

Priprava kopolimera etilenglikol-metakrilata i vinil-pirolidona

Šebalj, Nikola

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:120210>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

NIKOLA ŠEBALJ

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2020.

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

Kandidat **Nikola Šebalj**

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

NIKOLA ŠEBALJ

**PRIPRAVA KOPOLIMERA ETILENGLIKOL-
METAKRILATA I VINIL PIROLIDONA**

ZAVRŠNI RAD

Mentorica:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi komisije:

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Prof. dr. sc. Marijana Hranjec

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2020.

SAŽETAK

U ovom radu sintetizirani su kopolimeri *N*-vinil-2-pirolidona (VP) i poli(etilenglikol)metileter-metakrilata (M-PEG) te su analizirana njihova svojstva. Sintetiziran je kopolimer poli(*N*-vinil-2-pirolidon-ko-etilenglikolmetileter-metakrilat) (VP-ko-M-PEG) s različitim molarnim udjelima monomera u reakcijskoj smjesi: V80/M20, V60/M40 V50/M50, V20/M80 gdje V označava *N*-vinil-2-pirolidon, a M označava poli(etilenglikol)metileter-metakrilat. Ukupne početne koncentracije monomera u reakcijskim smjesama su 1 mol/dm³. Kao inicijator korišten je *Trigonox 21s*. Za svaki udio provedene su dvije sinteze, do niskih konverzija u trajanju od 3h te do visokih konverzija u trajanju od 24h. Priređeni kopolimeri karakterizirani su FTIR spektroskopijom kako bi se odredio njihov kvalitativni sastav, dok su im toplinska svojstva analizirana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC).

ABSTRACT

In this work, copolymers of *N*-vinyl-2-pyrrolidone and *ethylene glycol methacrylate* were synthesized and their properties were analyzed. *Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-ethylene glycol methacrylate)* copolymers (VP-co-M-PEG) was synthesized with different molar ratios of monomers in the reaction mixture: V50/M50, V80/M20, V60/M40, V20/M80 where V stands for *N*-vinyl-2-pyrrolidone and M stands for *ethylene glycol methacrylate*. Total monomer concentration was 1 mol/dm³. *Trigonox 21s* was used as an initiator. Two syntheses were performed for each ratio, one for low conversions that lasted 3 hours and one for high conversions that lasted for 24 hours. Composition of synthesized copolymers was characterized by FTIR spectroscopy and heat properties were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC).

Sadržaj

UVOD.....	1
1. TEORIJSKI DIO.....	2
1.1. Polimeri.....	2
1.2. Polimerizacijske reakcije	3
1.2.1. Reakcije stupnjevitih polimerizacija.....	3
1.2.2. Reakcije lančanih polimerizacija	4
1.3. Polimerizacijski procesi	6
1.3.1. Homogena polimerizacija u masi	6
1.3.2. Homogena polimerizacija u otopini	6
1.4. Radikalske polimerizacije	7
1.4.1. Inicijacija i inicijatori.....	7
1.4.2. Propagacija.....	8
1.4.3. Terminacija.....	8
1.5. Radikalske kopolimerizacije	9
1.5.1. Brzina reakcije kopolimerizacije.....	10
2. METODE KARAKTERIZACIJE.....	11
2.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)	11
2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali.....	14
3.1.1. Vinil pirolidon.....	14
3.1.2. Poli(etilenglikol)metileter metakrilat.....	14
3.1.3. Trigonox 21s.....	15
3.2. Proces kopolimerizacije	16
3.3. Metode karakterizacije polimera.....	18
3.3.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR)	18
3.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	18
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	19
4.1 Određivanje sastava kopolimera FTIR spektroskopijom.....	19
4.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)	23

ZAKLJUČCI	28
Literatura	29
Životopis.....	31

UVOD

Slobodnom radikalskom polimerizacijom dobivaju se polimeri široke primjene. S industrijskog gledišta, velika prednost radikalskih polimerizacija je odvijanje procesa pod razmjerno nezahtjevnim uvjetima. Istovremena reakcija polimerizacije dviju ili više monomernih vrsta u istoj reakciji naziva se kopolimerizacija. Nastali kopolimer sadrži ponavljane jedinice prisutnih monomera, a njegova svojstva ovise o udjelu pojedinog monomera i o rasporedu monomernih jedinica u kopolimeru.^[1]

Danas se pod pojmom polimer podrazumjevaju sve sintetski prerađene i modificirane makromolekule te se mogu smatrati najvažnijim tehničkim materijalima koji se koriste u mnogim industrijama. Kopolimeri se koriste kao zaštitni premazi, boje i lakovi, aditivi ^[2], umjetni kaučuci, građevinski materijali ^[3], u kozmetičkim preparatima (npr. sredstva za povećanje viskoznosti, sredstva za zamućenje i stvaranje filmova ^[4]), u medicini (kontaktne leće, kirurški implatati)^[5], u tekstilnoj industriji te u mnogim drugim područjima.

U ovom radu sintetiziran je kopolimer *poli(N-vinil-2-pirolidon-ko-etilenglikolmetileter-metakrilat)* različitih molnih udjela monomera (V80/M20, V60/M40 V50/M50, V20/M80) procesom radikalske kopolimerizacije do niskih i visokih konverzija. Korišteni su monomeri *etilenglikolmetileter-metakrilat* i *N-vinil-2-pirolidon*, a kao inicijator korišten je *Trigonox 21s*. Kvalitativni sastav kopolimera određen je tehnikom infracrvene spektroskopije (FTIR), a za analizu toplinskih svojstava korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Polimeri

Polimer je kemijska tvar građena od makromolekula, golemih molekula sastavljenih od vrlo mnogo strukturnih jedinica koje se ponavljaju, monomera. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP (engl. degree of polymerization), pa njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice (M_0) tvori molekulsku masu polimera (M_n):

$$M_n = DP * M_0$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije uobičajeno su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna.

Prema podrijetlu polimerne tvari razvrstavaju se u dvije skupine:

 Prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri (bjelančevine, nukleinske kiseline i sl.)

 Sintetski polimeri

Sintetski polimeri dijele se prema reakcijskom mehanizmu nastajanja na stupnjevite (postupne, kondenzacijske) i lančane (adicijske) reakcije, a prema vrsti ponavljajućih jedinica na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, a kopolimeri sadrže dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica.

Polimerni materijali, tj. plastične mase imaju brojne prednosti ispred prirodnih materijala:

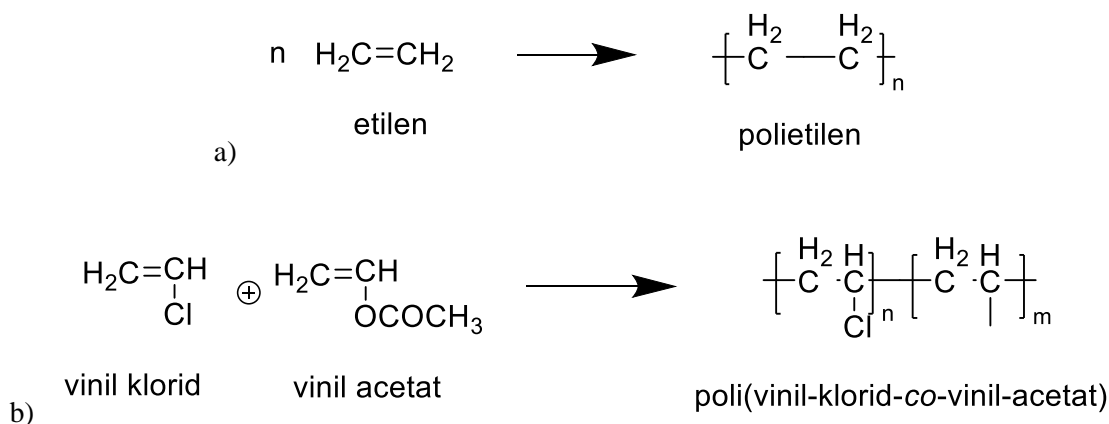
- Dobri su toplinski i električni izolatori
- Otporni su prema vodi
- Mnogi su otporni i na kiseline i lužine
- Nisu podložni koroziji
- Lako se oblikuju
- Dobro upijaju vibracije

Dakako, imaju i jedan veliki nedostatak, koji je ujedno i uzrok velikih svjetskih ekoloških problema, a to je njihova biološka nerazgradivost.

1.2. Polimerizacijske reakcije

Polimeri se dobivaju sintetskim metodama u procesima polimerizacije i, u manjem opsegu, modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere, tvari velikih molekulskih masa i i dimenzija.

Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri, dok se polimeri koji sadrže ponavljane strukturne jedinice, mere, od dva ili više monomera nazivaju kopolimeri. Pod pojmom homopolimeri smatraju se i polimeri koji sadrže istovrsne ponavljane jedinice nastale reakcijom dviju vrsta monomera koji sadrže po dvije istovrsne funkcionalne skupine na svakoj monomernoj molekuli.



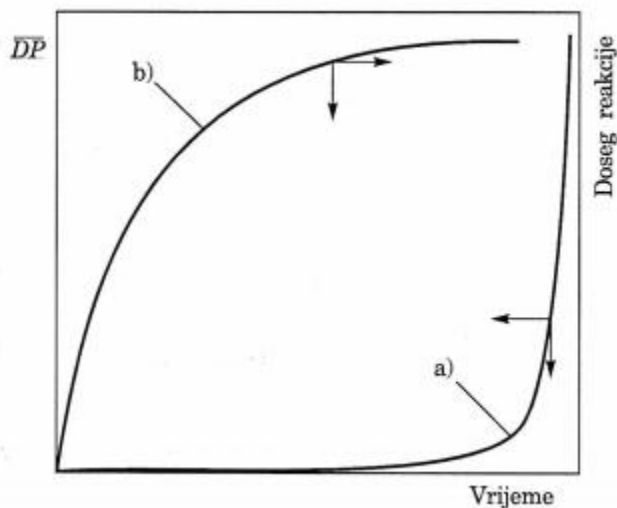
Slika 1. Primjer reakcije polimerizacije; a) nastajanje homopolimera, b) nastajanje kopolimera

Reakcije polimerizacije zbivaju se samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a prema mehanizmu i kinetici dijele se u dvije velike skupine: stupnjevite i lančane.

1.2.1. Reakcije stupnjevutih polimerizacija

Reakcije stupnjevutih polimerizacija zbivaju se u velikom broju međustupnjeva, s postupnim povećanjem stupnja polimerizacije tijekom dugog vremena trajanja ukupne reakcije. Svaki stupanj predstavlja elementarnu reakciju između funkcionalnih skupina, od monomera do polimera vrlo velikih molekulskih masa, pri čemu nastaju dimeri, trimeri, tetrameri itd. Osnovna svojstva reakcija stupnjevutih polimerizacija su nestanak molekula monomera u kratkom

vremenu nakon početka reakcije, postupni porast stupnja polimerizacije odnosno molekularne mase te porast dosega reakcije, tj. konverzije s vremenom trajanja reakcije. U ovom mehanizmu reagiraju najčešće monomeri koji sadrže karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine.

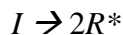


Slika 2. Ovisnost stupnja polimerizacije, DP (a) i dosega reakcije (b) o vremenu reakcije stupnjevitih polimerizacija^[6]

1.2.2. Reakcije lančanih polimerizacija

Lančana reakcija polimerizacije počinje reakcijom aktivnih dijelova inicijatora s molekulama monomera što se naziva inicijacija, nakon čega slijedi vrlo brza reakcija propagacije, kada velik broj molekula monomera sukcesivno reagira s aktivnim česticama. Na posljeticu, porast koncentracije aktivnih polimernih molekula dovodi do njihove uzajamne reakcije i terminacije ukupne reakcije.

Reakcije lančanih polimerizacija inicirane su reaktivnim česticama (R^*) koje nastaju od odgovarajućih spojeva, inicijatora (I):



Prema kemijskoj prirodi reaktivne čestice mogu biti slobodni radikal (radikalske polimerizacije), kationi ili anioni (ionske polimerizacije), a proces inicijacije teče i u prisutnosti posebnih

inicijatora koji s molekulama monomera mogu stvarati koordinirajuće komplekse (koordinativne polimerizacije).

Vinilni spojevi najzastupljeniji su monomeri lančanih reakcija polimerizacije. Polimerizacija vinilnih monomera teče reakcijom aktivnih čestica s π -elektronima dvostruke veze stvarajući novi aktivni centar, nakon čega slijedi brza, sukcesivna adicija novih monomernih molekula:

Aktivni centar nalazi se na kraju rastuće polimerne molekule dok se ne zaustavi njihov daljnji rast, što ujedno određuje i stupanj polimerizacije.

TABLICA 1. Temeljne značajke lančanih reakcija polimerizacije

LANČANE
Reakcija polimerizacije zbiva se preko aktivnih centara (slobodni radikali, ioni, koordinativni komplekski), a zatim slijedi vrlo brza reakcije propagacije
Aktivacijska energija (E_a) nastajanja aktivnih centara (inicijacija) znatno je veća od aktivacijske energije reakcije propagacije ($E_i \gg E_p$)
Koncentracija monomera jednoliko se smanjuje tijekom čitavog procesa polimerizacije
Reakcijska smjesa sastoji se od monomera, polimera (približno jednakih molekulskih masa) i reaktivnih polimernih čestica
Molekulna masa nastalog polimera ne mijenja se značajno tijekom reakcije
Vrijeme trajanja reakcije ne utječe na veličinu molekulske mase nastalog polimera već samo na konverziju
Topline reakcije: $70-85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Monomeri: vinilni spojevi, dieni, ciklički spojevi, aldehidi, ketoni

1.3. Polimerizacijski procesi

Procesi polimerizacije ovisno o mediju provođenja reakcije razvrstavaju se u dvije temeljne skupine: homogeni i heterogeni.

Homogeni procesi dijele se na polimerizacije u masi i u otopini, dok heterogeni procesi imaju više podijela: polimerizacije u masi ili u otopini, suspenzijske polimerizacije, emulzijske polimerizacije, polimerizacije u plinskoj fazi te međupovršinske polikondenzacije.

1.3.1. Homogena polimerizacija u masi

Polimerizacija u masi naziva se još i “bulk” polimerizacija i sastoji se samo od jedne faze. To je ujedno i najjednostavniji tip polimerizacije jer ne postoji disperzni medij, otapalo. Dakle, u početnoj fazi prisutni su samo monomer i inicijator što, na koncu, rezultira dobivanjem polimera vrlo visoke čistoće. Upravo je to temeljna prednost reakcija polimerizacije u masi, uz uvjet da je inicijator topljiv u monomeru. U navedenom procesu moguće je postići visok stupanj polimerizacije jer je neizreagirani monomer otapalo za nastali polimer, a time i visoke molekulske mase nastalog polimera. Za lančane reakcije, polimerizacija u masi predstavlja problem jer su reakcije polimerizacije egzotermnog karaktera što uvelike otežava održavanje izotermnih uvjeta, stoga je homogena polimerizacija u masi proces karakterističan za stupnjevite polimerizacije. Do porasta viskoznosti dolazi samo pri vrlo visokim konverzijama što otežava miješanje stoga je taj proces manje zastupljen u industriji.

1.3.2. Homogena polimerizacija u otopini

Polimerizacija u otopini odvija se uz prisutnost otapala koje mora otapati monomer i inicijator, a također i nastali polimer mora biti topljiv u istom. Dakle, u početnoj fazi nalaze se monomer, inicijator i otapalo koje djeluje kao “razrijeđivač” u smislu da smanjuje koncentraciju monomera. To smanjenje koncentracije reaktanata uzrokuje i smanjenje brzine reakcije te smanjenje molekulske mase polimera. Pomoću otapala odvodi se toplina iz sustava što uvelike olakšava održavanje izotermnih uvjeta, a olakšano je i održavanje homogenosti otopine jer je manja viskoznost reakcijskih smjesa. Glavni nedostatak polimerizacija u otopini je naknadno otparavanje otapala. Lančane reakcije polimerizacije u otopini redovito se koriste za ionske reakcije, a rijede za reakcije radikalskih polimerizacija jer u tom slučaju otapalo služi kao

prenosioc lančane reakcije što rezultira nastankom polimera niže molekulske mase. Također se koriste za dobivanje polimera komplicirane strukture jer otapalo služi kao adsorbens za nastale sporedne proizvode.

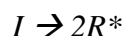
1.4. Radikalske polimerizacije

Radikalske adicijske polimerizacije kao podvrsta lančanih reakcija podliježu tipičnom mehanizmu lančanih reakcija.

