

# Sinteza kopolimera dodecil metakrilata i 2-N-morfolinoetil metakrilata i izračun kopolimerizacijskih reaktivnosti

---

Azinović, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:140455>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-29**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

**KRISTINA AZINović**

**Sinteza kopolimera dodecil metakrilata i 2-N-morfolinoetil  
metakrilata i izračun kopolimerizacijskih reaktivnosti**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:**

**prof. dr. sc. Ante Jukić**

**Članovi ispitne komisije:**

**Prof. dr. sc. Ante Jukić**

**Prof. dr. sc. Mirela Leskovic**

**Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković**

**Zagreb, rujan 2016.**

***Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,  
Zavod zatehnologiju nafte i petrokemiju,  
akademske godine 2015./2016.***

*Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Ante Jukiću, na stručnom vodstvu i pruženoj potpori tijekom provedbe istraživanja i izrade rada. Hvala Vam na uloženom trudu i volji koja me potiče na daljni rad. Najljepše hvala na znanju kojeg ste prenijeli na mene.*

*Zahvaljujem se dr.sc. Fabiu Faraguni, koji je pratio ovaj rad od samog početka, uvijek bio spreman pomoći i udijeliti savjet. Hvala mu na vjeri u mene i poticajnim govorima, utrošenom vremenu i strpljenju bez granica.*

*Hvala mojim kolegama i prijateljima koji su uvijek bili tu kad bih zapela. Hvala Vam na beskajnoj podršci, razumijevanju i što ste mi vrijeme provedeno na fakultetu uljepšali svojim prisustvom.*

*Naposljetku, najveća zahvala mojim roditeljima i voljenoj osobi kojima posvećujem ovaj rad. Hvala što ste uvijek bili tu za mene, bez obzira da li se radilo o teškim ili sretnim trenucima. Bez Vaše potpore sve što sam postigla ne bi bilo moguće.*

## SAŽETAK

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore molekule polimera, makromolekule. O vrsti ponavljanih jedinica ovisi da li će nastati homopolimeri ili kopolimeri. Homopolimeri nastaju reakcijom istovrsnih monomera, dok kopolimeri nastaju reakcijom dvaju ili više različitih monomera. Reakcijom kopolimerizacije naziva se istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.

Cilj ovog rada je sinteza kopolimera dodecil-metakrilata i 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata te izračun omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti. Radikalnom kopolimerizacijom u otopini sintetiziran je kopolimer poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat) (DDMA/2NMEM) različitih molnih udjela komonomera (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80), do niskih konverzija. Kao inicijator korišten je *tert*-butilperoksi-2-etilheksanoat. Priređenim kopolimerima određen je sastav, a također su izračunati brzina reakcije kopolimerizacije i omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera. Sastav kopolimera određen je  $^1\text{H}$ -nuklearnom magnetskom rezonancijom ( $^1\text{H}$ -NMR) iz površine karakterističnih signala. Nađeno je da sastav kopolimera vrlo malo odstupa od sastava početne smjese monomera. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti izračunati su linearnom metodom prema Kelen-Tüdősu i nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru. Vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera su razmjerno bliske i približno jednake jedinici pa je kopolimerizacija bliska idealnoj, s tim da je nešto veća reaktivnost 2-*N*-morfolinoetil-metakrilat monomera.

***Ključne riječi:*** kopolimerizacija, kopolimeri, omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti,

*dodecil-metakrilat, 2-*N*-morfolinoetil-metakrilat*

## ABSTRACT

Polymerization is a chemical reaction where monomers, reacting to each other with covalent bonds via functional groups, are forming the polymer molecules, macromolecules. Whether will arise homopolymer or copolymer depends on the type of repeated units. The homopolymers are formed by reaction of the same monomers, while the copolymers are formed by reaction of two or more different monomers. A copolymerization reaction is called the simultaneous polymerization of two or more different monomers in the same reaction compound.

The aim of this work is the synthesis of dodecyl methacrylate and 2-*N*-morpholinoethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios. Copolymer of poly(dodecyl-*co*-2-*N*-morpholino-methacrylate) (DDMA/2NMEM), with different mole fractions of monomers (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80;) was synthesized, to low conversions. *Tert*-butylperoxy 2-ethylhexanoate was used as initiator. Prepared copolymers were characterised in order to determine copolymer composition, initial polymerization rate and copolymerization reactivity ratios. Copolymer compositions were determined by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ -NMR) from integrals of characteristic signals. It has been found that the composition of the copolymer deviates very little from the initial composition of the monomer compound. The reactivity ratios of copolymerization were determined by linear Kelen-Tüdös method and non-linear Tidwell-Mortimer method. The values of the copolymerization reactivity ratios of monomers are relatively close and approximately equal to one so copolymerization is close to ideal copolymerization, with a slightly higher reactivity of 2-*N*-morpholinoethyl methacrylate monomer.

**Key words:** *copolymerization, copolymers, the reactivity ratios of copolymerization,*

*dodecyl-methacrylate, 2-N-morpholinoethyl-methacrylate*

# Sadržaj

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD .....                                                                                                | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....                                                                                       | 2  |
| 2.1. Reakcije polimerizacije .....                                                                           | 2  |
| 2.1.1. Stupnjevite reakcije .....                                                                            | 3  |
| 2.1.2. Lančane reakcije .....                                                                                | 3  |
| 2.2. Radikalne polimerizacije .....                                                                          | 5  |
| 2.2.1. Inicijacija i inicijatori .....                                                                       | 5  |
| 2.2.2. Propagacija .....                                                                                     | 6  |
| 2.2.3. Terminacija .....                                                                                     | 6  |
| 2.3. Radikalne kopolimerizacije .....                                                                        | 7  |
| 2.3.1. Jednadžba kopolimerizacije .....                                                                      | 8  |
| 2.3.2. Vrste reakcija kopolimerizacije .....                                                                 | 12 |
| 2.3.3. Sastav kopolimera .....                                                                               | 13 |
| 2.3.4. Metode određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti .....                                      | 14 |
| 2.3.4.1. Kelen-Tüdősova metoda .....                                                                         | 14 |
| 2.3.4.2. Tidwell – Mortimerova metoda .....                                                                  | 16 |
| 2.4. Metode karakterizacije sastava kopolimera magnetnom rezonancijom jezgre: $^1\text{H}$ -NMR metoda ..... | 16 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....                                                                                 | 18 |
| 3.1. Materijali .....                                                                                        | 18 |
| 3.1.1. Dodecil-metakrilat .....                                                                              | 19 |
| 3.1.2. 2- <i>N</i> -morfolinoetil-metakrilat .....                                                           | 19 |
| 3.2. Proces kopolimerizacije .....                                                                           | 20 |
| 3.3. Određivanje sastava kopolimer NMR spektroskopijom .....                                                 | 22 |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4. REZULTATI I RASPRAVA .....                                                                 | 23 |
| 4.1. Određivanje sastava kopolimera pomoću $^1\text{H}$ nuklearne magnetske rezonancije ..... | 23 |
| 4.2. Izračunavanje ukupne početne brzine reakcije kopolimerizacije.....                       | 29 |
| 4.3. Određivanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera .....                       | 31 |
| 4.3.1. Kelen-Tüdősova metoda.....                                                             | 32 |
| 4.3.2. Tidwell-Mortimerova metoda.....                                                        | 33 |
| 5. ZAKLJUČCI.....                                                                             | 35 |
| LITERATURA .....                                                                              | 36 |
| ŽIVOTOPIS .....                                                                               | 37 |

# 1. UVOD

Slobodnom radikalskom polimerizacijom dobivaju se polimeri široke primjene. S industrijskog gledišta, velika prednost radikalnih polimerizacija je odvijanje procesa pod razmjerno nezahtjevnim uvjetima.<sup>[1]</sup> Reakcijom kopolimerizacije naziva se istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi. Nastali kopolimer sadrži ponavljane jedinice prisutnih monomera, a njegova svojstva ovise o njihovom udjelu i strukturnoj građi zbog čega se kopolimeri značajno razlikuju od homopolimera. Zbog neograničenog broja kombinacija monomera, reakcijom kopolimerizacije mogu se dobiti polimeri vrhunskih uporabnih svojstava<sup>[2]</sup>

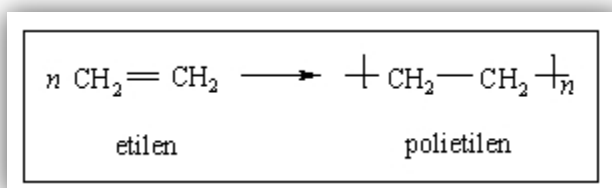
Kopolimeri se koriste kao, boje i lakovi, zaštitni premazi, aditivi<sup>[3]</sup>, umjetni kaučuci, građevinski materijali<sup>[4]</sup>, u kozmetičkim preparatima (npr. sredstva za povećanje viskoznosti, sredstva za zamućenje i stvaranje filmova<sup>[5]</sup>), medicini (kontaktne leće, kirurški implatati)<sup>[6]</sup>, zatim u tekstilnoj industriji te brojnim drugim područjima.

U ovom radu korišteni su monomeri dodecil-metakrilat i 2-N-morfolinoetil-metakrilat. Sintetiziran je kopolimer poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat) (DDMA/2NMEM) različitih molnih udjela monomera (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80), procesom radikalske kopolimerizacije do niskih konverzija. Izračunata je brzina reakcije polimerizacije, određen je sastav kopolimera te su izračunati omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti. Omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti neophodni su pri zadavanju reakcijsko-procesnih uvjeta za kopolimer željenog sastava, strukture i primjenskih svojstava kao i pri optimiranju procesa proizvodnje i svojstava kopolimera.

## 2. TEORIJSKI DIO

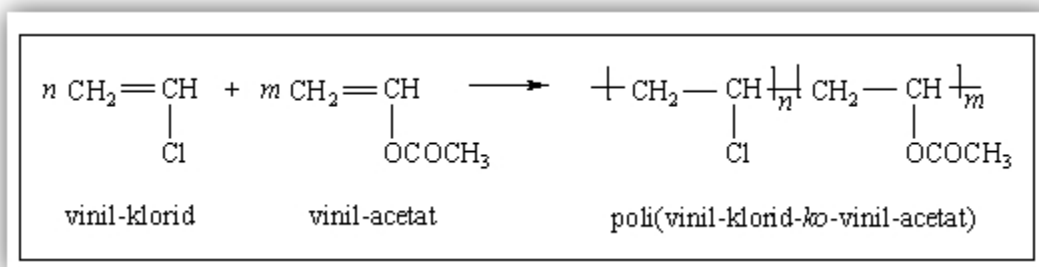
### 2.1. Reakcije polimerizacije

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri (niskomolekularni spojevi), međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina, tvore molekule polimera (makromolekule). Ukoliko su monomeri bifunkcionalne molekule (najčešći oblik) nastaju linearne ili djelomice granate makromolekule, a ukoliko su monomeri tro- ili višefunkcionalni nastaju molekulno umrežene, trodimenzijske polimerne strukture. O vrsti ponavljanih jedinica ovisi da li će nastati homopolimeri ili kopolimeri. Homopolimeri nastaju reakcijom istovrsnih monomera (slika 1.):



Slika 1. Primjer reakcije nastajanja homopolimera

dok kopolimeri nastaju reakcijom dvaju ili više različitih monomera (slika 2.):

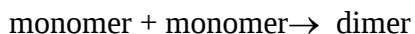


Slika 2. Primjer reakcije nastajanja kopolimera

Reakcije polimerizacije mogu se odvijati samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a razvrstavaju se (prema mehanizmu i kinetici reakcije) na stupnjevite i lančane polimerizacije.

