrilata (M-PEG). Stiren je vrlo zastupljen i dobro istražen monomer, a M-PEG je relativno novi monomer čiji kopolimeri još nisu dovoljno istraživani. M-PEG može imati različita svojstva ovisno u duljini PEG lanca i molekulskoj masi, a u ovom slučaju je prosječna molekulska masa 950 g/mol. Kopolimer je sintetiziran radikalskom polimerizacijom uz inicijator *tert*-butil peroksi 2-etil heksanoat do visokih i nižih konverzija.

2. TEORIJSKI DIO

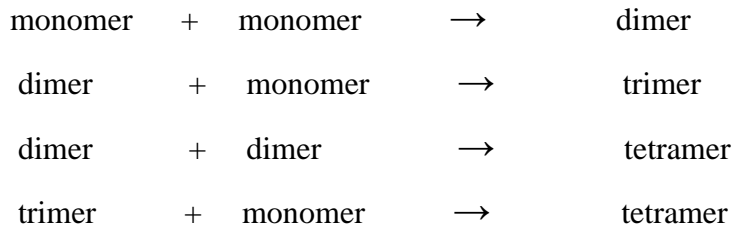
2.1. Reakcije polimerizacije

Polimerizacija je reakcija u kojoj se manje molekule monomera spajaju u lančani ili razgranati polimer. Ovisno o mehanizmu postoji više različitih vrsta polimerizacije. Polimerizacije se dijele na kondenzacijske kod kojih se u svakom stupnju oslobađa mala molekula (najčešće voda) i adicijske u kojima se monomeri spajaju bez nastanka dodatnog produkta. Reakcije polimerizacije također se mogu podijeliti na stupnjevite (postupne) i lančane reakcije. Stupnjevite polimerizacije odvijaju se u velikom broju međustupnjeva, a svaki stupanj je reakcija između funkcionalnih skupina u kojima reagiraju molekule od monomera do polimera velike molekulske mase. Lančane reakcije odvijaju se u najmanje 3 stupnja: inicijacija ili početak reakcije, rast lanca (propagacija) te prekid rasta i reakcije ili terminacija. Lančana reakcija polimerizacije započinje reakcijom aktivnih dijelova inicijatora s monomerom, nakon čega slijedi brza reakcija propagacije kada velik broj molekula monomera uzastopno reagira s aktivnim česticama. Porast koncentracije aktivnih molekula polimera dovodi do njihove međusobne reakcije i terminacije ukupne reakcije. Uz radikalne reakcije, lančane reakcije polimerizacije obuhvaćaju reakcije anionskim, kationskim i koordinativnim mehanizmima. U svim procesima polimerizacije važno je koristiti samo vrlo čiste monomere i druge pomoćne materijala jer u protivnom neće doći do polimerizacije ili će molekulske mase biti pre male.

2.1.1. Stupnjevite reakcije polimerizacije

Mehanizmom stupnjevite polimerizacije reagiraju monomeri koji sadrže karboksile, alkoholne, esterske, amino, fenolne i izocijanatne funkcionalne skupine. Reagiraju dvije vrste molekula od kojih svaka sadrži po dvije istovrsne funkcionalne skupine

Ukupna reakcija polimerizacije sastoji se od niza elementarnih nezavisnih reakcija u kojima su zastupljene molekule različite veličine od monomera do molekula velikih molekulskih masa:



Zbog takvog mehanizma reakcije, molekule monomera brzo nestaju iz reakcijske smjese, a stupanj polimerizacije postepeno raste dok ne dosegne vrijednost između 200 i 500 što je dovoljno dobro za većinu praktičnih primjena.

2.1.2. Lančane reakcije polimerizacije

Lančana reakcija polimerizacije može se podijeliti na tri stupnja: inicijaciju, propagaciju i terminaciju. Do inicijacije može doći i u prisutnosti posebnih inicijatora koji s monomerima tvore koordinirajuće kompleksne spojeve. Inicijacija uključuje nastanak aktivnog centra, a reakcije lančanih polimerizacija inicirane su reaktivnim česticama koje nastaju od odgovarajućeg inicijatora. Te reaktivne čestice mogu biti slobodni radikali, kationi ili anioni. Propagacija je adicija monomernih jedinca na aktivni centar pri čemu raste polimerni lanac. Terminacija je stupanj u kojem aktivni centar na lancu nestaje, a polimerni lanac prestaje rasti. Mehanizam lančane polimerizacije ovisi o prirodi aktivnog centra. Većina aktivnih centara dijeli tri karakteristike:

- 1) Jednom kada je rast lanca započeo, duljina lanca neće ovisiti o trajanju reakcije već će s dužim reakcijskim vremenom porasti samo broj lanaca.
 - 2) Nastanak aktivnog centra (inicijacija) određuje brzinu reakcije
 - 3) Sastav svake monomerne jedinice ostaje nepromijenjen u polimernom lancu
- Najzastupljeniji monomeri u lančanim reakcijama su vinilni i ciklički spojevi.

2.1.3 Homogeni i heterogeni polimerizacijski procesi

2.1.3.1. Homogeni polimerizacijski procesi

Homogeni polimerizacijski procesi mogu se provoditi u masi ili u otopini. Kod homogenog polimerizacijskog procesa u masi polimer je topljiv u vlastitom monomeru pa su u početnoj fazi samo monomer, inicijator i drugi dodaci u malim količinama. Glavna prednost tog

procesa je to što je polimer dobiven na taj način vrlo čist. Kod lančane polimerizacije u masi dolazi do značajnog povećanja temperature smjese što dovodi do široke raspodjele molekulskih masa pa se reakcije provode do niskih konverzija. Polimerizacija u masi je česti način za dobivanje polimera stupnjevitim mehanizmom reakcije.

Homogena polimerizacija u otopini se provodi u otapalu koje dobro otapa monomere i nastali polimer pa se može provoditi i do visokih konverzija. Kod polimerizacije u otopini kontrola temperature je lakša i lakše se održava homogeni sastav smjese. Nedostatak je to što je potrebno naknadno otpariti otapalo pa se taj proces najčešće koristi kada se polimerna otopina može izravno koristiti. Lančane polimerizacije u otopini se uglavnom koriste za ionske reakcije, a rijetko za radikalske polimerizacije. Polimerizacija u otopini rijetko se koristi za stupnjevite reakcije i to samo kada se reakcija mora provoditi pri nižim temperaturama ili kada otapalo služi kao apsorbens za nastale nusprodukte.