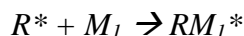
1.4.1. Inicijacija i inicijatori

Proces inicijacije podrazumjeva reakciju između primarnog radikala i monomerne jedinice, a uključuje i sam nastanak primarnog radikala. Primarni radikali nastaju homolitičkom razgradnjom, tj. razlaganjem određenih kemijskih spojeva koji se nazivaju inicijatori te su ključni za provedbu reakcije radikalske polimerizacije. Reakcija inicijacije teče u dva koraka:

- a) prvi je, već spomenuta, dekompozicija monomera njegovim zagrijavanjem pri čemu nastaju slobodni, primarni radikal



- b) drugi korak je adicija nastalog radikala na nezasićenu vezu monomera uz nastajanje novog radikala



Svaki od navedenih koraka ima svoju brzinu reakcije, k_d (dekompozicija inicijatora) i k_i (adicija primarnog radikala na monomer). No, obzirom da je konstanta brzine adicije primarnog radikala na monomer i do nekoliko potencija veća od konstante brzine dekompozicije inicijatora odlučujući stupanj ukupne brzine inicijacije upravo je proces dekompozicije inicijatora.

Inicijatori su kemijski spojevi relativno male energije disocijacije karakterističnih kemijskih veza što im omogućuje vrlo lako toplinsko, homolitičko razlaganje uz nastajanje slobodnih radikala. Razgradnja inicijatora, osim toplinom, može biti izazvana i drugim utjecajima kao što je energija zračenja ili pak kemijskom reakcijom. Zahtjev za homolitsku razgradnju ispunjava samo mali broj kemijskih spojeva koji sadrže $-O-O-$, $-S-S-$, $=N-O-$ ili $-N=N-$ funkcionalne skupine pa se najvažniji inicijatori slobodno-radikalskih reakcija dijele na:

- a) Perokside (—CO—O—O—CO—)
- b) Hidroperokside (—C—O—O—H—)
- c) Perestere (—CO—O—O—OC—)
- d) Alifatske azospojeve (—C—N=—N—C—)

1.4.2. Propagacija

Reakcija propagacije sastoji se od uzastopne adicije velikog broja molekula monomera u kojoj su međuprodukti uvijek makromolekulni radikali (RM^*), uz konstantnu brzinu reakcije, k_p :

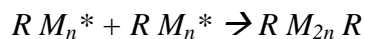


Konstanta brzine reakcije propagacije ne ovisi o duljini propagirajućeg lanca te je ona vrlo brza reakcija jer za razliku od stupnjevitih polimerizacija ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona.

1.4.3. Terminacija

Reakcije polimerizacije mogu se zaustaviti na dva načina:

- a) Spajanjem (kombinacijom) radikala: jednostavna reakcija spajanja dvaju makroradikala



- b) Prijenos (disproporcionacija) radikala: vodikov reaktivni atom u β -položaju prema radikalnom centru reagira sa slobodnim radikalom druge molekule uz nastajanje dvostuke veze i zasićene druge molekule

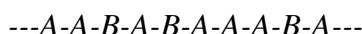


Koji će od navedena dva načina biti dominantan ovisi o vrsti makromolekula i uvjetima procesa. Najčešće se reakcije terminacije odvijaju procesom kombinacije, no udio procesa disproporcionacije raste s porastom steričkih smetnji približavanjem makroradikala te povećanjem broja β -vodikovih atoma.

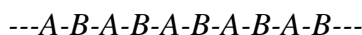
1.5. Radikalske kopolimerizacije

Istovremena polimerizacija dvaju ili više monomera u istoj reakcijskoj smjesi naziva se reakcija kopolimerizacije. Nastale makromolekule sadrže ponavljane jedinice prisutnih monomera, a svojstva kopolimera ovise o njihovom udjelu i strukturnoj građi pa se značajno razlikuju od smjesa homopolimera nastalih posebnim reakcijama. Najjednostavniji kopolimeri nastaju reakcijom dvaju monomera i prema rasporedu ponavljanih jedinica, A i B, dijele se na:

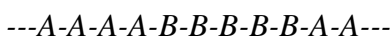
- a) Statističke kopolimere: sadrže makromolekule s nepravilnim poretom ponavljanih jedinica



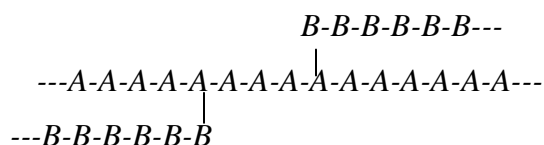
- b) Alternirajuće kopolimere: sadrže makromolekule s izmjerničnim poretom ponavljanih jedinica



- c) Blok-kopolimere: sadrže ponavljajuće sekvence pojedinih ponavljajućih jedinica



- d) Cijepljene kopolimere: ponavljane jedinice jedne monomerne vrste naciijepljene su kao bočne molekule na temeljni lanac koji se sastoji od druge vrste ponavljanih monomernih jedinica



Statistički kopolimer je najzastupljenija vrsta kopolimera, a osim dva monomera u reakciji mogu sudjelovati i tri monomera (terpolimeri) ili, vrlo rijetko, četiri monomera.

Reakcija kopolimerizacije je najdjelotvornija, premda ne uvijek i najjednostavnija metoda kojom se postižu poboljšanja određenih svojstava nekog polimernog materijala. S obzirom na gotovo neograničen broj mogućih kombinacija monomera, reakcijama kopolimerizacije sintetiziraju se polimeri vrhunskih uporabnih svojstava.

1.5.1. Brzina reakcije kopolimerizacije

Kopolimerizacijske reakcije pretežno se odvijaju mehanizmom lančanih reakcija. Obzirom da u reakcijama dolazi do istovremene polimerizacije dviju ili više vrsta monomera često se pokazuje da se reakcije odvijaju različitim mehanizmima i različitim brzinama.

Omjer konstanti brzina reakcije homopolimerizacije (k_{11} i k_{22}) i kopolimerizacije (k_{12} i k_{21}) karakteristična je veličina reakcije kopolimerizacije i označuje se kao omjer kopolimerizacijske reaktivnosti (r):

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{i} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Omjer kopolimerizacijske reaktivnosti pokazuje relativnu reaktivnost polimernog radikala prema monomeru iste vrste i prema drugom monomeru. Kako postoje razlike u reaktivnosti monomera, sastav kopolimera se razlikuje od početnog sastava smjese monomera. Monomer koji je reaktivniji ($r_1 > 1$) brže se ugrađuje u polimerne molekule, dok manje reaktivan zaostaje u monomernoj smjesi. Upravo zbog te stalne promjene sastava smjese monomera prilikom reakcije kopolimerizacije, pri konverzijama višim od 10 % nastaje kopolimer vrlo heterogenog sastava, što pogoršava njegova konačna svojstva.

Obzirom da u reakcijama kopolimerizacije koncentracija radikala naglo opada nakon početka reakcije te potom postiže ravnotežnu vrijednost koja se ne mijenja tijekom reakcije, moguće je postaviti matematičku formulaciju poznatu kao „jednadžba kopolimerizacije“^[7] koja daje ovisnost sastava kopolimera ($d[M_1]/d[M_2]$) o sastavu smjese monomera ($[M_1]+[M_2]$) za vrlo male konverzije:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}$$

2. METODE KARAKTERIZACIJE

2.1. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju, odnosno indentifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. IR spektar snimka je apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlost čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Stoga, glavni faktor koji određuje apsorpcijski položaj je jačina veze.^[8]

Postoje dvije vrste vibracija:

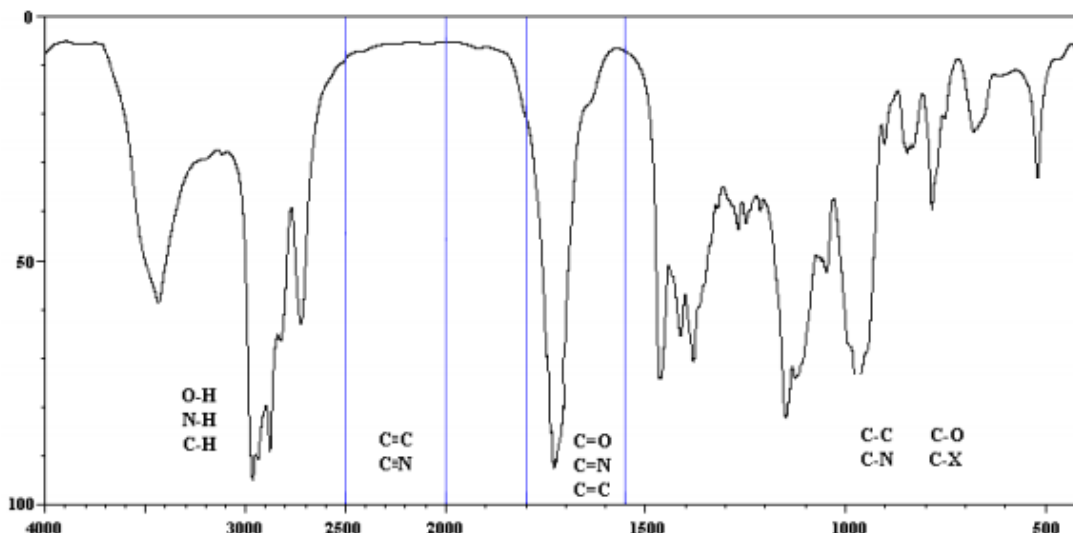
- Rastezanje (stretching) – odgovaraju im veće vrijednosti valnog broja
- Svijanje (bending) – odgovaraju im niži valni brojevi, a mogu biti simetrične i asimetrične