### 2.1.1. Stupnjevite reakcije

Stupnjevite reakcije polimerizacije sadrže velik broj međustupnjeva te dolazi do postupnog povećanja stupnja polimerizacije prilikom dugog vremena trajanja cjelokupnog procesa. Svaki stupanj polimerizacije je elementarna reakcija između funkcionalnih skupina, od monomera do polimera velikih molekulskih masa. U početnom stadiju se smanjuje koncentracija monomera međusobnim spajanjem prilikom čega nastaje molekula dimera. Ako se poveća koncentracija dimera, povećava se i brzina reakcije monomera s dimerima uz nastajanje molekula trimera. Nizom reakcija smjese monomera, dimera i trimera mogu nastati molekule tetramera itd.:



Za dobivanje polimera molekularnih masa oko 20 000 – 30 000  $\text{gmol}^{-1}$  u svrhu praktične primjene potrebno je relativno dugo vrijeme i visoka temperatura zbog postupnog tijeka ukupne reakcije polimerizacije kao i reverzibilnosti pojedinih stupnjeva.

### 2.1.2. Lančane reakcije

Lančane reakcije polimerizacije odvijaju se mehanizmom od najmanje tri stupnja elementarnih reakcija:

1. Inicijacija - početak reakcije
2. Propagacija - rast lanca
3. Terminacija - prekid rasta lančane reakcije

Lančana reakcija polimerizacije započinje kada aktivni dijelovi inicijatora počnu reagirati s molekulama monomera. Nakon toga slijedi veoma brza reakcija propagacije te velik broj

molekula monomera sukcesivno reagira s aktivnim česticama. Porast koncentracije aktivnih polimernih molekula dovodi do njihove međusobne reakcije dok nakon toga dolazi do prekida rasta lanca tj. terminacije. U lančane reakcije polimerizacije, osim radikalskih, spadaju i anionske, kationske i koordinativne reakcije polimerizacije. Takvim tipom polimerizacije nastaju polimeri vrlo velikih molekulskih masa. U svim procesima polimerizacije se zbog prirode reakcije moraju upotrebljavati isključivo čisti monomeri i drugi pomoćni materijali, u suprotnom, neće doći do nastanka polimera ili polimer neće imat dovoljno veliku molekulsku masu.

Tablica 1. Osnovne značajke i razlike lančanih i stupnjevitih reakcija polimerizacije<sup>[7]</sup>

|                                                 | LANČANE                                                                                                                                                                                                      | STUPNJEVITE                                                        |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>Reakcija rasta</b>                           | $P_n^* + M \rightarrow P_{n+1}^*$                                                                                                                                                                            | $P_n + P_m \rightarrow P_{n+m} + X$                                |
| <b>Odvijanje reakcije polimerizacije preko:</b> | Aktivnih centara: <ul style="list-style-type: none"> <li>• slobodni radikali</li> <li>• ioni</li> <li>• koordinativni kompleksi</li> </ul>                                                                   | Funkcionalnih skupina svih molekula monomera                       |
| <b>Naziv reakcije polimerizacije</b>            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Slobodno-radikalska</li> <li>• Koordinacijska</li> <li>• Žvuća</li> </ul>                                                                                           | Polikondenzacija                                                   |
| <b>Reakcije osim rasta</b>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inicijacija</li> <li>• Terminacija</li> <li>• Reakcije prijenosa</li> </ul>                                                                                         | Nema                                                               |
| <b>Energija aktivacije</b>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>E_{inicijacija} \gg E_{propagacija}</math></li> <li>• <math>E_i = 120-170 \text{ kJ/mol}</math></li> <li>• <math>E_p = 15-30 \text{ kJ/mol}</math></li> </ul> | Jednaka za sve stupnjeve $\rightarrow E_a = 50-100 \text{ kJ/mol}$ |
| <b>Koncentracija monomera</b>                   | Jednoliko se smanjuje tijekom polimerizacije                                                                                                                                                                 | Naglo se smanjuje na početku reakcije                              |
| <b>Molna masa polimera</b>                      | Ne mijenja se značajno                                                                                                                                                                                       | Raste stalno tijekom reakcije                                      |
| <b>Toplina reakcije</b>                         | 70-85 kJ/mol                                                                                                                                                                                                 | 35-45 kJ/mol                                                       |
| <b>Monomeri</b>                                 | Vinilni spojevi, ciklički spojevi, dieni, aldehidi, ketoni                                                                                                                                                   | Alkoholi, kiseline, amini, esteri, aldehidi, fenoli...             |

## 2.2. Radikalne polimerizacije

Oko 60% ukupne količine sintetskih polimera tj. oko 75% plastomernih materijala danas se proizvodi radikalnom polimerizacijom. Vinilni, dienski i akrilatni monomeri polimeriziraju i daju odgovarajuće homopolimere te velik broj kopolimera. Polimerizacijom se dobivaju: polietilen niske gustoće, poli(vinil-klorid), polistiren, poli(metil-metakrilat), poli(vinil-acetat) i poli(tetrafluoretilen) kao i velik broj kopolimera: sintetski stiren/butadien kaučuk, akrilonitril/butadien/stiren terpolimer, poliakrilatne emulzije itd. U odnosu na druge reakcije polimerizacije, radikalne polimerizacije imaju određene prednosti kao što su:

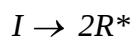
- Kinetika procesa je dobro definirana - temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija
- Proces polimerizacije lako se provodi i u vodenom mediju – slobodni radikali ni u kojem obliku ne reagiraju s molekulama vode

Radikalne polimerizacije provode se u tri stupnja: inicijacija ili početak reakcije, propagacija ili rast lanca i terminacija ili kraj reakcije.

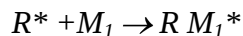
### 2.2.1. Inicijacija i inicijatori

Inicijacija ili početak reakcije je prvi stupanj radikalne reakcije polimerizacije. Reakcija se odvija između monomera i „primarnog radikala“, ali uključuje i reakciju nastajanja početnog (primarnog) radikala. Primarni radikali nastaju homolitičkom razgradnjom tj. razlaganjem inicijatora, obično peroksida ili azospojeva. Slobodni radikali su molekule ili atomi s jednim nesparenim elektronom i zbog toga su vrlo reaktivni. Inicijacija se sastoji od dva stupnja:

1. Homolitičko razlaganje inicijatora ( $I$ ) zagrijavanjem čime nastaju dva tzv. primarna radikala ( $R^*$ ):



2. Adicija primarnog radikala na monomer ( $M$ ) uz nastajanje novog radikala ( $RM_1^*$ ):

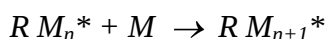


Inicijatori su kemijski spojevi relativno male energije disocijacije karakterističnih kemijskih veza (120-170 kJ/mol) koji se pod uvjetima polimerizacije toplinski razlažu uz stvaranje slobodnih radikala. Osim topline, inicijatori se mogu razgraditi energijom zračenja, kemijskim reakcijama i sl. Homolitska razgradnja moguća je kod malih brojeva kemijskih spojeva koji sadrže —O—O—, —S—S—, =N—O— ili —N=N— funkcionalne skupine. Važniji inicijatori slobodno-radikalnih reakcija mogu se razvrstati u tri skupine:

- Peroksidi – organski ili anorganski, npr. dibenzoil-peroksid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—O—O—COC}_6\text{H}_5$ )
- Hidroperoksidi – npr. *tert*-butil-hidroperoksid ( $(\text{CH}_3)_3\text{C—O—O—H}$ )
- Peresteri – npr. *tert*-butil-perbenzoat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—O—O—OC}(\text{CH}_3)_3$ )
- Alifatski azospojevi – npr. 2,2'-azobisisobutironitril ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ )

### 2.2.2. Propagacija

Propagacija je drugi stupanj radikalne reakcije polimerizacije. Sastoji se od uzastopne adicije velikog broja molekula monomera, u kojoj su međuproizvodi uvijek makromolekularni radikali ( $RM^*$ ):

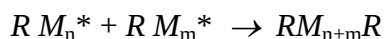


Reakcija propagacije je veoma brza zato što ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina kao kod stupnjevutih polimerizacija nego samo pomak elektrona. Vrijeme potrebno za nastanak makromolekule veličine i do  $10^4$  ponavljanih monomernih jedinica je samo nekoliko sekundi.<sup>[8]</sup>

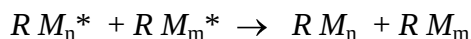
### 2.2.3. Terminacija

Terminacija je treći i posljedni stupanj radikalne reakcije polimerizacije. Povećanjem koncentracije makroradikala dolazi do bimolekularnih reakcija nastalih radikala i tako dolazi do zaustavljanja rasta lančanih makromolekula. Mogu se zaustaviti na dva načina:

- a) Kombinacijom – jednostavna reakcija spajanja dvaju makroradikala:



- b) Disproporcioniranjem – vodikov reaktivni atom u  $\beta$ -položaju prema radikalnom centru reagira sa slobodnim radikalom druge molekule prilikom čega nastaje dvostruka veza i zasićena druga molekula:



Završetak reakcije kombinacijom ili disproporcioniranjem ovisi o vrsti makromolekula i uvjetima samog procesa. Većinom stupanj terminacije završava reakcijom kombinacije, no udio reakcije disproporcioniranja raste s porastom steričkih smetnji približavanja makroradikalai povećanjem broja  $\beta$ -vodikovih atoma. Makroradikali stirena i metil-akrilata reakciju terminacije završavaju isključivo kombinacijom, dok metil-metakrilat većinom disproporcioniranjem. Udio reakcije disproporcioniranja raste s porastom temperature pa pri polimerizaciji metil-metakrilata udio te reakcije poraste s 67v% pri 25 °C na 80v% pri 80 °C. Stupanj polimerizacije dobivenog polimera u reakciji terminacije kombinacijom dvostruko je veći od stupnja polimerizacije polimera dobivenog reakcijom terminacije disproporcioniranjem.

### 2.3. Radikalne kopolimerizacije

Reakcijom kopolimerizacije naziva se istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi. Nastali kopolimer sadrži ponavljane jedinice prisutnih monomera, a njegova svojstva ovise o njihovom udjelu i strukturnoj građi zbog čega se kopolimeri značajno razlikuju od homopolimera. Monomerne smjese imaju veću sklonost prema reakciji kopolimerizacije zbog razlika u kemijskoj strukturi monomera pa samo u iznimnim slučajevima teže nastajanju homopolimera. Najjednostavniji kopolimeri nastaju kopolimerizacijom dvaju monomera, a prema rasporedu njihovih ponavljanih jedinica mogu biti (slika 3.)<sup>[9]</sup>:

- a) Statistički kopolimeri – nasumični raspored monomernih jedinica uzduž lanca
- b) Izmjenični (alternirajući) kopolimeri – pravilna izmjena monomernih jedinica
- c) Bločni kopolimeri – sadrže vrlo duge sekvencije pojedinih ponavljanih jedinica (blokovi)

- d) Cijepljeni (graft) kopolimeri – sadrže osnovni lanac koji se sastoji od ponavljanih jedinica jednog monomera na koji su naciijepljeni bočni lanci od ponavljanih jedinica drugog monomera



Slika 3. Vrste kopolimera prema rasporedu ponavljanih jedinica<sup>[9]</sup>

Reakcija kopolimerizacije je najdjelotvornija, ali ne uvijek i najjednostavnija metoda s kojom se mogu postići poboljšanja određenih svojstava nekog polimernog materijala. Zbog neoganičenog broja kombinacija monomera, reakcijom kopolimerizacije mogu se dobiti polimeri vrhunskih uporabnih svojstava (unutarnja svojstva tvari, proizvodna svojstva i svojstva gotovog proizvoda)<sup>[10]</sup>.