2.1.3.2. Heterogeni polimerizacijski procesi

Dijele se na:

- 1) Heterogenu polimerizaciju u masi koja se provodi ako nastali polimer nije topljiv u vlastitom monomeru.
- 2) Heterogenu polimerizaciju u otopini do koje dolazi kada je monomer topljiv u određenom otapalu, a nastali polimer nije.
- 3) Suspenzijska polimerizacija gdje se polimerizacija provodi u česticama monomera dispergiranim u vodi.
- 4) Emulzijska polimerizacija koja je vrsta lančanih polimerizacija kod koje se monomeri nalaze u obliku vodene emulzije
- 5) Polimerizacija u plinskoj fazi se provodi u reaktoru s fluidiziranim česticama vrlo aktivnih inicijatora na kojima nastaje polimer u obliku praha.
- 6) Međupovršinska polimerizacija gdje je jedna komponenta monomera otopljena u vodi, druga u organskom otapalu, a reakcija se odvija na granici faza.

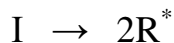
2.2. Radikalske polimerizacijske reakcije

Radikalske polimerizacijske reakcije spadaju u lančane reakcije polimerizacije u kojima je aktivni centar slobodni radikal. Molekula inicijatora se u stupnju inicijacije raspada na radikale i tako započinje reakciju polimerizacije. Nakon nastanka radikala dolazi do propagacije odnosno povezivanja monomernih jedinica u polimerni lanac te se na kraju rast lanca prekida u stupnju terminacije. Prednost radikalske polimerizacije je što je kinetika dobro definirana i pošto radikali ne reagiraju s vodom proces se može lako provoditi u vodenom mediju. Vrlo veliki udio komercijalnih polimera se proizvodi radikalskom polimerizacijom.

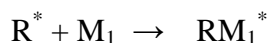
2.2.1. Inicijacija

Inicijacija je prvi stupanj u reakciji polimerizacije, to je reakcija između primarnog radikala i monomera, a uključuje i reakciju nastanka primarnog radikala. Primarni radikal nastaje procesom homolitičke razgradnje odnosno razlaganjem inicijatora, najčešće peroksida ili azospojeva. Radikali su atomi ili molekule s ne sparenim elektronom što ih čini vrlo reaktivnima. Inicijacija se sastoji od dva stupnja:

- 1) Homolitičko razlaganje inicijatora uslijed zagrijavanja čime nastaju dva primarna radikala



- 2) Adicija primarnog radikala na monomer(M) i nastajanje novog radikala(RM₁^{*})



Inicijatori su spojevi male energije disocijacije karakterističnih veza (120-170 kJ mol⁻¹). Zbog toga se pod uvjetima procesa polimerizacije toplinski, homolitički razlažu te nastaju slobodni radikali. Osim toplinski, do razgradnje inicijatora može doći i pod utjecajem energije zračenja i kemijskim reakcijama. Homolitički se razlagati mogu samo mali broj spojeva koji sadrže —O—O—, —S—S—, =N—O— ili —N=N— funkcionalne skupine, a to su:

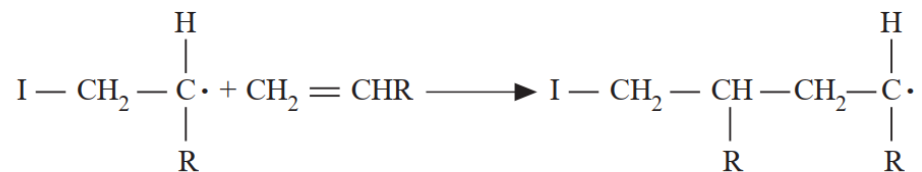
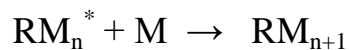
- 1) Peroksidi koji mogu biti organski ili anorganski npr. dibenzoil-peroksid C₆H₅CO—O—O—COC₆H₅

- 2) Hidroperoksidi npr. *tert*-butil-hidroperoksid $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—O—H}$
- 3) Peresteri npr. *tert*-butil-perbenzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—O—O—OC}(\text{CH}_3)_3$
- 4) Alifatski azospojevi npr. 2,2'-azobisisobutironitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$

Energija aktivacije cijepanja jednostruke veze inicijatora je relativno visoka pa brzina raspada jako ovisi o temperaturi. Za svaki inicijator postoji određeno područje temperature pogodno za polimerizaciju, ako je temperatura pre niska slobodni radikali nastajat će pre sporo dok će na pre visokoj temperaturi nastati previše radikala. Peroksidi su skloni autokatalitičkom razlaganju pa kod pre visokih temperatura može doći do eksplozivne reakcije.

2.2.2 Propagacija

Propagacija je stupanj polimerizacije u kojem se na inicirani monomer uzastopno velikom brzinom nadodaju molekule monomera. Slobodni radikal adira se na dvostruku vezu monomera te nastaje novi, veći radikal, a aktivni centar se pomiče na kraj rastuće molekule^[3].

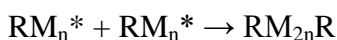


Propagacija je vrlo brza jer ne uključuje reakciju između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona pa je vrijeme potrebno za nastanak makromolekule veličine do 10^4 monomernih jedinca samo nekoliko sekundi.

2.2.3 Terminacija

U stupnju terminacije radikal polimernog lanca reagira s drugim radikalom i deaktivira se. Do terminacije može doći reakcijom radikala sa slobodnim radikalom inicijatora ili puno češće s drugim aktivnim polimernim lancem. Povećanjem koncentracije makroradikala tijekom reakcije dolazi do bimolekulnih reakcija nastalih radikala te se tako zaustavlja rast lančanih makromolekula. Do terminacije reakcijom između makromolekula može doći na dva načina:

- 1) Povezivanjem ili kombinacijom makroradikala u kojoj se dva makroradikala jednostavno spajaju u jednu molekulu



- 2) Prijenosom ili disproporcioniranjem makromolekula gdje vodikov atom u β položaju prema radikalnom centru reagira sa slobodnim radikalom druge molekule uz nastajanje dvostruke veze i zasićene druge molekule



Udio određene reakcije u terminaciji ovisi o vrsti makromolekula i procesnim uvjetima. Reakcija kombinacije je uglavnom zastupljenija, a udio reakcije disproporcioniranja raste s porastom steričkih smetnji kod približavanja makroradikala te s porastom broja β -vodikovih atoma.