Obzirom da svaka veza ima drukčiju frekvenciju kojom rezonira te da dvije iste veze u dvijema različitim molekulama drukčije rezoniraju zbog različite okoline, ne postoje dvije različite molekule koje daju isti infracrveni spektar. Stoga, infracrveni se spektar može smatrati kao “otisak prsta” svake pojedine molekule. Tako na primjer, apsorpcija pri otprilike 1600 cm^{-1} obično ukazuje na prisutnost C=C veze, a apsorpcija pri oko 1720 cm^{-1} ukazuje na prisutnost C=O veze u molekuli.^[9] U slijedećoj tablici dane su vrijednosti frekvencija nekih karakterističnih vrpce FTIR spektra.

Tablica 2. Neke karakteristične vrpce FTIR spektroskopije

Vrsta vibracije		Frekvencija [cm^{-1}]	Intenzitet
C-H	Alkani (strech)	3000-2850	Jaka
	-CH ₃ (bend)	1450 i 1375	Srednja
	-CH ₂ - (bend)	1465	Srednja
C=C	Alkeni	1680-1600	Srednja do slaba
C=O	Ketoni	1725-1705	Jaka
	Esteri	1750-1730	Jaka
C-N	Amini	1350-1000	Srednja do jaka
C-O	Eteri	1300-1000	Jaka

Infracrveni spektar prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbanција (%).



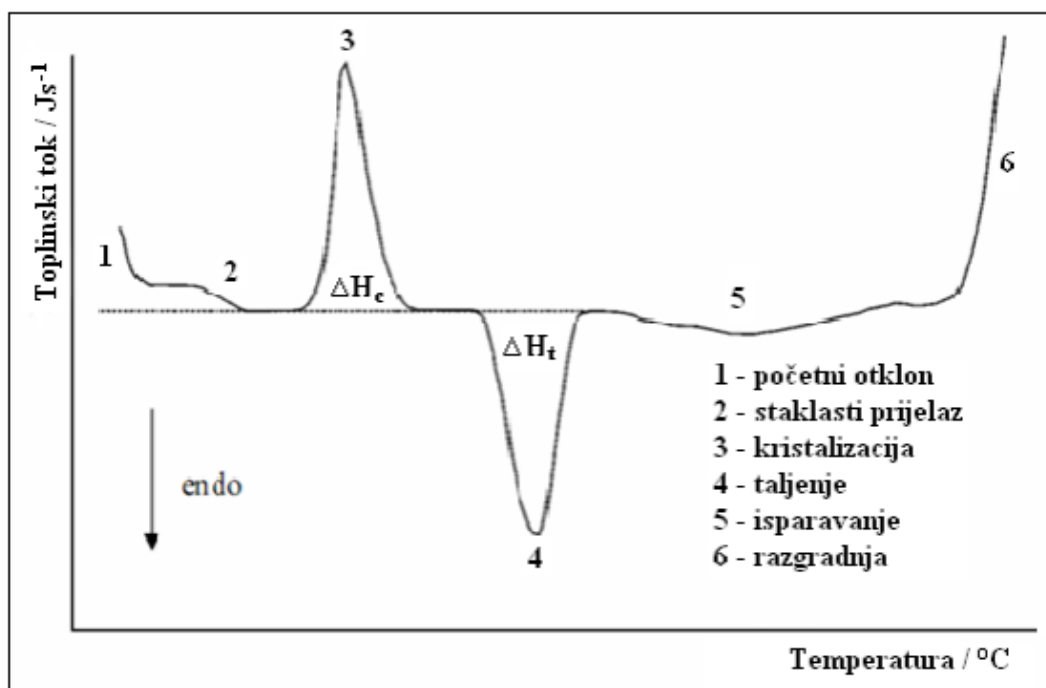
Slika 4. Primjer FTIR spektra s karakterističnim funkcionalnim skupinama

Fourierova transformacija transformira ovisnost intenziteta signala o vremenu u ovisnost intenziteta o frekvenciji.^[10]

2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je toplinska analiza koja prati promjenu toplinskog kapaciteta uslijed promjene temperature materijala. Uzorak poznate mase grije se i hladi te se prate promjene toplinskog kapaciteta koje su rezultat različitih toplinskih tokova. To omogućuje praćenje promjene agregatnog stanja materijala tj. praćenje prijelaza kao što su talište, staklište, fazne promjene te umrežavanje. Staklište je temperatura pri kojoj polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje i karakteristična je za amorfne ili djelomično amorfne tvari. Definira se kao sjecište produžetaka pravaca (tangenti) s obje strane prijelaznog područja ili češće kao temperatura pri polovini visine. Obzirom da većina materijala podliježe barem nekoj od navedenih fizikalnih promjena diferencijalna pretražna kalorimetrija koristi se u mnogim industrijama poput farmaceutske, prehrambene, elektotehničke i drugih. Najveća prednost ove

tehnike leži upravo u jednostavnosti i brzini kojom materijali mijenjaju svoja fizikalna svojstva, tj. stanje uslijed temperaturnih promjena.^[11]



Slika 5. Opća DSC krivulja s pripadajućim toplinskim prijelazima

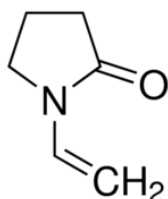
Diferencijalni pretražni kalorimetar bilježi razliku temperatura i razliku otpuštene ili primljene topline čime se dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala tijekom kemijske reakcije.^[12]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U procesu kopolimerizacije korišteni su monomeri *N*-vinil-2-pirolidon i (etilenglikol)metileter-metakrilat, a kao inicijator korišten je *Trigonox 21s*. Otapalo korišteno za sintezu kopolimera je *izobutanol*. Prije upotrebe monomere je bilo potrebno pročistiti i to se radilo propuštanjem određene odvage monomera kroz kolonu punjenu s *aluminijevim oksidom* (Al_2O_3). Za pretaloživanje kopolimera korištena je smjesa otapala *acetona* i *petrol-etera* u omjeru 7:93.

3.1.1. Vinil pirolidon

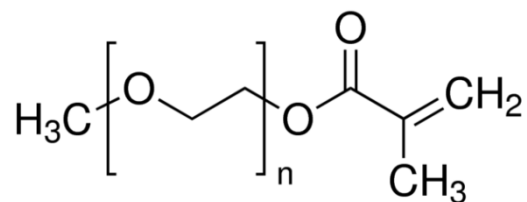


Slika 6. Struktura *N*-vinil-2-pirolidona

N-vinil-2-pirolidon, VP, $M = 111,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_f = 13-14^\circ\text{C}$ (Sigma Aldrich)

VP monomer je kemijske formule $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$. Organski je spoj kojeg karakterizira vinilna skupina. U industriji pronalazi svoju primjenu u mnogim područjima, ponajviše kao aditiv u industriji boja i lakova jer pospješuje vezivanje. Također, često se koristi i u građevini za lakiranje ili, kao vosak, za poliranje podova.^[13]

3.1.2. Poli(etilenglikol)metileter metakrilat

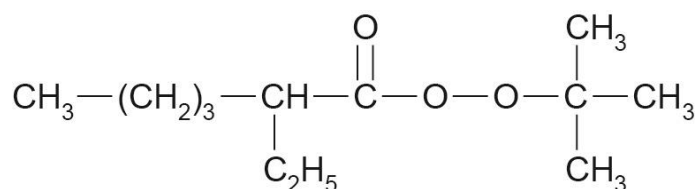


Slika 7. Struktura poli(etilenglikol)metileter metakrilata

Poli(etilenglikol)metileter-metakrilat, M-PEG, $M_n = 950 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n=19,32$, $T_f = 33-38^\circ\text{C}$ (Sigma Aldrich)