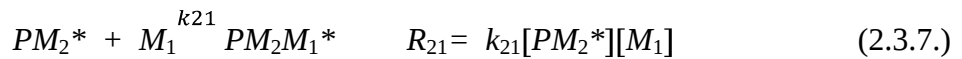
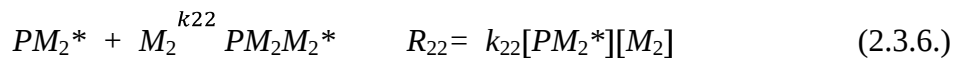
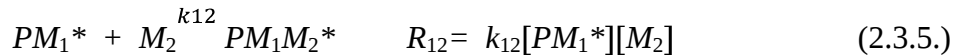
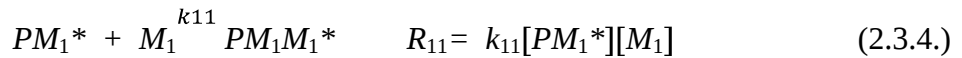
### 2.3.1. Jednadžba kopolimerizacije

Reakcije kopolimerizacije su veoma slične reakcijama homopolimerizacije i većinom se odvijaju mehanizmom lančanih reakcija, no mehanizam i brzine reakcija istovremene polimerizacije dvaju ili više monomera je najčešće potpuno različit od mehanizma i brzine reakcija

polimerizacije pojedinačnog monomera. Kod reakcija polimerizacije, brzina inicijacije je kontrolirana brzinom razgradnje inicijatora i neovisna je o sastavu smjese monomera:



Kako dva monomera ( $M_1$  i  $M_2$ ) daju 2 slobodna radikala, tako postoje četiri reakcije propagacije i odgovarajuće brzine za te reakcije:



U navedenim izrazima  $[PM^*]$  je koncentracija radikala neovisno o stupnju polimerizacije,  $[M]$  označava koncentraciju monomera, dok su  $k$  odgovarajuće konstante brzina reakcija. Omjer konstanta brzina reakcije homopolimerizacije ( $k_{11}$  i  $k_{22}$ ) i kopolimerizacije ( $k_{12}$  i  $k_{21}$ ) je karakteristična veličina kopolimerizacije i označava se kao *omjer kopolimerizacijske reaktivnosti* ( $r$ ):

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (2.3.8.)$$

i

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (2.3.9.)$$

Omjer kopolimerizacijske aktivnosti ( $r$ ) pokazuje reaktivnost polimernog radikala prema monomeru iste vrste te prema drugom monomeru. Zbog razlika u reaktivnosti monomera, sastav kopolimera se razlikuje od početnog sastava smjese monomera. Monomer koji je reaktivniji ( $r_1 > 1$ ) brže se ugrađuje u polimer, a manje reaktivan monomer zaostaje u monomernoj smjesi. Radi

te konstantne promjene sastava smjese monomera tijekom reakcije kopolimerizacije, pri većim konverzijama ( $> 10\%$ ) može nastati kopolimer veoma heterogenog sastava. To značajno pogoršava konačna svojstva nastalog kopolimera, posebno mehanička i optička.

Brzina reakcije kopolimerizacije iskazana kao brzina smanjenja koncentracije monomera  $M_1$  i  $M_2$  iskazana je sljedećim izrazima:

$$-d[M_1] / dt = k_{11}[PM_1^*][M_1] + k_{21}[PM_2^*][M_1] \quad (2.3.10.)$$

$$-d[M_2] / dt = k_{22}[PM_2^*][M_2] + k_{12}[PM_1^*][M_2] \quad (2.3.11.)$$

Njihov omjer određuje sastav kopolimera jer su monomeri koji su „nestali“ iz monomerne smjese „ugrađeni“ u kopolimer:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[PM_1^*][M_1] + k_{21}[PM_2^*][M_1]}{k_{22}[PM_2^*][M_2] + k_{12}[PM_1^*][M_2]} \quad (2.3.12.)$$

U reakciji kopolimerizacije, prema Bodensteinovom pravilu, koncentracija radikala nakon početka reakcije vrlo brzo postiže stalnu, ravnotežnu vrijednost koja se ne mijenja tijekom reakcije:

$$d[RM_1^*] / dt = d[RM_2^*] / dt \quad (2.3.13.)$$

te je zato brzina pretvorbe jednog radikala u drugi uravnotežena:

$$k_{12}[PM_1^*][M_2] = k_{21}[PM_2^*][M_1] \quad (2.3.14.)$$

Slijedi odgovarajući izraz za koncentraciju radikala:

$$[RM_1^*] = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} [RM_2^*] \quad (2.3.15.)$$

Ako zamjenimo izraz za  $[RM_1^*]$ , jednadžba (2.3.12.) poprima izraz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM_2^*][M_1]^2}{[M_2]} + k_{21}[RM_2^*][M_1]}{k_{22}[RM_2^*][M_2] + \frac{k_{12}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM_2^*][M_1][M_2]}{[M_2]}} \quad (2.3.16.)$$

Dijeljenjem brojnika i nazivnika desne strane izraza s  $k_{21}[RM_2^*][M_1]$ , eliminira se koncentracija radikala koja je ionako teško mjerljiva:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}/k_{12}[M_1]/[M_2]+1}{k_{22}/k_{21}[M_2]/[M_1]+1} \quad (2.3.17.)$$

Uvrštavanjem omjera kopolimerizacijske reaktivnosti ( $r_1$  i  $r_2$ ) dobiva se izraz koji se naziva *jednadžba kopolimerizacije*<sup>[11]</sup>:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (2.3.18.)$$

Jednadžbu kopolimerizacije postavile su 1944. godine tri skupine autora (F. R. Mayo i F. M.

Lewis; F. T. Wall, Jr; T. Alfrey i G. Goldfinger<sup>[12]</sup>), a određuje ovisnost sastava kopolimera ( $d[M_1] / d[M_2]$ ) o sastavu smjese monomera  $[M_1] + [M_2]$  za vrlo male konverzije.

Jednadžba kopolimerizacije može se prikazati i tako da se odrede molni udjeli monomera ( $f$ ) i sastava trenutačno nastalog kopolimera ( $F$ ):

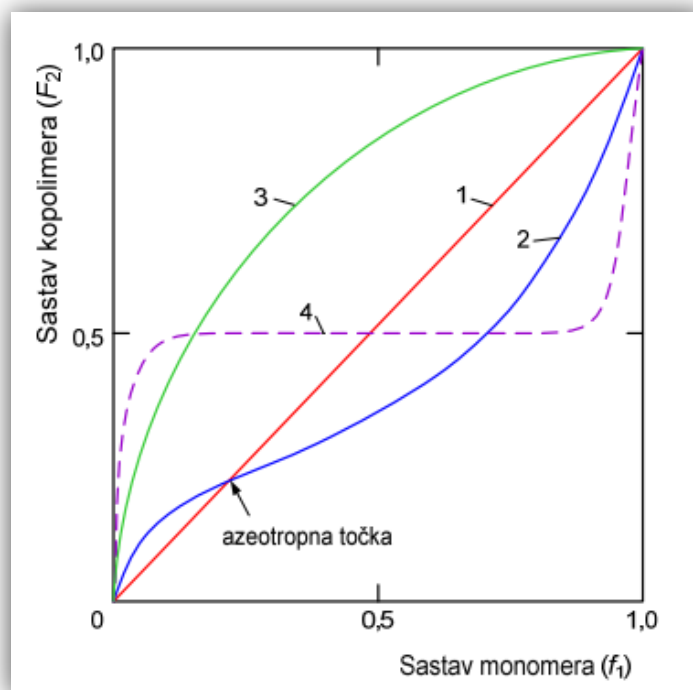
$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} , \\ f_2 &= 1 - f_1 , \\ F_1 &= \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} , \\ F_2 &= 1 - F_1 \end{aligned}$$

Kako je  $[M_1] + [M_2] = 1$ , sastav kopolimera poprima oblik:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2} \quad (2.3.18.)$$

### 2.3.2. Vrste reakcija kopolimerizacije

Reakcije kopolimerizacije se prema vrijednosti kopolimerizacijske reaktivnosti dijele u nekoliko skupina i mogu se grafički prikazati ovisnošću sastava kopolimera ( $F$ ) o sastavu smjese monomera ( $f$ ) (slika 4.). Reakcije kopolimerizacije dijelimo na: idealnu kopolimerizaciju, neidealnu kopolimerizaciju s azeotropnom točkom, neidealnu kopolimerizaciju bez azeotropne točke te na izmjeničnu odnosno alternirajuću kopolimerizaciju. U idealnom slučaju kopolimerizacije, vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti su podjednake i jednake jedinici:  $r_1 = 1$  i  $r_2 = 1$ . Zbog toga nastaje kopolimer sa statističkim (nasumičnim) rasporedom ponavljanih jedinica. U tom slučaju sastav smjese monomera približno je ili potpuno jednak sastavu smjese nastalih kopolimera. Kod neidealne kopolimerizacije s azeotropnom točkom  $r_1$  i  $r_2 < 1$  te postoji učestala sklonost stvaranju alternirajućeg kopolimera. U određenom sastavu smjese dobiva se jednak sastav kopolimera u točki u kojoj krivulja siječe dijagonalu (azeotropna točka) (slika 4, krivulja 2). Prilikom neidealne kopolimerizacije bez azeotropne točke (neazeotropna ili simetrična) vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti su  $r_1 \gg 1$  i  $r_2 \ll 1$  ili obrnuto. U tom slučaju sastav kopolimera većinom sadrži više ponavljanih jedinica reaktivnijeg monomera, a zaostali manje reaktivni monomer stvara homopolimer. Za idealnu simetričnu kopolimerizaciju vrijedi  $r_1 \cdot r_2 = 1$ . Izmjenična ili alternirajuća kopolimerizacija odvija se u slučaju kada određeni makroradikal reagira isključivo s monomerom druge vrste jer je  $r_1 = 0$  kao i  $r_2 = 0$ . Tada nastaje alternirajući kopolimer ekvimolnog sastava, bez obzira na sastav smjese monomera (slika 4, krivulja 4)



Slika 4. Vrste reakcija kopolimerizacije: 1) idealna kopolimerizacija, 2) neidealna kopolimerizacija s azeotropnom točkom, 3) neidealna - neazeotropna kopolimerizacija, 4) izmjenična ili alternirajuća kopolimerizacija.