2.3. Radikalske kopolimerizacije

To je reakcija u kojoj istovremeno polimeriziraju dvije ili više vrste monomera. Kopolimerizacija je najdjelotvornija metoda poboljšanja određenih svojstava polimernog materijala, ali nije uvijek jednostavna za izvesti. Svojstva nastalih kopolimera ovisit će o udjelu pojedinih monomera i strukturnoj građi te se značajno razlikuju od svojstava odgovarajućih homopolimera. Smjese monomera najčešće ima veliku sklonost prema reakciji kopolimerizacije, a samo u rijetkim slučajevima je veća sklonost prema homopolimerizaciji. Najčešće primjenjivani kopolimeri nastaju kopolimerizacijom dva monomera, a prema rasporedu ponavljajućih jedinica monomera (M_1 i M_2) dijele se na^[4]:

1) Statistički kopolimeri: $\sim M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 M_1 M_1 M_1 M_2 \sim$

Sadrže makromolekule sa statističkim nepravilnim rasporedom ponavljanih jedinica monomera

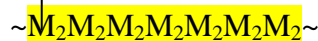
2) Alternirajući kopolimeri: $\sim M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 \sim$

Jedinice monomera se naizmjenično ponavljaju

3) Blok kopolimeri: $\sim M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 \sim$

Polimer se sastoji od dugih sekvenca (blokova) ponavljajućih jedinica

4) Cijepljeni kopolimeri : $\sim M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 \sim$



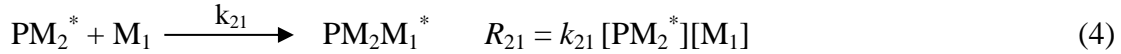
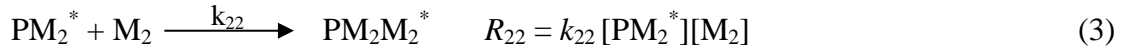
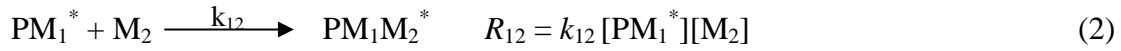
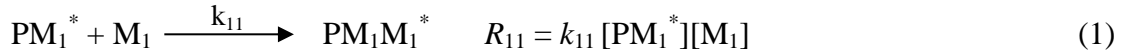
Ponavljajuće jedinice jednog monomera cijepljene su na glavni lanac druge vrste kao bočne molekule.

Svojstva statističkih i alternirajućih kopolimera nalaze se između svojstava odgovarajućih homopolimera, a blok i cijepljeni kopolimeri imaju svojstva homopolimera. Kopolimeri su uglavnom amorfne tvari jer su segmenti kopolimera najčešće nepravilno poredani i nemaju uređenu strukturu.

2.3.1. Brzina kopolimerizacije

Reakcije kopolimerizacije slične su reakcijama homopolimerizacije i najčešće se odvijaju mehanizmom lančanih reakcija. Istovremena polimerizacija dvaju ili više monomera uglavnom se odvija različitom brzinom i mehanizmom od polimerizacija zasebnih monomera. Reaktivnost radikala najviše ovisi o zadnjoj ponavljanoj jedinici polimernog radikala, a nekada i utjecaj predzadnje jedinice može biti značajan. Kod uobičajenih reakcija polimerizacije brzina inicijacije ovisi o brzini raspada inicijatora te je neovisna o

sastavu smjese monomera. Za razliku od inicijacije, brzina propagacije ovisi o sastavu smjese monomera, a za dva monomera postoje četiri reakcije propagacije:



Ovdje je PM^* koncentracija radikala nekog stupnja polimerizacije, M je koncentracija monomera, k_{11} i k_{22} su konstante brzina homopolimerizacija, a k_{12} i k_{21} su konstante brzina kopolimerizacija. Omjer kopolimerizacijske reaktivnosti (r) je omjer konstanta homopolimerizacije i kopolimerizacije:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (5) \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (6)$$

Omjer kopolimerizacijske reaktivnosti je karakteristična veličina reakcija kopolimerizacije koja pokazuje relativnu reaktivnost polimernog radikala prema monomeru iste i druge vrste. Zbog razlike u reaktivnostima monomera sastav kopolimera razlikuje se od početnog sastava smjese monomera. Reaktivniji monomer ($r_1 > 1$) brže se ugrađuje u polimerni lanac, manje reaktivan monomer zaostaje u reakcijskoj smjesi. Pri konverzijama višim od 10% nastaje polimer heterogenog sastava zbog stalne promjene sastava smjese monomera. Takav heterogeni polimer ima lošija optička i mehanička svojstva.

Brzina reakcije kopolimerizacije dana je kao brzina smanjivanja koncentracije monomera M_1 i M_2 :

$$-d[\text{M}_1]/dt = k_{11}[\text{PM}_1^*][\text{M}_1] + k_{21}[\text{PM}_2^*][\text{M}_1] \quad (7)$$

$$-d[\text{M}_2]/dt = k_{22}[\text{PM}_2^*][\text{M}_2] + k_{12}[\text{PM}_1^*][\text{M}_2] \quad (8)$$

Omjer tih brzina definira sastav nastalog kopolimera:

$$\frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{k_{11}[\text{PM}_1^*][\text{M}_1] + k_{21}[\text{PM}_2^*][\text{M}_1]}{k_{22}[\text{PM}_2^*][\text{M}_2] + k_{12}[\text{PM}_1^*][\text{M}_2]} \quad (9)$$

U kopolimerizaciji isto kao i homopolimerizaciji koncentracija radikala brzo postiže

ravnotežnu vrijednost koja se dalje ne mijenja:

$$d[RM_1^*]/dt = d[RM_2^*]/dt = 0 \quad (10)$$

Iz toga proizlazi da je pretvorba jednog radikala u drugi uravnotežena:

$$k_{12}[PM_1^*][M_2] = k_{21}[PM_2^*][M_1] \quad (11)$$

izraz za koncentraciju radikala glasi:

$$[RM_1^*] = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} [RM_2^*] \quad (12)$$

Uvrštavanjem izraza za $[RM_1^*]$ u jednadžbu (9) dobiva se jednadžba:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM_2^*][M_1]^2}{[M_2]} + k_{21}[RM_2^*][M_1]}{\frac{k_{12}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM_2^*][M_1][M_2]}{[M_2]} + k_{22}[RM_2^*][M_2]} \quad (13)$$

Dijeljenjem brojnika i nazivnika s desne strane s $k_{21}[RM_2^*][M_1]$ uklanja se iz izraza koncentracija radikala koju je teško mjeriti:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1][M_2] + 1}{\frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2][M_1] + 1} \quad (14)$$

Kada se uvrste omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti dobije se *jednadžba kopolimerizacije* :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (15)$$

Ta jednadžba određuje ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera za vrlo male konverzije.