M-PEG spada u skupinu PEG polimera. Na sobnoj temperaturi je krutina bijele boje, gelaste, viskozne strukture. PEG polimere karakterizira neutralnost, topljivost u vodi i mnogim organskim otapalima te biokompatibilnost pa su samim time i najupotrebljivija vrsta sintetičkih polimera koji se koriste u biotehnologiji i medicini. Na primjer, PEG se, radi svojih hidrofilnih svojstava, upotrebljava kao nosač za lijekove što rezultira boljom apsorpcijom aktivne supstance u organizmu.^[13]

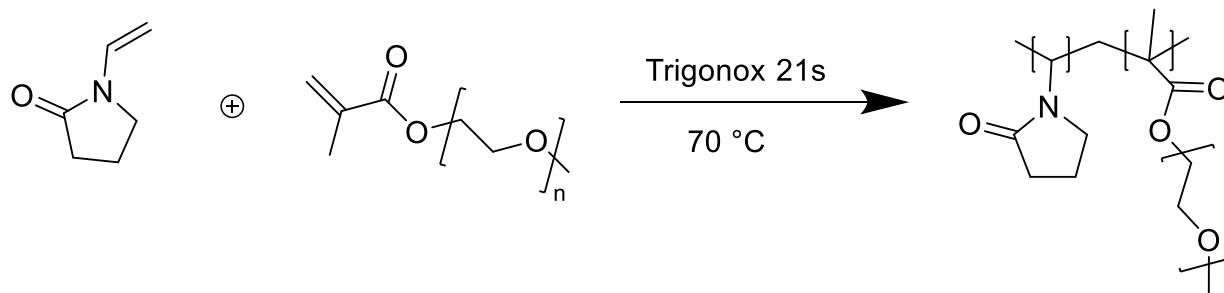
3.1.3. Trigonox 21s



Slika 8. Struktura Trigonox-a 21s

tert-butil peroksi-2-etilheksanoat, 70 mas.% otopina u ulju (Akzo chemie), $M = 216,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Tert-butilperoksi-2-etilheksanoat, komercijalnog naziva Trigonox 21s, koristi se kao inicijator za (ko)polimerizaciju etilena, stirena, akrilonitrila i metakrilata. Spada u skupinu organskih peroksida.^[14] Peroksidi su kemijski spojevi koji sadrže kisik sa stupnjem oksidacije -1 . U molekuli imaju dva međusobno spojena kisikova atoma ($-\text{O}-\text{O}-$), tako da im je opća formula R_2O_2 , gdje R može biti vodik, jednovalentan metalni element ili organske atomske skupine. Tako npr. *vodikov peroksid* (H_2O_2) ima strukturu $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, a *natrijev peroksid* (Na_2O_2) strukturu $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$. Peroksidi lako gube jedan kisikov atom i prelaze u obične okside pa su zbog toga jaka oksidacijska sredstva. Organski peroksidi lako se raspadaju u radikale pa služe kao katalizatori radikalne polimerizacije. Stabilnost organskih peroksida povećava se s porastom njihove molekularne mase.^[15]

3.2. Proces kopolimerizacije



Slika 9. Jednadžba radikalne polimerizacije

U odmjernu tikvicu od 5 ml dodani su monomeri te inicijator. N-vinil-2-pirolidonu je prethodno uklonjen inhibitor propuštanjem kroz kolonu punjenu s Al_2O_3 . Tikvica je potom napunjena otapalom (*izobutanol*) do oznake. Koncentracija monomera iznosila je 1 mol/dm^3 , a inicijatora $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Nakon što su se monomeri potpuno otopili i reakcijska smjesa homogenizirala, prebacuje se iz odmjerne tikvice u dvije bočice, u svaku otprilike po 2,5 ml uzorka. Bočice se stavljaju u kupelj, prethodno zagrijanu na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Prva bočica se vadi nakon 3 sata, a druga nakon 24 sata. Odmah nakon vađenja bočice se stavljaju pod hladnu vodu kako bi se zaustavila reakcija polimerizacije. Nakon toga, uzorak se dva puta pretaloži u neotapalu (smjesa acetona i petrol-etera u omjeru 7:93), pri čemu se netopljivi kopolimer istaloži. Neotapalo se dekantira, a istaloženi kopolimer se osuši te izvaže. Iz dobivenih masa moguće je izračunati konverziju prema formuli:

$$X = \frac{m(\text{polimer})}{m(\text{monomer})} \times 100$$

Tablica 3. Sastavi početne reakcijske smjese monomera

	$x(\text{VP})$	$x(\text{M-PEG})$	$m(\text{VP})/\text{g}$	$m(\text{M-PEG})/\text{g}$	$m(\text{inicijator})/\text{g}$
V80M20	0,8	0,2	0,4464	0,9570	0,0216
V60M40	0,6	0,4	0,3557	1,9004	0,0216
V50M50	0,5	0,5	0,2794	2,3822	0,0216
V20M80	0,2	0,8	0,1123	3,8100	0,0216

*Napomena: inicijator je razrijeđen izobutanolom 50 puta!

Tablica 4. Mase polimera i konverzija

	$m(\text{reakcijske smjese})/\text{g}$	$m(\text{dobijenog polimera})/\text{g}$	Konverzija X, %
V80/M20	2,2128	0,2974	13,44
V80/M20 VK	1,5147	0,3222	21,27
V60/M40	2,5042	0,6466	25,82
V60/M40 VK	1,8644	0,8021	43,02
V50/M50	2,7418	0,9217	33,62
V50/M50 VK	2,2058	1,0360	46,97
V20/M80	2,5343	1,7834	70,37
V20/M80 VK	2,6019	1,9014	73,08

3.3. Metode karakterizacije polimera

3.3.1 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Karakterizacija uzoraka infracrvenom spektroskopijom provedena je na uređaju Perkin Elmer, Spectrum One. Mjerenje je provedeno pomoću ATR modula (engl. *Attenuated total reflection*), u područje od 4000 do 650 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 4 cm^{-1} . Da bi se povećao odnos signala prema šumu uređaj snima svaki spektar četiri puta.

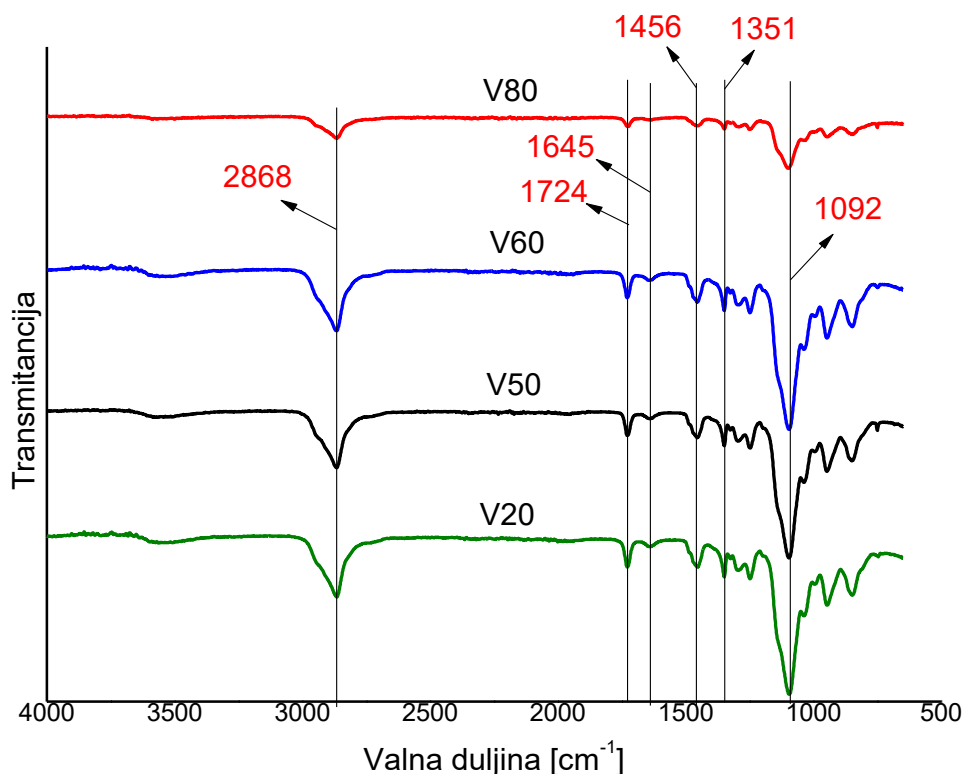
3.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Određivanje faznih prijelaza sintetiziranih uzoraka provedeno je u području temperatura od -80 do 100 °C u struji dušika. Mjerenja su provedena brzinom zagrijavanja/hlađenja od 10 °C min^{-1} . Provedena su dva ciklusa zagrijavanja/hlađenja kako bi se izbrisala toplinska povijest uzorka.