### 2.3.3. Sastav kopolimera

Svojstva kopolimera ovise o njihovoj strukturi, koja je određena udjelom pojedinih ponavljanih jedinica, stupnjem njihovog homogenog rasporeda i duljine uzastopnih istovrsnih ponavljanih jedinica, sekvencija te veličinom molekulskih masa tj. njihovom raspodjelom. Prosječni sastav kopolimera može se odredit brojnim eksperimentalnim metodama, od elementarne analize (- pogodna ako jedan monomer sadrži heteroatom – dušik, sumpor ili halogene elemente) do spektroskopskih metoda, posebno  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije. Navedena tehnika je vrlo pogodna za određivanje sastava topljivih kopolimera zbog svoje jednostavnosti i nedestruktivnosti.<sup>[13]</sup>

### 2.3.4. Metode određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti

Postoji više metoda za određivanje omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, no svim metodama zajedničko je eksperimentalno utvrđivanje sastava nastalog kopolimera u širokom rasponu. Za većinu monomera vrijednosti su dane u odgovarajućim priručnicima. Od postavljanja jednadžbe kopolimerizacije (2.3.18.) tj. terminalnog modela Mayo – Lewisa pa do danas je razvijen cijeli niz postupaka za procjenu omjera reaktivnosti vinilnih monomera, koji se dijele:

a) prema načinu obrade podataka

- grafičke postupke
- numeričke postupke:
  - linearne regresijske analize (Kelen-Tüdös i Finemann-Ross)
  - nelinearne regresijske analize (Tidwell-Mortimer)

b) prema vrsti podataka koji ulaze u proračun na:

- postupke koji razmataju utjecaj konverzije monomera
- postupke koji ne razmatraju utjecaj konverzije monomera

#### 2.3.4.1. Kelen-Tüdössova metoda

Kelen-Tüdössova metoda temelji se na prevođenju jednadžbe kopolimerizacije u jednadžbu pravca.  $\zeta$  i  $\eta$  varijable dobivene su iz omjera početnog molnog udjela monomera u reakcijskoj smjesi ( $x = f_1/f_2$ ) i trenutno nastalog molnog udjela kopolimera ( $y = F_1/F_2$ ). Uveden je i korekcijski faktor  $\alpha$  te jednadžba poprima oblik:

$$\frac{G}{H+\alpha} = r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \frac{H}{H+\alpha} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.3.20.)$$

gdje su:  $G = (y - 1) \cdot x / y$   $H = x^2 / y$  (2.3.21.)

tj.:  $\eta = G / (\alpha + H)$   $\zeta = H / (\alpha + H)$  (2.3.22.)

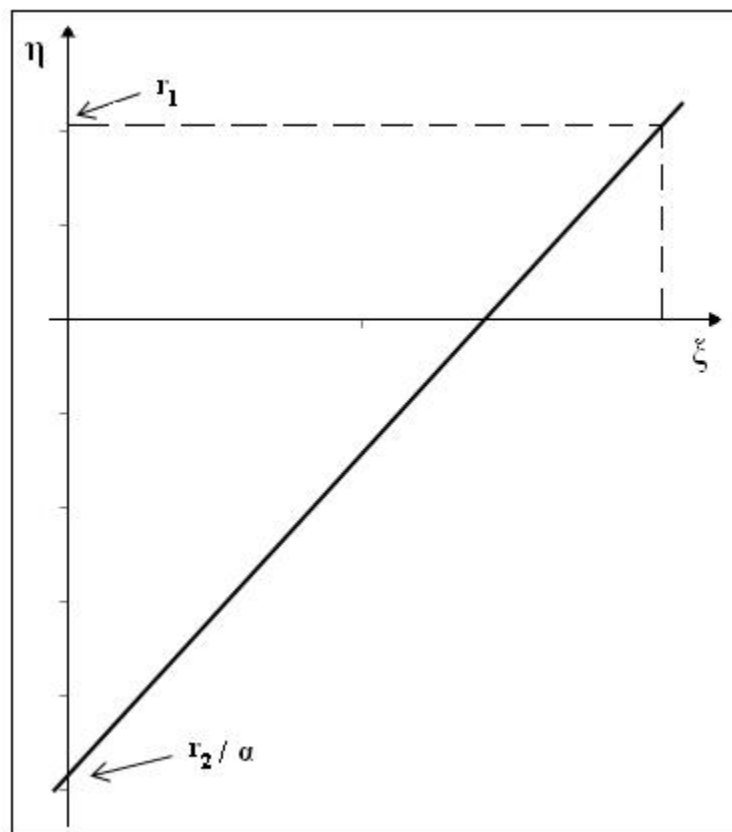
iz čega dobivamo:

$$\eta = r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.3.23.)$$

Korekcijski faktor  $\alpha$  se računa iz drugog korijena umnoška minimalne i maksimalne vrijednosti za  $F$ :

$$\alpha = (H_m \cdot H_M)^{0.5} \quad (2.3.24.)$$

U ovom modelu nije uziman utjecaj veličine konverzije pa se zato proračun može primijeniti samo za niske konverzije (  $< 10\%$  ). Računski ili grafičkim prikazom  $\eta$  kao funkcije  $\xi$  u koordinatnom sustavu (slika 5.), odsječak na ordinati je vrijednost  $-r_2/\alpha$ , dok se pri  $\xi = 1$  dobiva vrijednost za  $r_1$ .



Slika 5. Prikaz grafičkog određivanja vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti Kelen-Tüdősovom metodom<sup>[14]</sup>

#### 2.3.4.2. Tidwell – Mortimerova metoda

Neilnearna metoda koja polazi od jednadžbe kopolimerizacije u obliku (2.3.18):

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2} \quad (2.3.18.)$$

Ovom metodom traže se vrijednosti parametara  $r_1$  i  $r_2$  za koje će funkcija cilja poprimiti minimum:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n F_{2E}^i - F_{2R}^i}{n} \quad (2.3.25.)$$

$F_{2E}^i$  je eksperimentalno određen udjel monomernih jedinica npr  $-M_1-$  u kopolimeru, dok je  $F_{2R}^i$  prema jednadžbi (2.3.18.) računski određen udjel istih monomernih jedinica za  $i$ -ti od  $n$  eksperimenata. Funkcija cilja predstavlja srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i računski određenih sastava kopolimera i određena je jednadžbom (2.3.25.) U točki optimuma jednadžba će poprimiti minimalnu vrijednost i time određuje rješenje za parametre  $r_1$  i  $r_2$ .

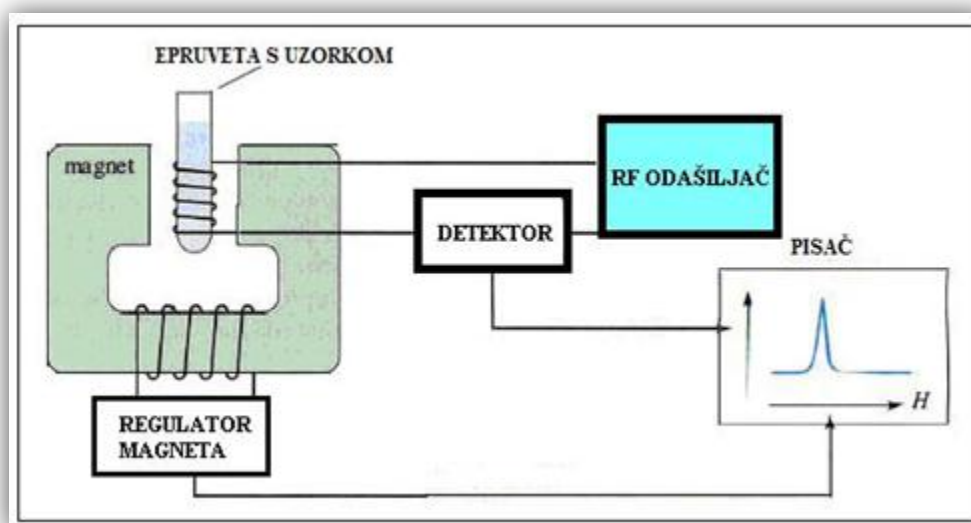
Omjere rekativnosti prema Tidwell–Mortimerovoj metodi može se odrediti pomoću programskog jezika kao što je npr. MatLAB

### 2.4. Metode karakterizacije sastava kopolimera magnetnom rezonancijom jezgre: $^1\text{H}$ -NMR metoda

Magnetska rezonancija jezgre (NMR – Nuclear Magnetic Resonance) je spektroskopska metoda koja se zasniva na interakciji magnetskog momenta jezgre atoma s vanjskim magnetnim poljem uz pobudu jezgre radiovalnim zračenjem. NMR spektroskopijom može se identificirati čak stotinjak različitih jezgri. Primjenjuje se u kemijskoj industriji s obzirom na mogućnost određivanja čistoće i sastava produkta reakcija, otapala, eksploziva, bojila itd. To je kvalitativna i kvantitativna metoda za određivanje sastava smjese monomera te nastalih kopolimera temeljena na činjenici da je visina, tj. površina ispod odziva  $^1\text{H}$  protona, izravno razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini.

NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna dijela (slika 6.):

- 1) *Magneta* – stvara magnetno polje
- 2) *Odašiljača elektromagnetnog zračenja* – emitira zračenje određene frekvencije
- 3) *Detektora* – bilježi promjene energije apsorpcije i emisije
- 4) *Pisača* – iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju)<sup>[15][16]</sup>

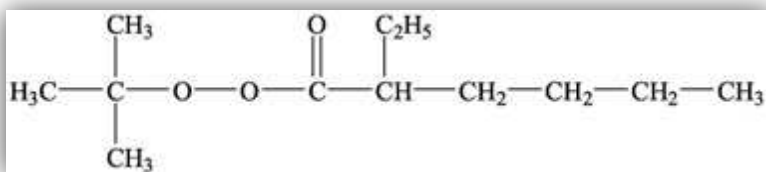


Slika 6. Pojednostavljena shema NMR spektrometra <sup>[15]</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Za sintezu kopolimera korišteni su monomeri dodecil-metakrilat i 2-*N*-morfolinoetil-metakrilat. Kao inicijator korišten je *tert*-butilperoksi-2-etilheksanoat čija je struktura prikazana na slici 7. Inhibitor dodecil-metakrilata uklonjen je propuštanjem kroz kolonu punjenu kalijevim karbonatom (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) i aluminijskim oksidom (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kao što je prikazano na slici 8. Prilikom reakcije kopolimerizacije, kao otapalo korišten je toluen, a za pretaloživanje kopolimera metanol.



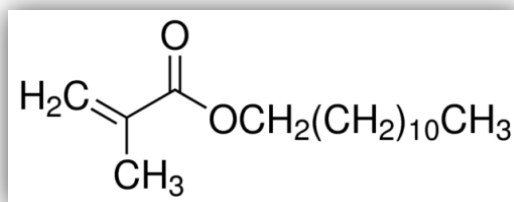
Slika 7. Strukturni prikaz inicijatora



Slika 8. Uklanjanje inhibitora dodecil-metakrilata adsorpcijom u koloni

### 3.1.1. Dodecil-metakrilat

Dodecil-metakrilat (DDMA) monomer je kemijske formule  $C_{16}H_{30}O_2$ . Strukturna formula prikazana je na slici 9.