Jednadžba kopolimerizacije se može napisati tako da se određuju molarni udjeli monomera (f) i sastav trenutno nastalog polimera(F):

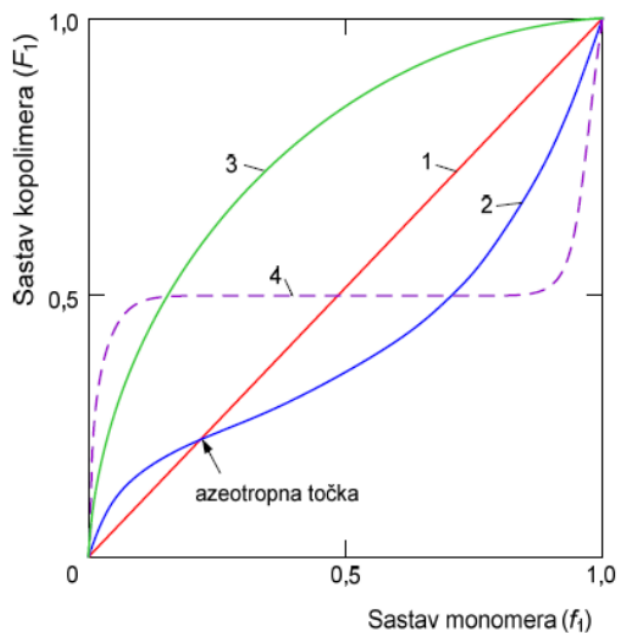
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2} \quad (16)$$

$$\text{gdje je: } f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (17) \quad \text{i} \quad f_2 = 1 - f_1 \quad (18)$$

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (19) \quad \text{i} \quad F_2 = 1 - F_1 \quad (20)$$

2.3.2 Vrste kopolimerizacije

S obzirom na vrijednost kopolimerizacijske reaktivnosti monomera postoji više skupina kopolimerizacija:



Slika 1. vrste kopolimerizacije: 1) idealna 2) azeotropna 3) simetrična 4)alternirajuća

1) idealna kopolimerizacija

Javlja se kada su vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti jednake jedinici ($r_1=1$ i $r_2=1$). Ne dolazi do selekcije polimernog radikala prema monomerima pa nastaje polimer sa statističkim rasporedom. Jednadžba kopolimerizacije za jednake omjere kopolimerizacijske reaktivnosti:

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \quad (21)$$

sastav kopolimera je jednak sastavu smjese monomera tijekom cijele reakcije.

2) azeotropna kopolimerizacija

Do nje dolazi kada su r_1 i r_2 manji od 1 i postoji sklonost stvaranju alternirajućeg kopolimera. U azeotropnoj točki krivulja siječe dijagonalu i dobiva se jednaki sastav kopolimera. Azeotropna

kopolimerizacija je dobra u primjeni jer se može provoditi do potpune konverzije bez promjene sastava kopolimera s vremenom. Azeotropni sastav kopolimer ovisi o omjerima kopolimerizacijske reaktivnosti i dobiva se iz jednadžbe :

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] = 1-r_2/1-r_1 \quad (22)$$

3) simetrična kopolimerizacija

Do nje dolazi kada su vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti $r_1 \gg 1$ i $r_2 \ll 1$ ili obratno. Sastav kopolimera u tom slučaju sadrži puno veći udio jedinica reaktivnije vrste monomera nego što ih ima u smjesi monomera. Pri visokim konverzijama u smjesi monomera zaostaje samo manje reaktivan monomer koji onda stvara homopolimer.

4) alternirajuća kopolimerizacija

Odvija se kada makroradikal reagira skoro samo s monomerom druge vrste jer r_1 i r_2 iznose 0. Nastaje alternirajući kopolimer ekvimolarnog sastava neovisno o sastavu smjese monomera.

2.3.3. Kopolimerizacija do visokih konverzija

Kod kopolimerizacija do visokih konverzija sastav smjese monomera značajno se mijenja s vremenom što dovodi do promjene sastava nastalih kopolimera. Iznimke tome su idealne i azeotropne polimerizacije kod kojih je sastav polimera jednak sastavu smjese monomera. Sastav kopolimera pri višim konverzijama jednak je prosjeku sastava kopolimera nastalih tijekom reakcije.

U praksi kopolimer stalnog sastava može se proizvesti na dva načina:

1. Tijekom procesa se kontinuirano dodaje reaktivniji monomer kako bi se održala stalna koncentracija
2. Reakcija se zaustavi kod stupnja konverzije pri kojem nastaje homogeni kopolimer

Sastav smjese monomera za dobivanje polimera ženjenog sastava računa se prema jednadžbi:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \{ (X-1) + [(X-1)^2 + 4r_1r_2X]^{1/2} \} \quad (23)$$

$$\text{Gdje je: } X = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \text{sastav kopolimera} \quad (24)$$

Ako je poznata ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera i konverziji može se odrediti stupanj konverzije kod kojeg još uvijek nastaje relativno homogeni sastav kopolimera. Ako reakcija nije vođena u području linearne ovisnosti sastava o konverziji nastat će heterogeni kopolimer koji sadrži molekule različitih sastava, a takvi heterogeni polimeri često imaju lošija mehanička i druga svojstva.

2.4. Metode karakterizacije polimera

2.4.2. FTIR spektroskopska tehnika

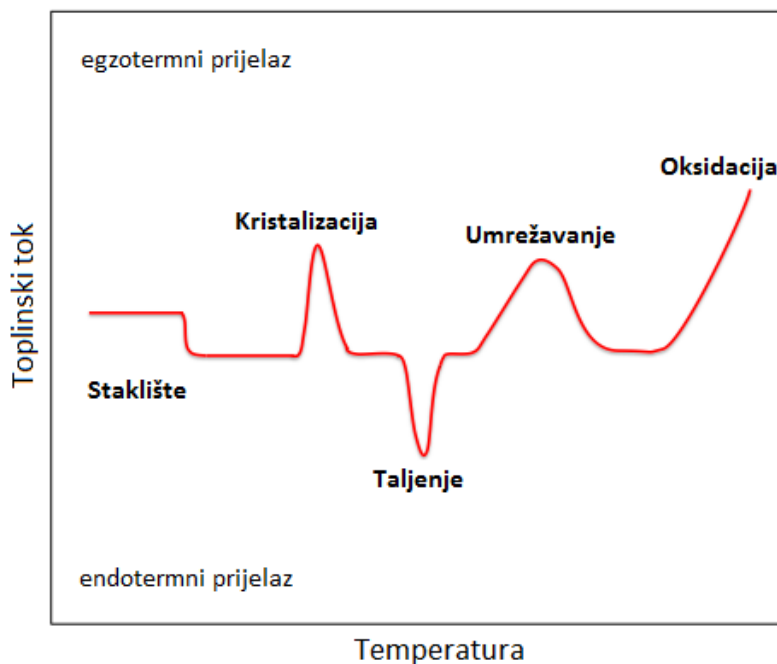
Infracrvena spektroskopija služi za identifikaciju funkcionalnih skupina koje su prisutne u molekulama uzorka. Bavi se interakcijom između molekula i infracrvenog zračenja. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Apsorpcijsku poziciju određuju jačina veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije. Postoje dvije vrste vibracija veza u molekuli: istežanje (stretching) koje je vidljivo pri višim vrijednostima valnog broja i savijanje (bending) koje se nalazi na nižim valnim brojevima. Veze s lakšim atomima (O-H, C-H) vibriraju brže od veza s težim atomima, a trostruke veze vibriraju pri višim frekvencijama od dvostrukih. Infracrveni spektar se može ugrubo podijeliti na područje funkcionalnih skupina ($4000-1000\text{ cm}^{-1}$) i područje otiska prsta ($< 1000\text{ cm}^{-1}$). Iz podataka o apsorpciji po valnim brojevima uz pomoć poznatih podataka o položajima apsorpcijskih vrpce mogu se odrediti funkcijske skupine u molekuli.