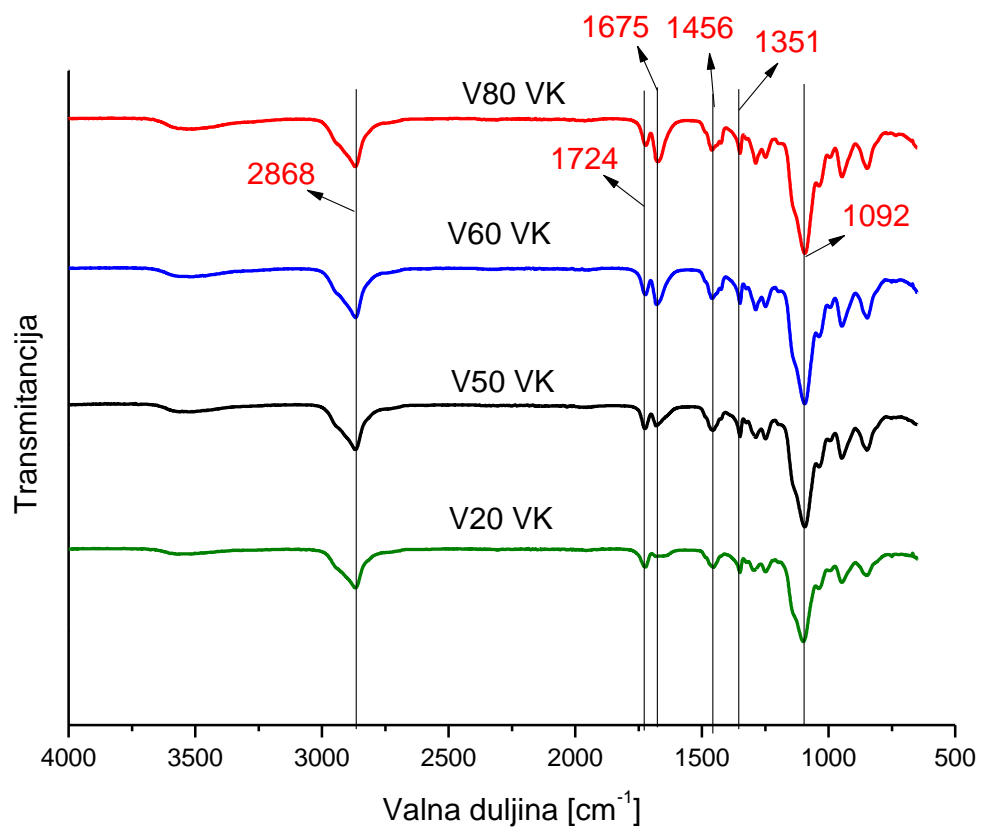
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Određivanje sastava kopolimera FTIR spektroskopijom

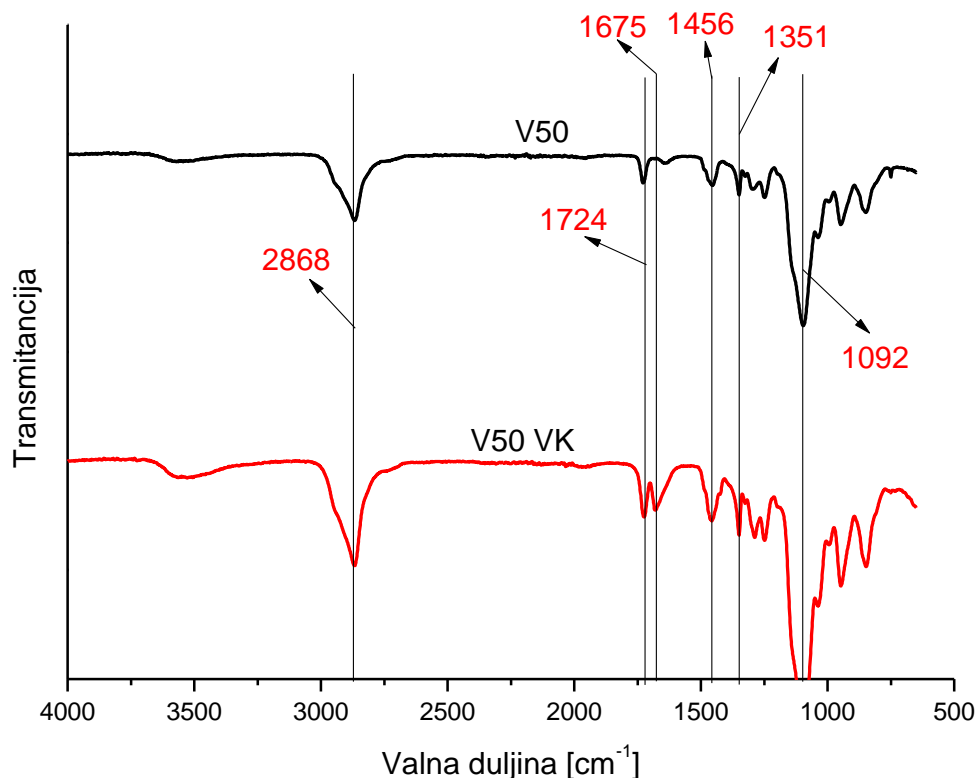
Određivanje sastava kopolimera vinil pirolidona i poli(etilenglikol)metileter-metakrilata nije bilo moguće provesti NMR spektroskopijom, koja se koristi kao standardna metoda za određivanje sastava kopolimera, obzirom na to da sintetizirani kopolimeri nisu bili topljivi u otapalima koja su na raspolaganju za snimanje NMR spektar. Kako bi se odredio relativan udio pojedinog mera u kopolimeru sintetizirani kopolimeri karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom. Rezultati infracrvene spektroskopije prikazani su na slici 10-12. Relativni udio poli(etilenglikol)metileter-metakrilata u sintetiziranom kopolimeru određen je na temelju omjera vrpce iz infracrvenog spektra karakterističnih za pojedine mere.



Slika 10. FTIR spektar kopolimera dobivenih polimerizacijom do niskih konverzija



Slika 11. FTIR spektar kopolimera dobivenih polimerizacijom do visokih konverzija



Slika 12. FTIR spektar kopolimera V50/M50 dobivenih polimerizacijom do niskih i visokih konverzija

Vidljive su apsorpcijske vrpce za M-PEG: C-H veza (s) na 2868 cm^{-1} , C=O veza (s) može se uočiti na otprilike 1724 cm^{-1} , dvije esterske C-O grupe kojima odgovaraju frekvencije od približno 1248 i 1291 cm^{-1} te C-O veza (s) na 1092 cm^{-1} . Apsorpcija na približno 1412 i 1456 cm^{-1} ukazuju na asimetrično svijene C-CH₃ i C-CH₂ veze (b). Apsorpcija karbonilne (C=O) grupe vezane za amidni prsten VP_a pokazuje svoj vrh pri 1675 cm^{-1} pri visokim konverzijama, dok se pri niskim konverzijama uočava formiranje vrpce pri 1645 cm^{-1} . Apsorpcijska vrpca C-N grupe javlja se pri 1351 cm^{-1} .

*(s) stretching vibracije

*(b) bending vibracije

Relativni udio poli(etilenglikol)metileter-metakrilata u sintetiziranom kopolimeru određen je na temelju omjera vrpce pri 1725 cm^{-1} i vrpce pri 1675 (1645) cm^{-1} . Rezultati određivanja omjera intenziteta vrpce $I_{1725/1675}$ za sintetizirane kopolimere dani su u tablici 5. Vrijednosti omjera

intenziteta vrpce veće od 1 ukazuju na veću količinu M-PEG u uzorku, dok vrijednosti manje od 1 ukazuju na veću količinu VP u uzorku.

Omjer intenziteta vrpce za kopolimere sintetizirane do niskih konverzija je u rasponu su od 3 do 3,9 što ukazuje na znatnu količinu M-PEG u uzorku. Neočekivano, najviši omjer intenziteta vrpce zabilježen je kod kopolimera s najmanje M-PEG u pojnoj smjesi (V80/M20). Može se pretpostaviti da ovako velikom udjelu M-PEG u odnosu na VP doprinosi zaostali monomer obzirom na to da je nakon sinteze bilo zahtjevno izdvojiti monomer od dobivenog kopolimera. Kod ostalih uzoraka (V60/M40 – V20/M80), povećanjem udjela M-PEG u pojnoj smjesi zabilježeno je i povećanje omjera intenziteta vrpce za sintetizirane kopolimere što ukazuje na povećanje udjela M-PEG u kopolimeru.