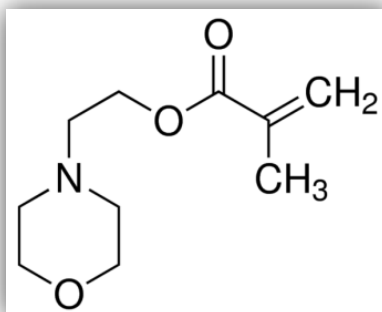


Slika 9. Strukturna formula dodecil-metakrilata <sup>[17]</sup>

Molekulska masa DDMA iznosi  $254,41 \text{ g mol}^{-1}$ , a temperatura vrelišta  $308 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tvori homopolimere i kopolimere. Dodecil-metakrilat je netopljivi, slabo hlapljivi monofunkcionalni metakrilatni monomer s dugim hidrofobnim bočnim lancem. Koristi se za poboljšanje fleksibilnosti, otpornosti na vodu, adhezije, hidrofobnosti te poboljšanja otpornosti na udarce u mnogobrojnim polimerima. <sup>[18]</sup>

### 3.1.2. 2-N-morfolinoetil-metakrilat

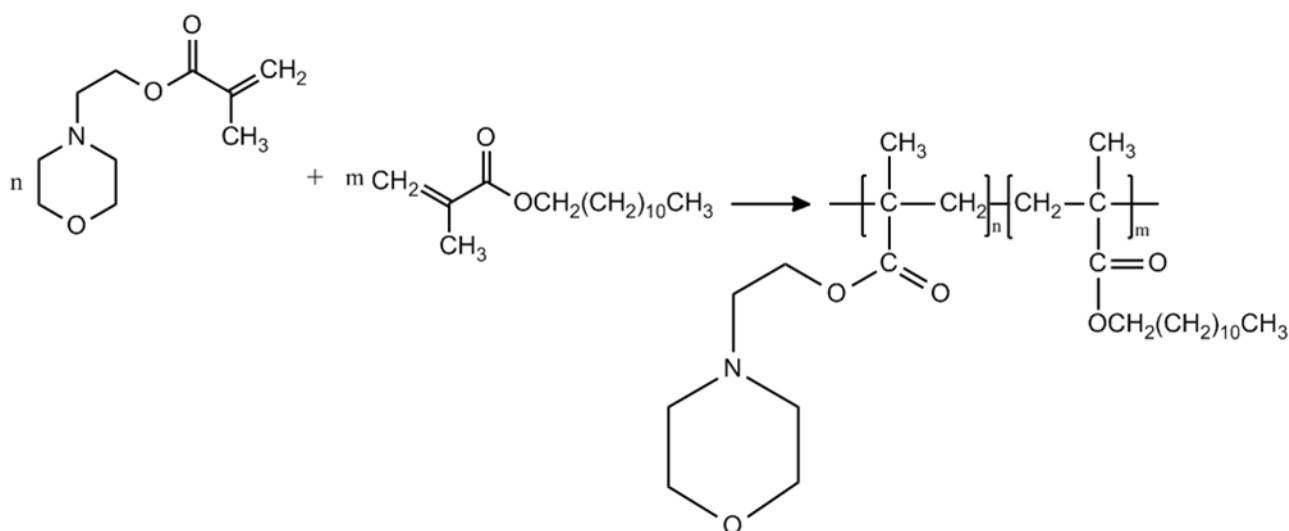
2-N-morfolinoetil-metakrilat (2NMEM) monomer je kemijske formule  $C_{10}H_{17}NO_3$ , prikazane na slici 10. Molekulska masa mu je  $199,25 \text{ g mol}^{-1}$ , a temperatura vrelišta  $291,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Slika 10. Strukturna formula 2-N-morfolinoetil-metakrilata <sup>[19]</sup>

### 3.2. Proces kopolimerizacije

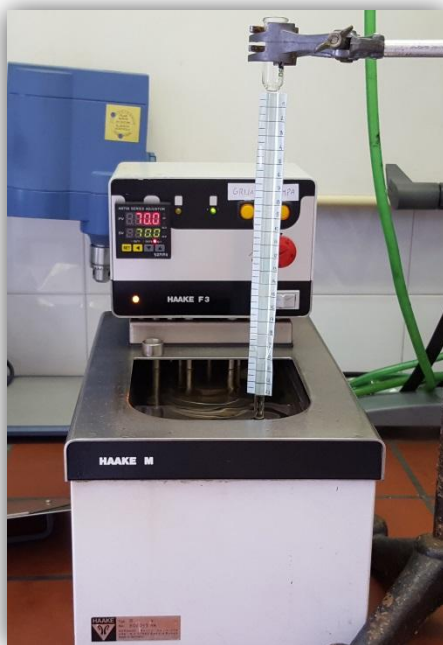
Sintetiziran je kopolimer poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat), opće oznake DxNy. Simboli x i y označavaju molne udjele pojedinih monomera u kopolimeru (npr. D70N30 označava 70 % molnog udjela dodecil-metakrilata i 30 % molnog udjela 2-N-morfolinoetil-metakrilata). Na slici 11. prikazana je shema radikalne kopolimerizacije dodecil-metakrilata i 2-N-morfolinoetil-metakrilata.



Slika 11. Prikaz radikalne kopolimerizacije dodecil-metakrilata i 2-N-morfolinoetil-metakrilata pri čemu nastaje poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat)

Sastavi reakcijske smjese monomera, inicijatora i otapala dani su u tablici 2.

U odmjernu tikvicu odvaže se određena količina dvaju monomera i inicijatora te otapala do oznake. Reakcijska smjesa monomera, inicijatora i otapala prebaci se u dilatometar i stavi u zagrijani reaktor na temperaturu od 70°C kao što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Prikaz reaktora u kojeg je uronjen dilatometer

Na dilatometar su stavljene oznake kako bi se moglo pratiti promjenu volumena zbog napredovanja reakcije kopolimerizacije s vremenom. Reakcija kreće kada se meniskus razine reakcijske smjese počne spuštati s vrha dilatometra i tada se počne mjeriti vrijeme. Kada se reakcijska smjesa spusti do oznake od 5 cm na skali kapilare dilatometra, zaustavlja se reakcija vađenjem dilatometra iz grijanog reaktora i naglim hlađenjem u čaši hladne vode. Reakcijska smjesa se zatim prebaci u tikvicu te smjesa pretaloži u neotapalu – metanolu, pri čemu se netopljivi kopolimer istaloži. Neotapalo (metanol) se dekantira, a istaloženi kopolimer se osuši i izvaže. Iz dobivene mase računa se konverzija prema formuli:

$$X = \frac{m(\text{polimer})}{m \text{ monomer}} \times 100\% \quad (3.2.1)$$

Tablica 2. Sastavi početne reakcijske smjese monomera

| <i>f</i> (DDMA) | <i>f</i> (NMEM) | <i>m</i> (DDMA)/g | <i>m</i> (NMEM)/g | <i>m</i> (inicijator)/g |
|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| 0,9             | 0,1             | 11,441            | 0,997             | 0,156                   |
| 0,8             | 0,2             | 8,140             | 1,604             | 0,152                   |
| 0,7             | 0,3             | 7,127             | 2,392             | 0,150                   |
| 0,6             | 0,4             | 4,039             | 2,107             | 0,150                   |
| 0,5             | 0,5             | 6,365             | 4,972             | 0,152                   |
| 0,4             | 0,6             | 4,783             | 4,067             | 0,150                   |
| 0,3             | 0,7             | 3,051             | 5,578             | 0,150                   |
| 0,2             | 0,8             | 2,043             | 6,375             | 0,155                   |

### 3.3. Određivanje sastava kopolimer NMR spektroskopijom

Uzorci su karakterizirani  $^1\text{H}$  nuklearnom magnetskom rezonancijom ( $^1\text{H}$ -NMR) pomoću koje su određeni sastavi sintetiziranih kopolimera. Odvaje se 15 mg uzorka i otopi u deuteriranom kloroformu ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) uz tetrametilsilan kao standard (TMS). Mjerenja su provedena na instrumentu BrukerAvance NMR pri 600 MHz. Dobiveni  $^1\text{H}$ -NMR spektri obrađeni su u programu *SpinWorks* 2.5.4.

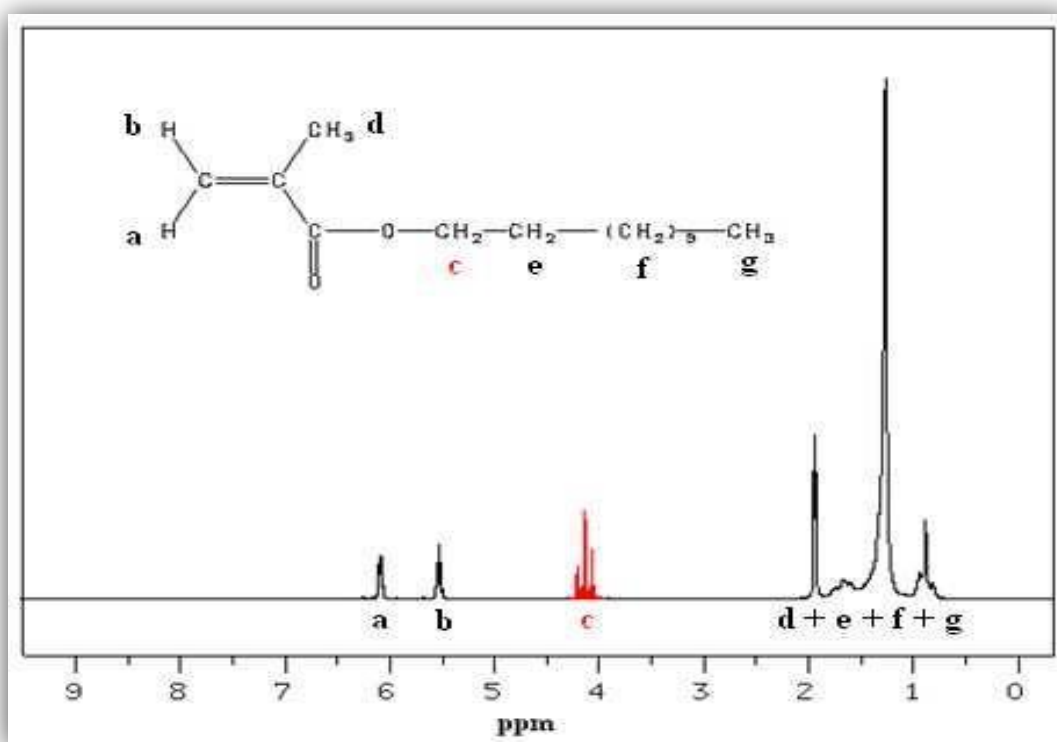
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Radikalnom kopolimerizacijom u otopini sintetiziran je kopolimer poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat), opće oznake D<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Reakcije polimerizacije vođene su do niskih konverzija ( $X < 10\%$ ) što omogućava praćenje kinetike reakcije, računanje ukupne početne brzine kopolimerizacije i kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera.

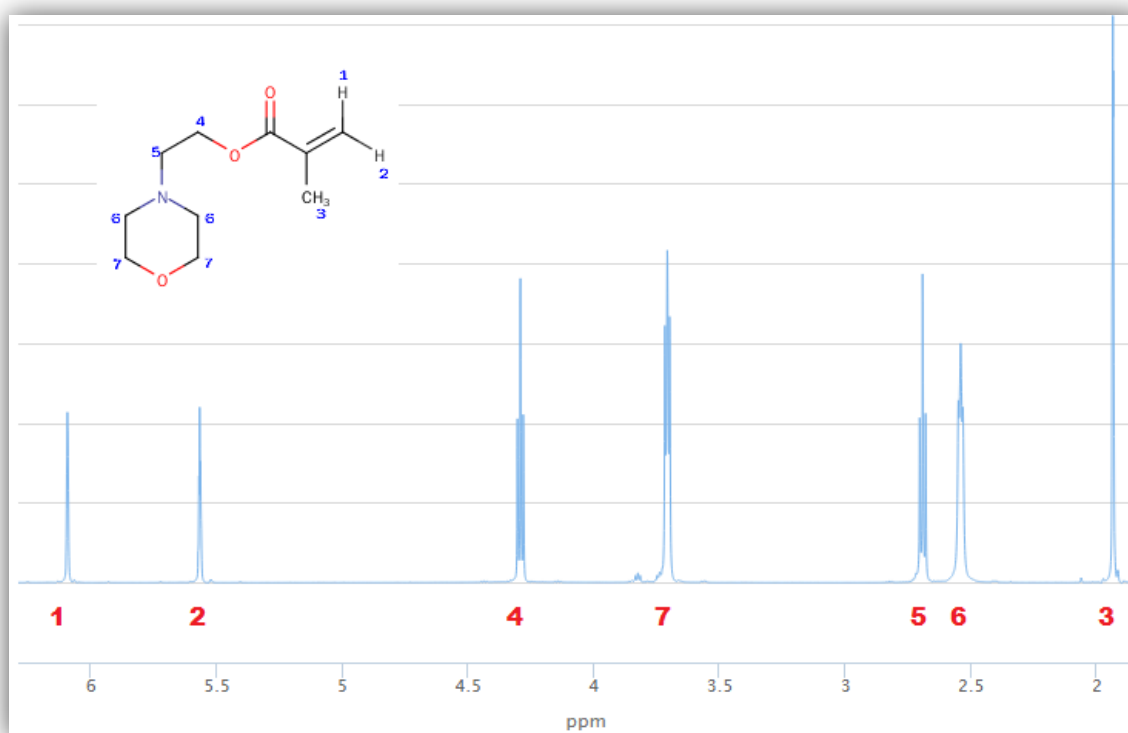
### 4.1. Određivanje sastava kopolimera pomoću <sup>1</sup>H nuklearne magnetske rezonancije

<sup>1</sup>H-NMR metodom određeni su udjeli pojedinih funkcionalnih skupina preko odziva njihovih karakterističnih protona. Metoda se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre atoma s vanjskim magnetnim poljem uz pobudu jezgre radiovalnim zračenjem. Svaka jezgra rezonira svojom određenom frekvencijom, koja se razlikuje od frekvencije ostalih jezgara. Površina ispod odziva <sup>1</sup>H protona, izravno je razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini.