Tablica 1. Neke važnije apsorpcijske vrpce^[5]

	veza	cm^{-1}	intenzitet
C-H	alkan(istežanje)	3000-2850	s
	-CH ₃ (savijanje)	1450 i 1375	m
	-CH ₂ - (savijanje)	1465	m
C=C	aromat	1600 i 1475	m-w
	alken	1680-1600	m-w
C-O	eter	1300-1000	s
C=O	ester	1750-1730	s
s-jako, m-srednje, w-slabo			

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

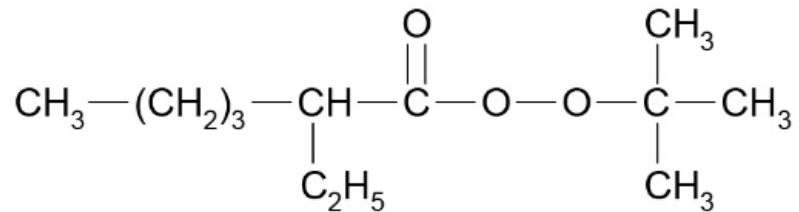
To je analitička tehnika u kojoj se kontinuirano prati razlika toplinskog toka između analiziranog uzorka i referentnog materijala kao funkcija vremena ili temperature. Mjeri malu količinu uzorka, relativno je brza metoda, a rezultati se lako interpretiraju. Zagrijavanje uzorka je kontinuirano i u uvjetima kontrolirane atmosfere. Pri zagrijavanju uzorka dolazi do promjena koje su praćene oslobađanjem ili primanjem topline što dovodi do smanjivanja ili rasta temperature u odnosu na temperaturu referentnog materijala koji se istovremeno grije. DSC bilježi razliku temperatura i razliku otpuštene ili primljene topline te se tako iz vrijednosti temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene dobiva kvantitativna informacija o nastaloj toplinskoj promjeni. DSC se često koristi za analizu i karakterizaciju polimernih materijala, a tom tehnikom može se odrediti staklište (T_g), temperatura taljenja (T_m) i temperatura kristalizacije (T_c) te entalpije taljenja (H_m) i kristalizacije (H_c). Iz DSC krivulje može se također procijeniti i udio kristalne strukture u polimerima.



Slika 2. opći DSC dijagram s osnovnim toplinskim prijelazima

Inicijator:

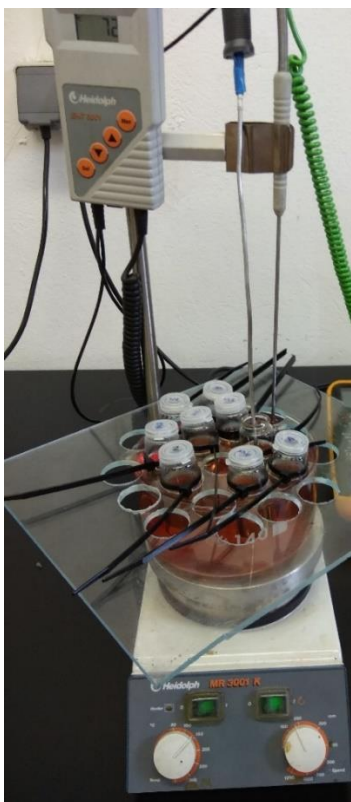
tert-butil peroksi-2-etilheksanoat (komercijalnog naziva Trigonox 21S), 70 mas.% otopina u ulju (Akzo chemie), $M = 216,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Slika 5. Struktura *tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoata

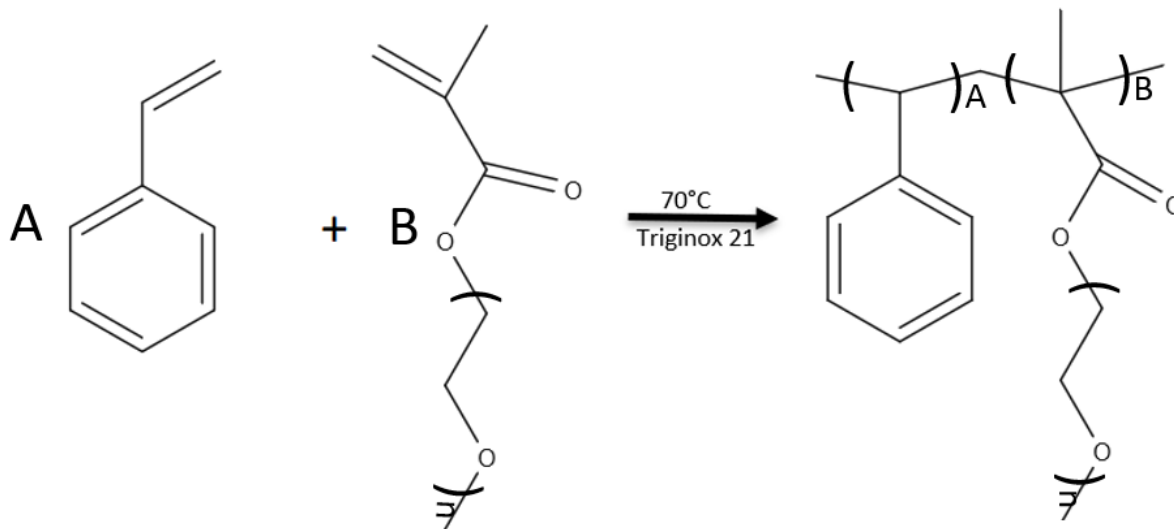
3.2 Sinteza kopolimera

U odmjernu tikvicu od 5ml dodani su monomeri i inicijator te je tikvica nadopunjena otapalom (izobutanol) do oznake. Ukupna koncentracija monomera je 1 mol/dm^3 , a inicijatora $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Nakon što su se monomeri potpuno otopili i smjesa je homogena, reakcijska smjesa razdvojena je na način da je razlivena na približno jednake dijelove u dvije bočice. Bočice se stavljaju u kupelj zagrijanu na temperaturu od $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Jedna bočica je izvađena nakon 3 sata, a druga nakon 24 sata za svaki pojedini sastav reakcijske smjese.