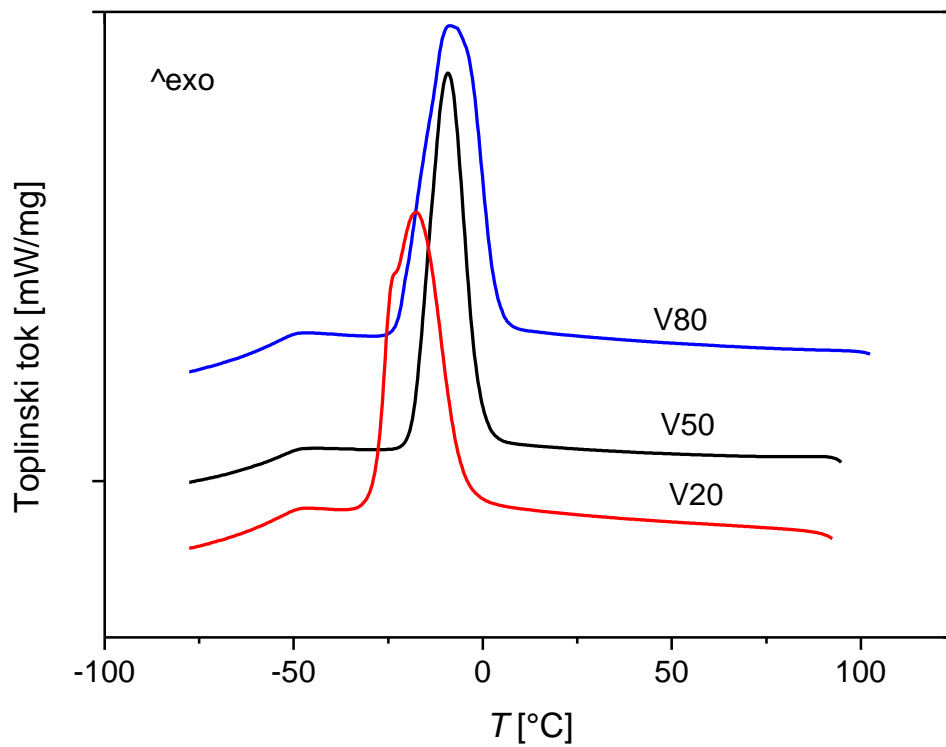
Omjer intenziteta vrpce za kopolimere sintetizirane do visokih konverzija je u rasponu su od 0,6 do 2,4 što se dobro slaže sa sastavom pojne smjese iz koje je sintetiziran kopolimer.

Tablica 5. Omjer intenziteta vrpce za sintetizirane kopolimere

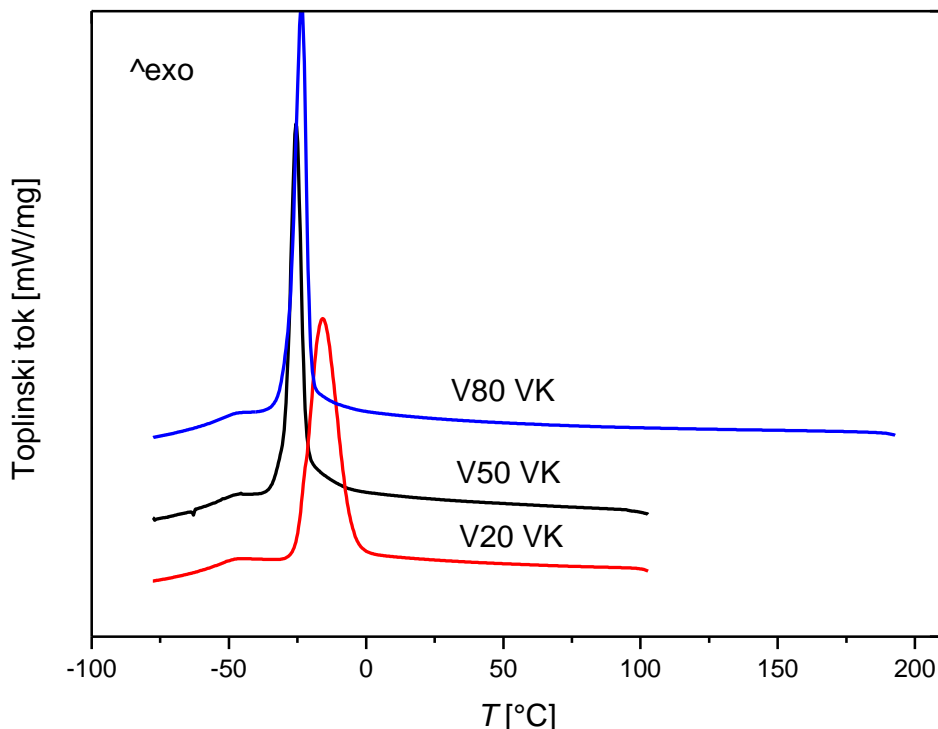
Uzorak	$I_{1725/1675}$
V80/M20	3,9
V60/M40	3,0
V50/M50	3,5
V20/M80	3,8
V80/M20 VK	0,6
V60/M40 VK	0,7
V50/M50 VK	1,1
V20/M80 VK	2,4

4.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom karakterizirani su sintetizirani kopolimeri vinil pirolidona i poli(etilenglikol)metileter-metakrilata kako bi se odredili toplinski fazni prijelazi u kopolimerima. Rezultati DSC analize prikazani su na slikama 13-16.



Slika 13. DSC krivulje pri hlađenju kopolimera sintetiziranih do niskih konverzija



Slika 14. DSC krivulje pri hlađenju kopolimera sintetiziranih do visokih konverzija

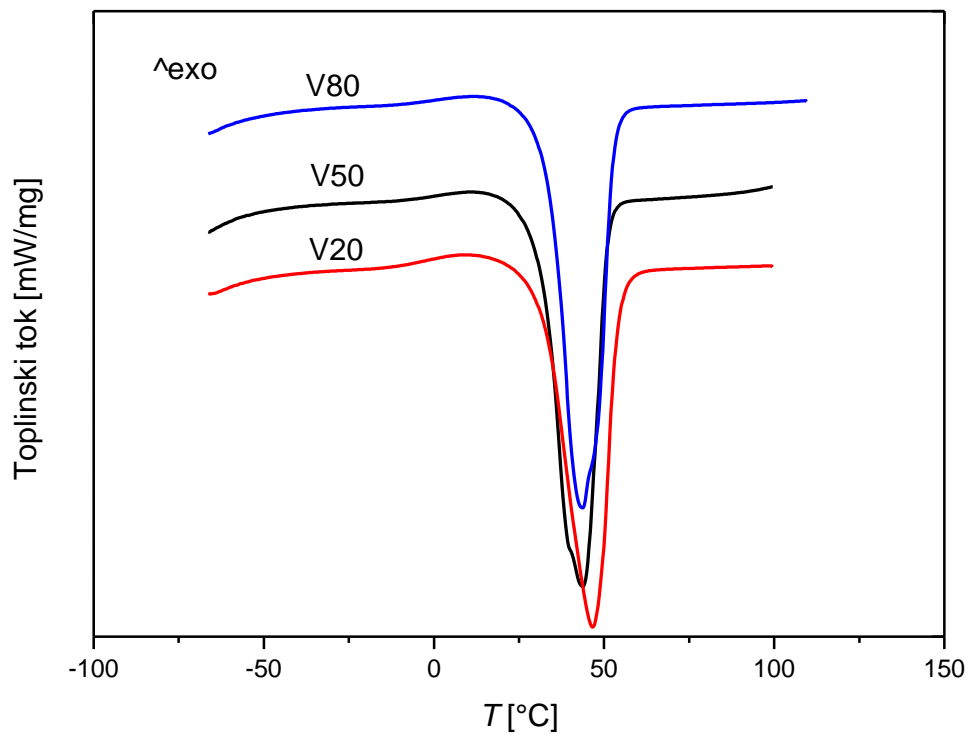
Na termogramu hlađenja zabilježeni su egzotermni prijelazi koji se mogu pripisati kristalizaciji (slika 13 i 14). Iz literature je poznato da je PVP amorfan polimer sa staklištem pri oko 170 °C^[17], dok poli[poli(etilenglikol)metileter-metakrilat] ($M_n = 1100$) kristalizira pri oko 1,4 °C^[18]. Na temelju toga uočene fazne prijelaze možemo pripisati kristalizaciji bočnih lanaca poli[poli(etilenglikol)metileter-metakrilat]. U tablici 6 dane su vrijednosti temperature kristalizacije te entalpije kristalizacije za sintetizirane kopolimere. Kod kopolimera polimeriziranih do nižih konverzija vidljivo je da se temperatura kristalizacije neznatno mijenja kod udjela M-PEG-a do 50 mol. % u pojnoj smjesi. Kod kopolimera sintetiziranih s većim udjelom M-PEG-a u pojnoj smjesi (80 mol. %) temperature kristalizacije pomiče se prema -17 °C. Entalpija kristalizacije smanjuje se s povećanjem udjela M-PEG u pojnoj smjesi što je suprotno očekivanju obzirom na to da se udio M-PEG-a povećava u kopolimeru. Prema tome, smanjenje entalpije kristalizacije može ukazivati na smanjenu kristalnost uzoraka s više M-PEG-a.