Snimljen je spektar kopolimera poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilata) kako bi se odredio njegov sastav, tj. udio komonomera u kopolimeru. Prikazani su <sup>1</sup>H-NMR spektri za monomere dodecil-metakrilata i 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata (slike 13. i 14.). Dana je tablica 3. s vrijednostima kemijskih pomaka za signale <sup>1</sup>H-NMR spektra korištenih monomera.



Slika 13.  $^1\text{H}$ -NMR spektar monomera dodecil-metakrilata<sup>[20]</sup>



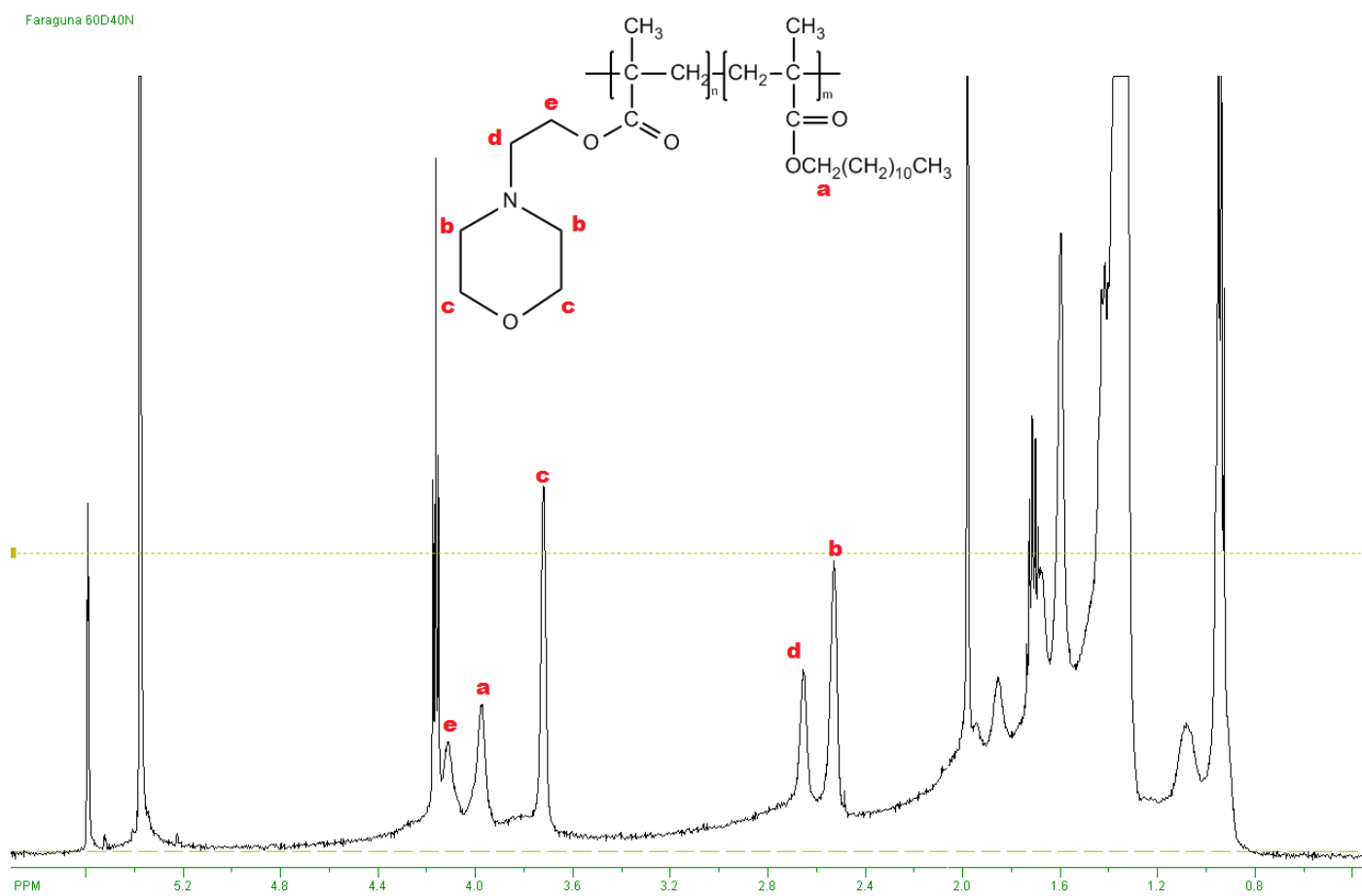
Slika 14.  $^1\text{H}$ -NMR spektar monomera 2-N-morfolinoetil-metakrilata<sup>[21]</sup>.

Tablica 3. Vrijednosti kemijskih pomaka signala za  $^1\text{H}$ -NMR spektar monomera dodecil-metakrilata i 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata

| SIGNAL | Kemijski pomak , $\delta$ / ppm |
|--------|---------------------------------|
| a      | 6,09                            |
| b      | 5,53                            |
| c      | 4,13                            |
| d      | 1,94                            |
| e      | 1,66                            |
| f      | 1,27                            |
| g      | 0,89                            |
| 1      | 6,09                            |
| 2      | 5,57                            |
| 3      | 1,94                            |
| 4      | 4,29                            |
| 5      | 2,69                            |
| 6      | 2,54                            |
| 7      | 3,71                            |

Osim spektara monomera, za primjer je dan spektar kopolimera D60N40 (slika 15.). Iz spektra je vidljivo da kopolimerizacija nije imala utjecaj na pomak karakterističnih funkcionalnih skupina. Skupina (-O-CH<sub>2</sub>-) dodecil metakrilata kao monomera pokazuje kemijski pomak na 4,13 ppm (tablica 3, signal c), a kao komonomera na 3,99 ppm (tablica 4, signal a). Kemijski signal 4 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata skupine(-O-CH<sub>2</sub>-) kao monomera pokazuje signal na 4,29 ppm (tablica 3, signal 4) te kao komonomera na 4,17 ppm (tablica 4, signal e). Signal 5 skupine (-O-CH<sub>2</sub>-) 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata pokazuje kemijski pomak na 2.69 ppm kao monomer (tablica 3, signal 5), a kao komonomer na 2,68 ppm (tablica 4, signal d). Skupine (-O-CH<sub>2</sub>-) 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata kao monomera koje pokazuju signal 6 na 2,54 ppm (tablica 3, signal 6), kao kopolimer pokazuju signal na 2,55 ppm (tablica 4, signal b). Kemijski signal 7 2-*N*-

morfolinoetil-metakrilata skupine(-O-CH<sub>2</sub>-) pokazuje signal na 3,71 ppm (tablica 3, signal 7),a kao komonomer na 3,73 ppm (tablica 4, signal c).



Slika 15. <sup>1</sup>H-NMR spektar kopolimera D60N40

Tablica 4. Vrijednosti kemijskih pomaka signala za <sup>1</sup>H-NMR spektar kopolimera D60N40

| SIGNAL | Kemijski pomak , δ / ppm |
|--------|--------------------------|
| a      | 3,99                     |
| b      | 2,55                     |
| c      | 3,73                     |
| d      | 2,68                     |
| e      | 4,17                     |

Kopolimer D60N40 pokazuje 5 karakterističnih signala (a,b,c,d,e) koji odgovaraju istim funkcionalnim skupinama na spektrima monomera dodecil-metakrilata i 2-*N*-morfolinoetil metakrilata.

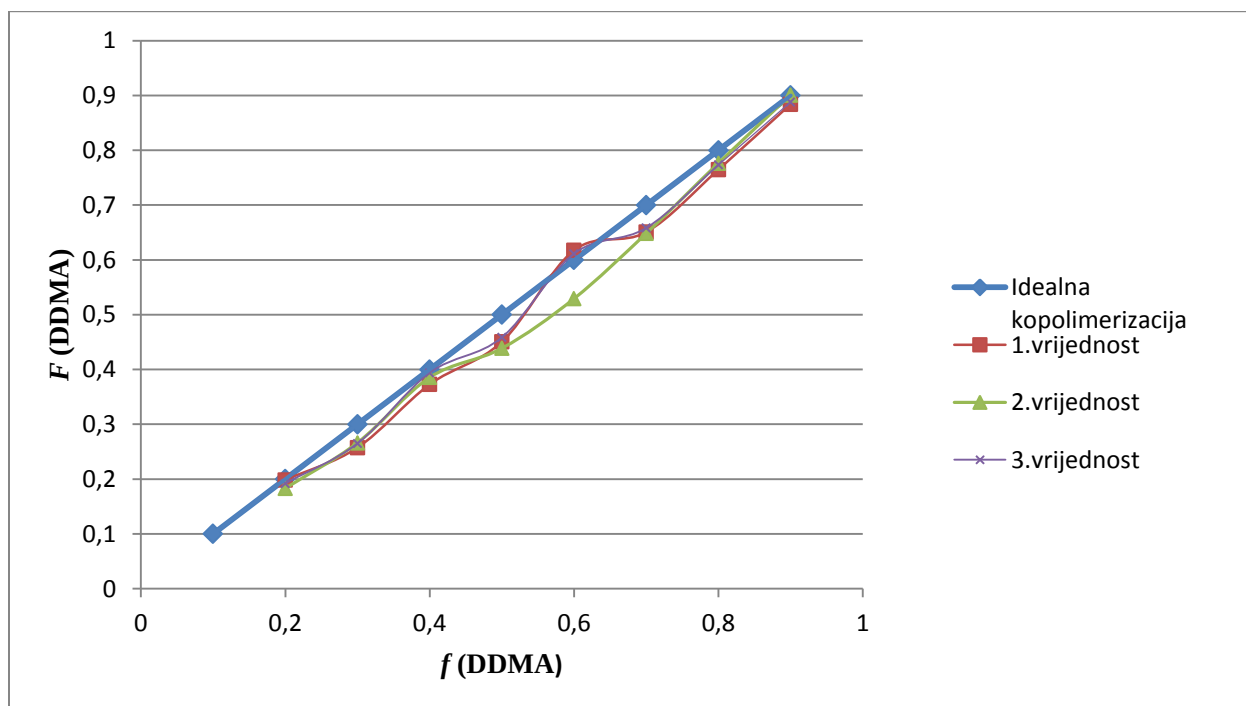
Udjeli monomera u kopolimeru poli(dodecil-*ko*-2-morfolinoetil-metakrilata) dobiveni su iz površina odziva svojstvenih signala. 2-*N*-morfolinoetil-metakrilat ima 4 karakteristična signala ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_B$ ), ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_C$ ), ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_D$ ) i ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_E$ ), ali zbog preklapanja signala ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_E$ ) s drugim signalom, nije korišten u izračunu. Površine signala *c*, *b* i *d* sadrže ukupno deset protona. Dodecil-metakrilat ima jedan karakterističan signal ( $I_p(-O-CH_2-)DDMA_A$ ) čija površina sadrži dva protona. Dijeljenjem površine signala ( $I_p(-O-CH_2-)DDMA_A$ ) s površinom signala ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_D$ ) ili polovicom vrijednosti površine signala ( $I_p(-O-CH_2-)NMEM_B$ ) ili polovicom vrijednosti površine signala ( $I_p(-O-CH_2-)2NMEM_C$ ) dobijemo tri vrijednosti udjela monomera dodecil-metakrilata. Aritmetičkom sredinom dobijemo srednju vrijednost udjela dodecil-metakrilata  $F(DDMA)$  u kopolimeru. Vrijednosti su dane u tablici 5, a odstupanja od idealne kopolimerizacije prikazana su na slici 16. Udio 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata dobiva se prema izrazu:

$$F(2NMEM) = 1 - F(DDMA)$$

Tim postupkom izračunati su udjeli monomera u kopolimeru. Dobiveni rezultati dani su u tablici 6.