Slika 6. Istovremena provedba više polimerizacijskih reakcija u kupelji

Nakon provođenja reakcije polimerizacije u zadanom trajanju, bočice su izvađene iz kupelji i uronjene su u hladnu vodu kako bi se zaustavila reakcija. Nakon toga je reakcijska smjesa pretaložena u neotapalu (petrol-eter) kako bi se izdvojio polimer. Nakon što je polimer sedimentirao na dnu čaše, petrol-eter se dekantira, a polimer se ponovo otapa u izobutanolu i pretaložuje u petrol-eteru kako bi se uklonilo što više zaostalih monomera. Nakon pretaloživanja polimer je stavljen na sušenje u vakuum sušionik na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ preko noći kako bi se uklonilo zaostalo otapalo.



Slika 7. Reakcija polimerizacije

Tablica 2. Sastavi reakcijskih smjesa

	$f(\text{ST})$	$f(\text{M-PEG})$	Masa monomera stirena/g	Masa monomera M-PEG-a/g	Masa inicijatora Trigonox 21/g
S80/M20	0,8	0,2	0,418	0,948	0,02158
S60/M40	0,6	0,4	0,3151	1,9452	0,02160
S50/M50	0,5	0,5	0,2604	2,3747	0,02157
S20/M80	0,2	0,8	0,1038	3,8041	0,02166

f označava molarni udio monomera

Tablica 3. mase polimera i konverzije

	masa reakcijske smjese dodana u bočicu/g	masa polimera/g	Konverzija X(%)
S80/M20	2,1679	0,1404	19,39
S80/M20 VK	1,9291	0,3842	59,65
S60/M40	2,7583	0,5592	39,05
S60/M40VK	1,5952	0,4814	58,13
S50/M50	2,5802	0,6562	42,09
S50/M50 VK	1,7804	0,8218	77,69
S20/M80	2,3036	0,6828	35,87
S20/M80 VK	2,4258	1,1141	55,58

Konverzija se računa kao omjer mase polimera i monomera: $X = \frac{m(\text{polimer})}{m(\text{monomer})} * 100\%$

3.3. Metode karakterizacije kopolimera

3.3.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Za karakterizaciju uzoraka FTIR tehnikom korišten je uređaj Perkin Elmer, Spectrum One. Mjerenje je provedeno u području 4000 do 650 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 4 cm^{-1} uz pomoć ATR modula (*Attenuated total reflection*). Uređaj snima svaki spektar 4 puta kako bi se smanjio utjecaj šuma.

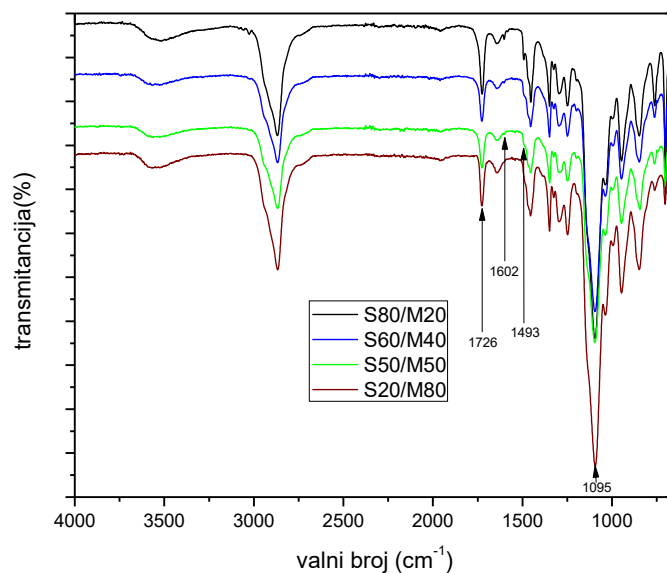
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Fazni prijelazi sintetiziranih uzoraka određivani su u rasponu temperatura od -80 do 100 $^{\circ}\text{C}$ u struji dušika. Mjerenja su provedena brzinom zagrijavanja i hlađenja od 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kako bi se izbrisala toplinska povijest uzorka provedena su dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja.

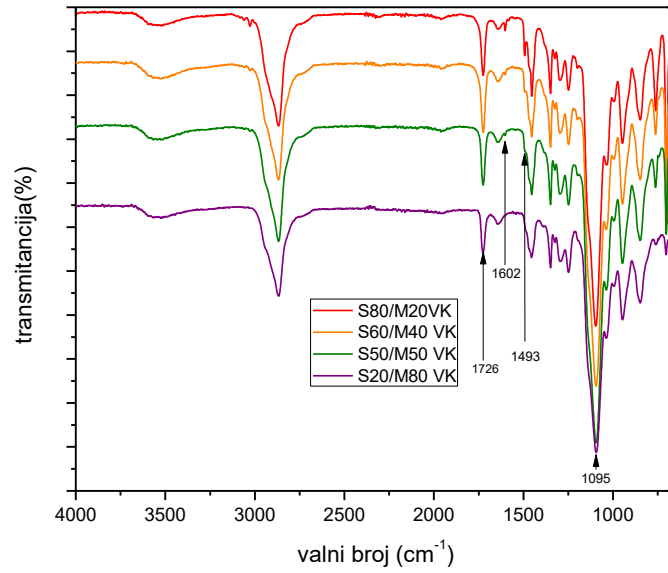
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Određivanje sastava polimera FTIR analizom

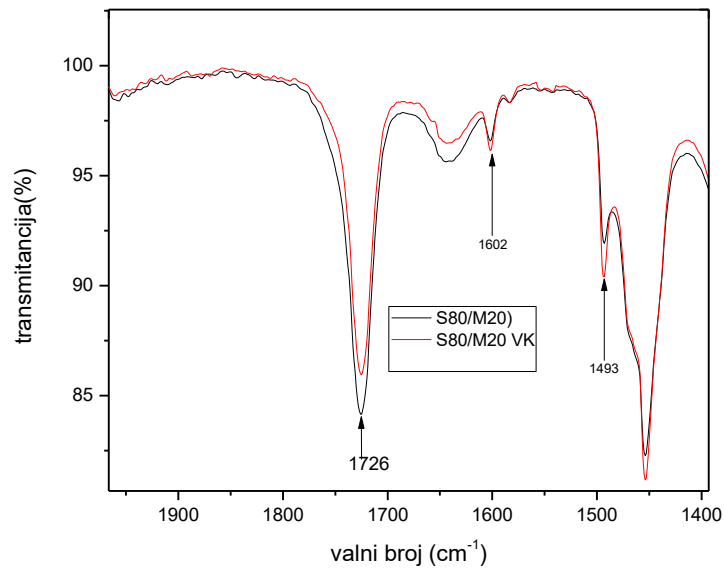
FTIR metoda je korištena jer je njome bilo moguće brzo i jednostavno analizirati krute uzorke teško topljivih kopolimera kod kojih nije bilo moguće provesti NMR spektroskopiju. Infracrvenom spektroskopijom određen je kvalitativni sastav polimera preko karakterističnih apsorpcijskih vrpca. Iz omjera intenziteta karakterističnih vrpca određen je relativni udio poli(etilenglikol)metileter-metakrilata u sintetiziranom kopolimeru. Rezultati FTIR analize prikazani su na slikama 8-10.