Kod kopolimera polimeriziranih do visokih konverzija vidljivo je da se temperatura kristalizacije kopolimera V20 (80 mol. % M-PEG) nije znatno promijenila u odnosu na temperature kristalizacije kod uzorka polimeriziranog do nižih konverzija. Nadalje, kod ovog uzorka zabilježena je i znatno veća entalpija kristalizacije u odnosu na ostala dva kopolimera (V80, V50), što je i očekivano obzirom na to da navedeni uzorak sadrži i najveći udio M-PEG-a. Znatna promjena temperature kristalizacije s povećanjem konverzije zabilježena je kod kopolimera s manjim udjelom M-PEG-a (V80 i V50).

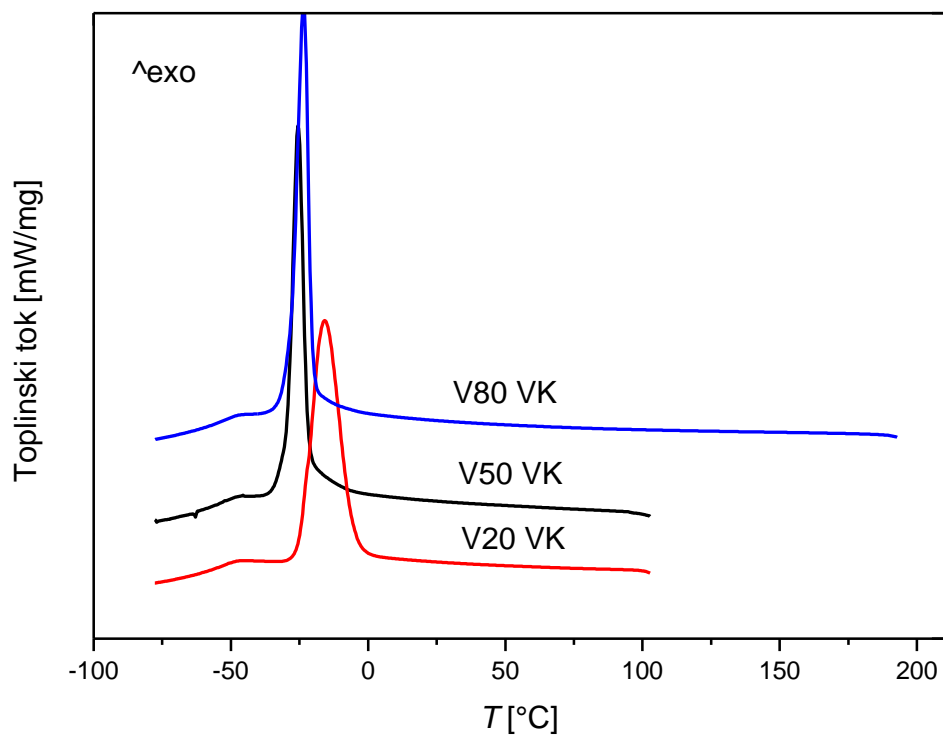
Entalpije kristalizacije uzoraka polimeriziranih do nižih konverzija veće su u odnosu na entalpije kristalizacije uzoraka polimeriziranih do viših konverzija što ukazuje na smanjenu kristalnost povećanjem konverzije. Iznimka je kopolimer s najvećim udjelom M-PEG-a kod kojeg je entalpija kristalizacije nešto veća kod viših konverzija.

Iz literature je poznato da je temperatura tališta poli[poli(etilenglikol)metileter-metakrilat] ($M_n = 1100 \text{ g mol}^{-1}$) nalazi oko $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Kod sintetiziranih kopolimera u ovom radu temperatura tališta nalazi se kod nešto više temperature ($40 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$). Temperatura tališta kopolimera polimeriziranih do nižih konverzija (V80 i V20) za oko $3 \text{ }^\circ\text{C}$ stupnja je viša u odnosu na temperaturu tališta kopolimera polimeriziranih do viših konverzija. Pomak temperature tališta prema višim vrijednostima ukazuje na veću uređenost, a time i toplinsku stabilnost, nastalih kristala polimera. Znatna promjena temperature tališta nije uočena kod uzorka s najvećim udjelom M-PEG-a.

Usporedbom entalpija taljenja uzoraka polimeriziranih do nižih konverzija s uzorcima polimeriziranim do viših konverzija zabilježen je jednak trend kao i kod entalpije kristalizacije.



Slika 15. DSC krivulje pri grijanju kopolimera sintetiziranih do niskih konverzija



Slika 16. DSC krivulje pri grijanju kopolimera sintetiziranih do visokih konverzija

Tablica 6. Karakteristične veličine DSC analize

Uzorak	$T_t / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	H_t / Jg^{-1}	H_k / Jg^{-1}
V80/M20	43,6	-8,9	172,2	-148,0
V80/M20 VK	40,4	-23,5	138,0	-119,8
V50/M50	43,6	-9,2	164,7	-144,6
V50/M50 VK	39,4	-25,4	124,2	-103,2
V20/M80	46,7	-17,7	162,2	-133,0
V20/M80 VK	46,5	-15,8	167,2	-141,9

ZAKLJUČCI

Infracrvenom spektroskopijom utvrđena je prisutnost obiju mera u sastavu svih sintetiziranih kopolimera. Relativni sastav kopolimera praćen je pomoću omjera intenzita vrpci karbonilne skupine M-PEG (1725 cm^{-1}) i karbonilne skupine VP (1675 cm^{-1}). Omjer intenziteta vrpci kod kopolimera sintetiziranih do niskih konverzija znatno je veći od 1 što ukazuje na neuspješnost uklanjanja monomera iz uzorka. Na temelju omjera intenziteta vrpci vidljivo je da je sastav kopolimera V50/M50 oko 50 mol. % M-PEG kao što je to i očekivano kod kopolimera polimeriziranih do visokih konverzija.

Literatura

- [1] Moad, G., Solomon, D.H., The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [2] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [3] Pastztor, A. J., Thermal Properties, u: Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, JohnWiley&Sons, 1989.
- [4] Ocelić, V., Rek, V., Jurkaš Marković, K., Utjecaj stiren-butadien-stiren blok kopolimera na reološka svojstva bitumena, HDKI, Trogir, 2009.
- [5] Czuba, L., Application of Plastics in Medical Devices and Equipment, pdl, Elsevier, USA, 2013, 9-19.
- [6] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [7] Mayo F. R., Lewis F. M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1954 (1944).
- [8] Škorić I., Molekulska spektroskopija (nastavni tekst), Zagreb
- [9] Pavia D. L., Lampman G. M, Kriz G. S., Vyvyan J. A., Introduction to Spectroscopy (5. izd.), Cengage Learning, 2015.
- [10] Mutavdžić Pavlović D., Procesna i instrumentalna analiza, (nastavni tekst), Zagreb
- [11] https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/46-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf (pristup 10.8.2020.)
- [12] Govorčin Bajsić, E., predavanje iz kolegija Karakterizacija materijala, FKIT, Zagreb, 2012.
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Vinyl-2-pyrrolidone#section=Uses> (pristup 26.7.2020)
- [14] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5872099/> (pristup 10.9.2020)
- [15] <https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-nouryon-trigonox-21s> (pristup 12.8.2020.)
- [16] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=47698> (pristup 12.8.2020.)
- [17] Turner D. T., The glass transition temperature of poly(N-vinyl pyrrolidone) by differential scanning calorimetry, Polymer, 26, 757-762 (1985)

[18] Tang B., Yang Z., Zhang S., Poly(polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1377 – 1381 (2012)

Životopis

Nikola Šebalj ██████████ Osnovnu školu završio je u Vinkovcima gdje upisuje i srednju školu, opću gimnaziju Matije Antuna Reljkovića. Maturirao je 2016. godine nakon čega upisuje Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, smijer: Kemijsko inženjerstvo te se nakon završene prve godine prebacuje u Zagreb na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smijer: Kemijsko inženjerstvo te na istome ostaje do danas.