Tablica 5. Dobivene tri vrijednosti udjela i aritmetičke sredine udjela monomera dodecil-metakrilata ( $F(DDMA)$ )

| 1.vrijednost | 2.vrijednost | 3.vrijednost | $F(DDMA)$   |
|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 0,8841       | 0,9009       | 0,8881       | <b>0,89</b> |
| 0,7647       | 0,7766       | 0,7732       | <b>0,77</b> |
| 0,6507       | 0,6483       | 0,6583       | <b>0,65</b> |
| 0,6174       | 0,5293       | 0,6114       | <b>0,59</b> |
| 0,4505       | 0,4386       | 0,4585       | <b>0,45</b> |
| 0,3728       | 0,3855       | 0,3941       | <b>0,38</b> |
| 0,2574       | 0,2663       | 0,2651       | <b>0,26</b> |
| 0,1984       | 0,1831       | 0,1921       | <b>0,19</b> |

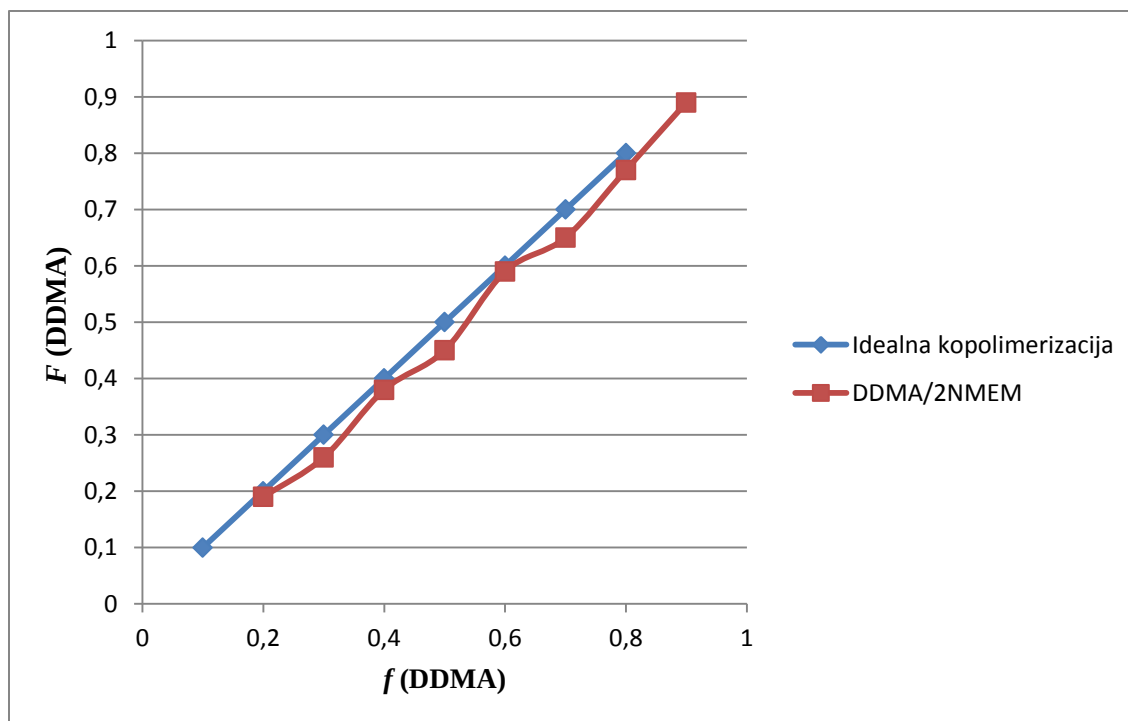


Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti triju dobivenih vrijednosti udjela monomera dodecil-metakrilata u kopolimeru

Tablica 6. Udjeli dodecil-metakrilata (DDMA) i 2-N-morfolinoetil-metakrilata (2NMEM) u početnoj smjesi monomera (f) i kopolimeru (F)

| MONOMER    |             | KOPOLIMER  |             |
|------------|-------------|------------|-------------|
| $f$ (DDMA) | $f$ (2NMEM) | $F$ (DDMA) | $F$ (2NMEM) |
| 0,9        | 0,1         | 0,891      | 0,109       |
| 0,8        | 0,2         | 0,772      | 0,228       |
| 0,7        | 0,3         | 0,652      | 0,348       |
| 0,6        | 0,4         | 0,586      | 0,414       |
| 0,5        | 0,5         | 0,449      | 0,551       |
| 0,4        | 0,6         | 0,384      | 0,616       |
| 0,3        | 0,7         | 0,263      | 0,737       |
| 0,2        | 0,8         | 0,186      | 0,814       |

Grafička ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera prikazana je na slici 17. Vidljivo je da je kopolimerizacija dodecil-metakrilata i 2-N-morfolinoetil-metakrilata vrlo bliska idealnoj kopolimerizaciji, pri čemu je udio dodecil-metakrilata u kopolimeru manji od udjela dodecil-metakrilata kao monomera.



Slika 17. Grafička ovisnost sastava kopolimera  $F$  (DDMA) o sastavu smjese monomera  $f$  (DDMA)

#### 4.2. Izračunavanje ukupne početne brzine reakcije kopolimerizacije

Početna brzina reakcije kopolimerizacije odnosi se na ukupnu početnu brzinu svih elementarnih stupnjeva reakcije: inicijacije, propagacije i terminacije. Opisuje se kao smanjenje koncentracije smjese monomera ( $M_1 + M_2$ ) u vremenu, u linearnom području ovisnosti konverzije o vremenu polimerizacije. Reakcije kopolimerizacije provode se do niskih konverzija (< 10 %). Za određivanje početnih brzina reakcije polimerizacije koristi se jednadžba:

$$R_p = \frac{m_f}{V \cdot M_f} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta T} \quad (4.2.1)$$

gdje je  $m_f$  ukupna masa monomera u reakcijskoj smjesi,  $X$  konverzija monomera,  $V$  volumen otapala, a  $t$  je vrijeme trajanja reakcije.

$M_f$  je molekulska masa gdje je  $F_i$  udio pojedinog komonomera u kopolimeru, a  $M_i$  molekulska masa pojedinog monomera:

$$M_f = \sum_{i=1}^n F_i \cdot M_i \quad (4.2.2.)$$

Dobiveni rezultati dani su u tablicama 7. i 8.

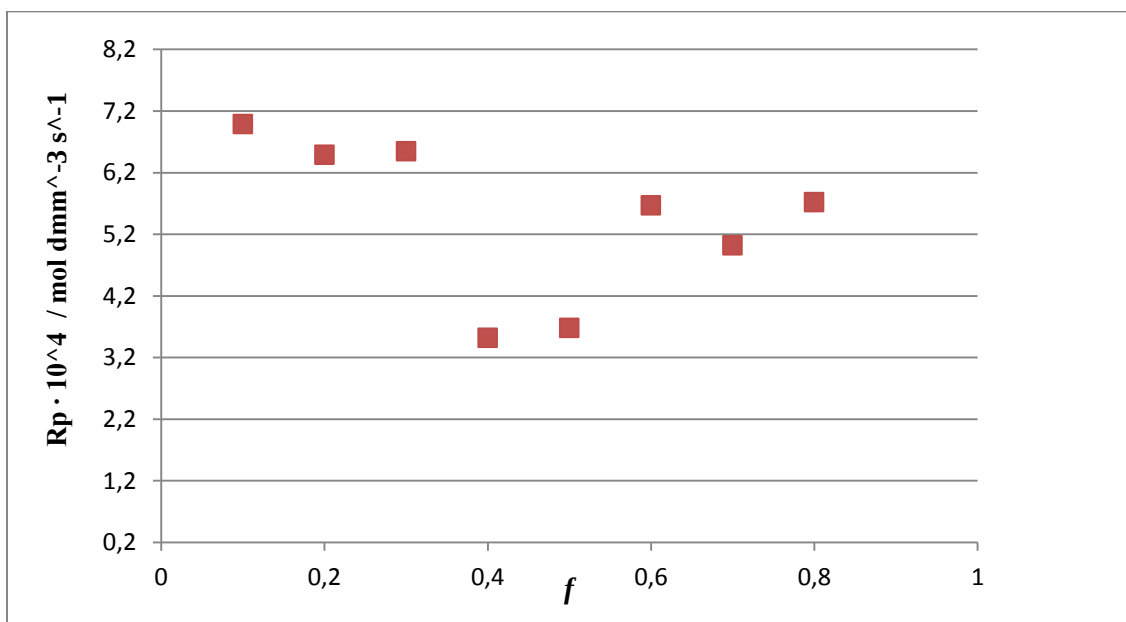
Tablica 7. Dobivene vrijednosti molekulske mase  $M_f$  ovisno o udjelu monomera DDMA i 2NMEM u kopolimeru

| <b><math>f</math> (DDMA)</b> | <b><math>f</math> (2NMEM)</b> | <b><math>M_f / \text{g mol}^{-1}</math></b> |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------|
| 0,9                          | 0,1                           | <b>248,90</b>                               |
| 0,8                          | 0,2                           | <b>243,38</b>                               |
| 0,7                          | 0,3                           | <b>237,86</b>                               |
| 0,6                          | 0,4                           | <b>232,35</b>                               |
| 0,5                          | 0,5                           | <b>226,86</b>                               |
| 0,4                          | 0,6                           | <b>221,31</b>                               |
| 0,3                          | 0,7                           | <b>215,79</b>                               |
| 0,2                          | 0,8                           | <b>210,28</b>                               |

Tablica 8. Ukupne brzine polimerizacije monomera DDMA i 2NMEM za kopolimerni sustav poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat)

| <b><math>f</math> (DDMA)</b> | <b><math>f</math> (2NMEM)</b> | <b><math>t / \text{s}</math></b> | <b><math>X / \%</math></b> | <b><math>R_p / \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4}</math></b> |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,9                          | 0,1                           | 161                              | 5,63                       | <b>6,99</b>                                                              |
| 0,8                          | 0,2                           | 180                              | 7,29                       | <b>6,49</b>                                                              |
| 0,7                          | 0,3                           | 179                              | 7,32                       | <b>6,55</b>                                                              |
| 0,6                          | 0,4                           | 262                              | 8,72                       | <b>3,52</b>                                                              |
| 0,5                          | 0,5                           | 208                              | 3,84                       | <b>3,68</b>                                                              |
| 0,4                          | 0,6                           | 209                              | 7,41                       | <b>5,67</b>                                                              |
| 0,3                          | 0,7                           | 214                              | 6,71                       | <b>5,02</b>                                                              |
| 0,2                          | 0,8                           | 196                              | 7,00                       | <b>5,72</b>                                                              |

Na slici 18. prikazana je grafička ovisnost brzine kopolimerizacije o molnom udjelu dodecil metakrilata i 2-N-mofrolinoetil metakrilata u reakcijskoj smjesi. Iz tabličnog (tablica 6.) i grafičkog (slika 16.) prikaza vidljivo je da se brzina reakcije polimerizacije kreće od  $3,52 \cdot 10^{-4}$  do  $6,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Brzina reakcija polimerizacija se smanjuje od homopolimerizacija prema ekvimolarnom sastavu smjese monomera.