Slika 8. FT -IR spektri za kopolimere do nižih konverzija



Slika 9. FTIR spektri za kopolimere do visokih konverzija



Slika 10. Spektri za kopolimere S80/M20 do niskih i visokih konverzija

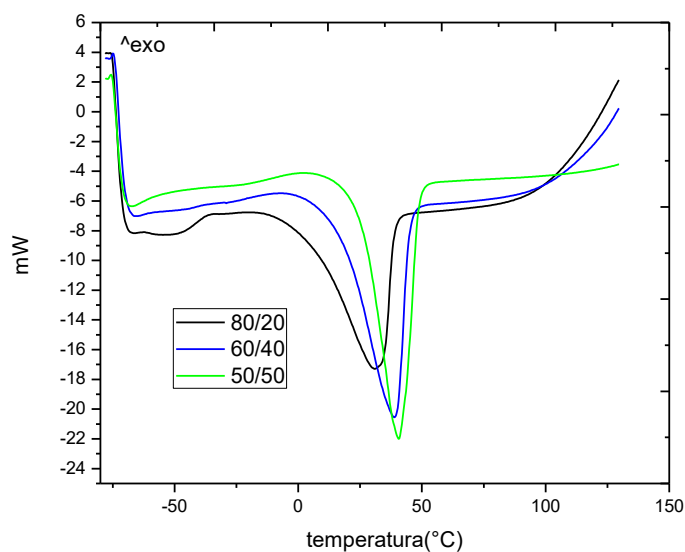
Jasno je vidljiva vrpca C-O istezanja poli(etilenglikolnog) lanca iz M-PEG-a, na 1095cm^{-1} , a na 1727 cm^{-1} je vidljiva vrpca karakteristična za C=O vezu. Vrpce aromatskih C=C savijanja karakteristične za stiren vide se na 1602 cm^{-1} i 1493 cm^{-1} . U FTIR spektrima polimera priređenog polimerizacijom smjese sastava S20/M80 nisu vidljive vrpce karakteristične za stiren niti kad je reakcija vođena do niskih kao ni do visokih konverzija. To ukazuje da nije došlo do kopolimerizacije već je nastao homopolimer M-PEG-a. U ostalim priređenim kopolimerima opažaju se vrpce karakteristične za stiren, 1602 cm^{-1} i 1493 cm^{-1} . Odaziv tih vrpca izraženiji je u kopolimerima priređenim reakcijom polimerizacije do visokih konverzija, gdje je vrijeme reakcije bilo višestruko duže. To je u skladu s poznatom činjenicom da je stiren spororeagirajući monomer te da mu i u slučaju homopolimerizacije treba znatno duže vrijeme u uspoređi s nekim drugim monomerima, kao što su npr. alkil-metakrilatni monomeri^{[9],[10]}. Također, iz omjera visina vrpca M-PEG-a i stirena može se vidjeti da s porastom udjela stirena u početnoj smjesi raste udio stirena u kopolimeru.

Tablica 4. Omjeri intenziteta vrpca za sintetizirane kopolimere

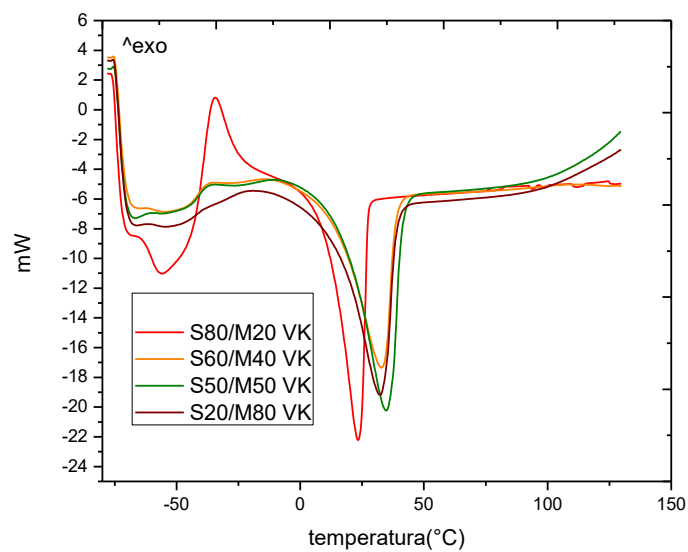
Uzorak	Omjer intenziteta vrpca 1726/1602
S80/M20	10,2
S80/M20 VK	6,07
S60/M40	24,68
S60/M40 VK	16,05
S50/M50	25,44
S50/M50 VK	17,52

4.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

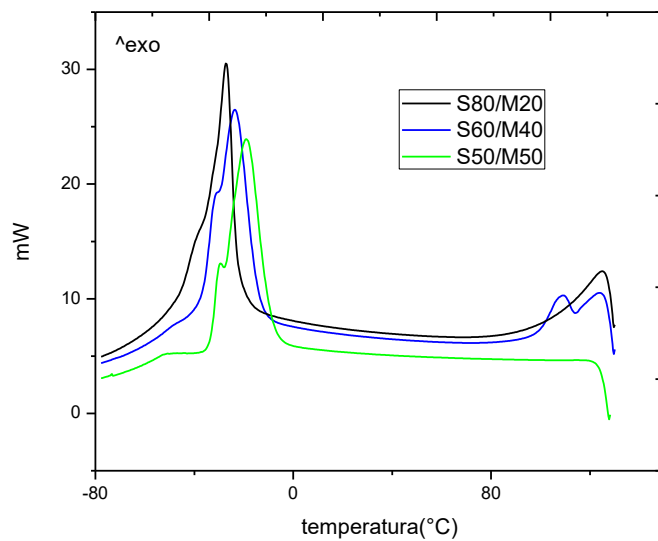
Diferencijalna pretražna kalorimetrija je korištena za određivanje toplinskih prijelaza uzoraka kopolimera. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određene su temperature taljenja (T_m) i kristalizacije (T_c) kao vrhovi pikova DSC krivulja. Energije kristalizacije (H_c) i taljenja (H_m) određene su kao integrali pikova kristalizacije i taljenja. Staklišta nisu jasno izražena pa se temperature staklišta nisu mogle odrediti. Rezultati DSC analize su prikazani na slikama 11-14.



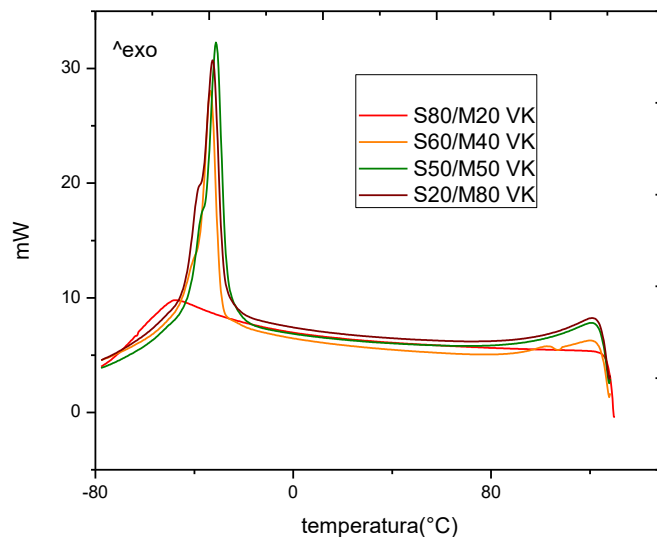
Slika 11. DSC krivulje zagrijavanja kopolimera priređenih reakcijom polimerizacije do nižih konverzija



Slika 12. DSC krivulje zagrijavanja kopolimera priređenih reakcijom polimerizacije do viših konverzija



Slika 13. DSC krivulje hlađenja kopolimera priređenih reakcijom polimerizacije do nižih konverzija



Slika 14. DSC krivulje hlađenja kopolimera priređenih reakcijom polimerizacije do viših konverzija

Kod svih uzoraka vidljivi su izraženi pikovi kristalizacije i taljenja. Temperature taljenja i kristalizacije znatno su niže kod polimera s dužim vremenom reakcije (VK). Za polimere s kraćim vremenom reakcije temperature taljenja i kristalizacije rastu s porastom udjela M-PEG-a, a kod polimera do visokih konverzija nije vidljiv jasan trend. Temperature tališta kopolimera polimeriziranih do nižih konverzija više su za oko 6 °C u odnosu na kopolimere polimerizirane do viših konverzija. Porast temperature tališta ukazuje na veću uređenosti i stabilnosti kristala polimera. Također su određene energije kristalizacije (H_c) i taljenja (H_m) iz integrala ispod pikova kristalizacije i taljenja. Apsolutne vrijednosti entalpija taljenja i kristalizacije niže su kod polimera s dužim vremenom reakcije, a kod polimera s kraćim vremenom reakcije rastu s porastom udjela M-PEG-a. Pik kristalizacije za sastav S80/M20 VK (slika 7) značajno je niži i širi od ostalih te je pomaknut prema nižim temperaturama, a isti uzorak pokazao je najveći udio stirena kod FTIR analize. Mogući razlog za takav izgled pika kristalizacije je to da stiren remeti kristalnu strukturu M-PEG-a.

Tablica 5. Rezultati DSC analize

Uzorak	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	H_m/Jg^{-1}	H_c/Jg^{-1}
S80/M20	31,0	-26,9	-83,0	102,3
S80/M20VK	23,5	/	/	/
S60/M40	38,6	-23,4	-97,7	127,2
S60/M40VK	32,9s	-31,3	-60,8	82,2
S50/M50	40,4	-16,8	-111,6	138,2
S50/M50VK	34,6	-29,1	-73,3	99,6
S20/M80VK	32,3	-30,4	-65,3	94,6

5. ZAKLJUČCI

Na temelju FTIR analize kvalitativno je određen sastav dobivenih polimera. Kod svih uzoraka dobro su vidljive apsorpcijske vrpce karakteristične za M-PEG dok je vrpca karakteristična za stiren vidljiva na svim polimerima osim onima sastava S20/M80 kod kojih je očekivano da sadrže najmanje stirena. Udio stirena u kopolimeru raste s porastom udjela stirena u reakcijskoj smjesi. Kopolimeri s dužim vremenom reakcije imaju veći udio stirena te se iz toga može zaključiti da je stiren sporije reagirajući monomer

Kod svih polimera osim onog s najviše stirena (S80/M20) dolazi do geliranja odnosno umrežavanja polimera kao posljedica međumolekulskih interakcija između polimernih lanaca. Geliranjem nastaje hidrogel koji zadržava otapalo i bubri te se jako sporo ili uopće ne otapa što dovodi do poteškoća pri pretaloživanju i analizi polimera. Što polimer sadrži više M-PEG-a to je geliranje izraženije, a do toga najvjerojatnije dolazi zbog interakcija dugih poli(etilenglikolnih) lanaca.

Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije ne pokazuju izražena staklišta. Vrijednost entalpija taljenja i kristalizacije smanjuju se s porastom udjela stirena, a kopolimer S80/M20 VK koji sadrži najviše stirena ima značajno niži pik kristalizacije koji je također pomaknut prema nižim temperaturama. Kopolimeri s dužim reakcijskim vremenom za koje FTIR pokazuje da imaju više stirena također imaju niže entalpije taljenja i kristalizacije. Iz toga se može zaključiti da stiren remeti kristalnu strukturu M-PEG-a te da polimeri s više stirena imaju veći udio amorfne faze.

LITERATURA

1. Moad G., Solomon D.H., The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd ed., Elsevier, 2006
2. Manas C., Salil K. R. Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications, 2009.
3. Robert O. Ebewele, Polymer science and technology, University of Benin, 2000.
4. Janović Z., Polimerizacije i Polimeri, HDKI, Zagreb, 1997
5. Pavia D. L., Lampman G. M, Kriz G. S., Vyvyan J. A., Introduction to Spectroscopy, 4th ed, Cengage Learning, 2015.
6. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/447951?lang=en®ion=US> (pristup 20. srpnja 2020.)
7. Bong-Soo K., Hyo-Kyoung L., Somi J., Jang-Oo L., and Hyun-jong P. –Amphiphilic Gradient Copolymer of [Poly(ethylene glycol) methyl ether] Methacrylate and Styrene via Atom Transfer Radical Polymerization, 2011.
8. Narain R. Polymer Science and Nanotechnology, University of Alberta, Canada 2020.
9. Vidović E., Sarić K., Janović Z., Copolymerization of Styrene with Dodecyl Methacrylate and Octadecyl Methacrylate, Croatica Chemica Acta **75**(3) (2002) pp. 769-782
10. Jukić A., Rogošić M., Vidović E., Janović Z., Terpolymerization Kinetics of Methyl Methacrylate or Styrene/Dodecyl Methacrylate/Octadecyl Methacrylate Systems, Polymer International **56**(1) (2007) pp. 112-120

ŽIVOTOPIS

Jakov Sinti [REDACTED] Osnovnu školu završio je u Bregani nakon čega upisuje opću gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Maturirao je 2016. godine i iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo na kojem studira do danas.