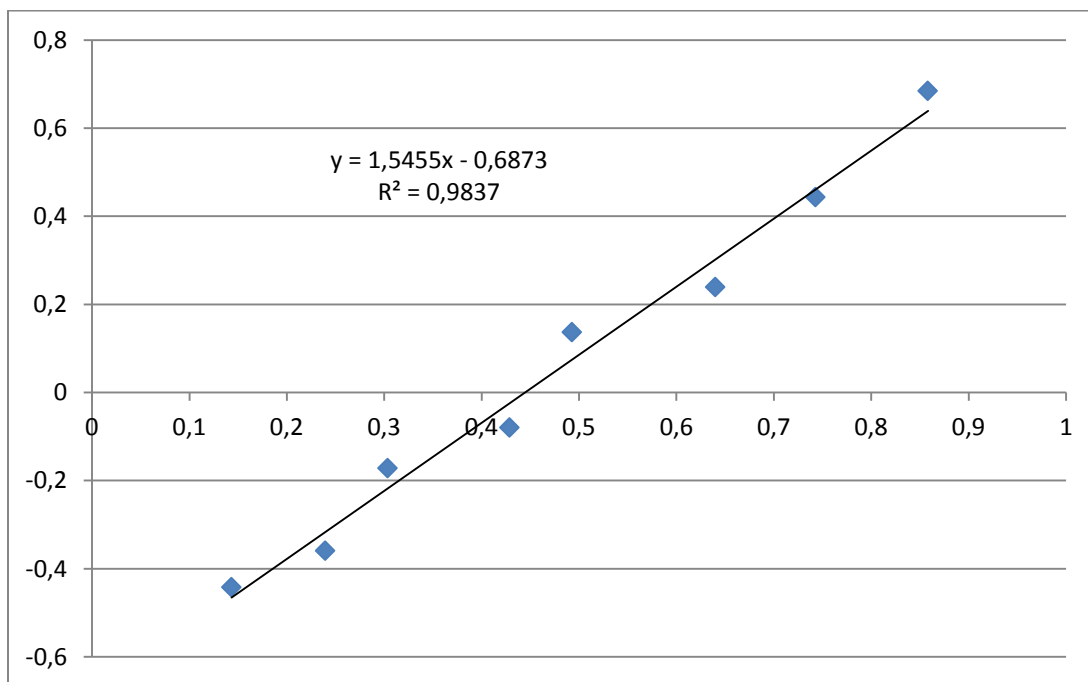
Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti brzine reakcije kopolimerizacije DDMA/2NMEM o molnom udjelu 2-*N*-mofrolinoetil-metakrilata u reakcijskoj smjesi

### 4.3. Određivanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera

Pomoću eksperimentalno dobivenih rezultata ovisnosti sastava kopolimera o sastavu smjese monomera određeni su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera dvjema metodama: linearnom metodom po Kelen-Tüdősu te nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru (pomoću programskog jezika MatLAB).

#### 4.3.1. Kelen-Tüdősova metoda

Kelen-Tüdősova metoda zasniva se na prevođenju jednadžbe kopolimerizacije u jednadžbu pravca. U ovom modelu nije uziman utjecaj veličine konverzije pa se zato proračun može primijeniti samo za niske konverzije ( $< 10\%$ ). U ovom slučaju, za istraženim kopolimernim sustavom to je ispunjeno. Grafički prikaz  $\eta$  kao funkcije  $\zeta$  u koordinatnom sustavu za kopolimerizaciju poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilata) prikazan je na slici 19. Odsječak na ordinati je vrijednost  $-r_2/\alpha$ , dok se pri  $\zeta = 1$  dobiva vrijednost za  $r_1$ . Dobivene vrijednosti za  $r_1$  i  $r_2$  dane su u tablici 9.



Slika 19. Grafički prikaz određivanja vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti Kelen-Tüdősovom metodom

Tablica 9. Dobivene vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti reakcije kopolimerizacije DDMA/2NMEM Kelen-Tüdősovom metodom

|             |             |
|-------------|-------------|
| $r_{DDMA}$  | <b>0,68</b> |
| $r_{2NMEM}$ | <b>0,72</b> |

### 4.3.2. Tidwell-Mortimerova metoda

Nelinearna metoda kojom se omjeri reaktivnosti određuju pomoću programskog jezika npr. MatLAB-a. U MatLAB-u je potrebno prvo definirati funkciju kao što je prikazano na slici 20.

```
1 %Tidwell-Mortimerova metoda za određivanje omjera reaktivnosti
2 function F = myfun(x, xdata)
3     a=(x(1).*(xdata).^2 + xdata.*(1-xdata));
4     b=(x(1).*(xdata).^2 + x(2).*(1-xdata).^2 + 2*xdata.*(1-xdata));
5     F=a./b;
6
```

Slika 20. Tidwell-Mortimerova metoda za određivanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti - izvadak programskog koda u jeziku MATLAB

U glavnom programu unose se poznate vrijednosti za sastav monomera u reakcijskoj smjesi, izračunate vrijednosti sastava kopolimera te vrijednosti omjera reaktivnosti. Za rješenje parametara  $r_1$  i  $r_2$  potrebno je pronaći minimum funkcije cilja  $S^2$  i to upotrebom već postojeće naredbe *lsqcurvefit.m* koja rješava probleme nelinearne regresijske analize (slika 21).

```
Command Window
>> xdata=[0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 1];
>> ydata=[0 0.109 0.228 0.348 0.414 0.551 0.616 0.737 0.814 1];
>> x0=[10, 10];
>> [x, resnorm]=lsqcurvefit(@myfun, x0, xdata, ydata)
Optimization completed because the size of the gradient is less than
the default value of the function tolerance.

<stopping criteria details>

x =

    1.1110    0.8395

resnorm =

    0.0014

fx >>
```

Slika 21. Prikaz naredbi za dobivanje  $r_1$  i  $r_2$  u programu MatLAB

Dobivene vrijednosti za  $r_{DDMA}$  i  $r_{2NMEM}$  dane su u tablici 10.

Tablica 10. Dobivene vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti reakcije kopolimerizacije DDMA/2NMEM Tidwell-Mortimerovom metodom

|             |             |
|-------------|-------------|
| $r_{DDMA}$  | <b>0,84</b> |
| $r_{2NMEM}$ | <b>1,11</b> |

Primjenom Kelen-Tüdősove metode dobivene su vrijednosti  $r_{DDMA} = 0.68$  i  $r_{2NMEM} = 0,72$ , što ukazuje na neidealnu, azeotropnu kopolimerizaciju ( $r_{DDMA}$  i  $r_{2NMEM} < 1$ ). Dobiveni rezultati omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru iznose:  $r_{DDMA} = 0.84$  i  $r_{2NMEM} = 1.11$ . Vrijednosti  $r_{DDMA}$  i  $r_{2NMEM}$  dobivene Tidwell-Mortimerovom metodom približno su jednake jedan ( $r_{DDMA}$  i  $r_{2NMEM} \approx 1$ ) što ukazuje na idealnu kopolimerizaciju. Primjenom Kelen-Tüdős-ove i Tidwell-Mortimerove metode dobivene vrijednosti za  $r_{2NMEM}$  su veće od vrijednosti  $r_{DDMA}$  ( $r_{2NMEM} > r_{DDMA}$ ). To ukazuje na veću reaktivnost komonomera 2-*N*-mofrolinoetil-metakrilata.

## 5. ZAKLJUČCI

- Na temelju snimljenih  $^1\text{H-NMR}$  spektara kopolimera DDMA/2NMEM i integrala karakterističnih za pojedine molekulske skupine izračunati su sastavi kopolimera. Iz spektra je vidljivo da je uspješno sintetiziran poli(dodecil-ko-2-morfolinoetil-metakrilat) i da kopolimerizacija nije imala utjecaj na pomak karakterističnih funkcionalnih skupina.
- Iz grafičke ovisnosti sastava kopolimera o sastavu smjese monomera vidljivo je kako kopolimerizacija dodecil-metakrilata i 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata vrlo bliska idealnoj kopolimerizaciji.
- Izračunate ukupne početne brzine reakcije polimerizacije u sustavu DDMA/2NMEM kreću se od  $3,52 \cdot 10^{-4}$  do  $6,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  i ne pokazuju pravilan trend s obzirom na sastav smjese monomera. Vidljivo je da se brzina reakcija polimerizacija smanjuje od homopolimerizacija prema ekvimolarnom sastavu smjese monomera.
- Primjenom linearne Kelen-Tüdősove metode dobivene su vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti:  $r_{\text{DDMA}} = 0,68$  i  $r_{2\text{NMEM}} = 0,72$ , što ukazuje na neidealnu kopolimerizaciju azeotropnom točkom.
- Dobiveni rezultati omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru iznose:  $r_{\text{DDMA}} = 0,84$  i  $r_{2\text{NMEM}} = 1,11$ . Vrijednosti  $r_{\text{DDMA}}$  i  $r_{2\text{NMEM}}$  dobivene Tidwell-Mortimerovom metodom približno su jednake jedan ( $r_{\text{DDMA}}$  i  $r_{2\text{NMEM}} \approx 1$ ) što ukazuje na idealnu kopolimerizaciju.
- Vrijednosti za  $r_{2\text{NMEM}}$  su veće od vrijednosti  $r_{\text{DDMA}}$  ( $r_{2\text{NMEM}} > r_{\text{DDMA}}$ ) što ukazuje na veću reaktivnost komonomera 2-*N*-morfolinoetil-metakrilata.

## LITERATURA:

- [1. ] - Moad, G., Solomon, D.H., TheChemistry 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] - Knjiga sažetaka: Ocelić, V., Rek, V., Jurkaš Marković, K., Utjecaj stiren-butadien-stiren blok kopolimera na reološka svojstva bitumena, HDKI, Trogir, 2009.
- [5] - Gottschalck, T. E. and Breslawec, H. P., InternationalCosmeticIngredientDictionary and Handbook, 14 ed. Washington, DC, Personal Care ProductsCouncil, 2012.
- [6] - Knjiga radova: Czuba, L., Application of Plastics in MedicalDevices and Equipment, pdl, Elsevier, USA, 2013, 9-19.
- [7] - A. Jukić: Kemija sintetskih polimera
- [8], [11] - Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [9],[13], [15] - Šoljić Jerbić, I., skripta za laboratorijske vježbe, kolegij Kemija prirodnih i sintetskih polimera, FKIT, Zagreb, 2013
- [10] - Polimerni materijali - FSB
- [12] - F. R. Mayo and F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1954 (1944).
- [14] [20] - Valentina Siuc –Izračunavanje omjera reaktivnosti 2-etoksietil-metakrilat kopolimera
- [16] - T. Alfrey, Jr. and G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12 (1944), 205.
- [17] - <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/291811?lang=en&region=HR>
- [18] - <http://www.specialty-monomers.basf.com/portal/streamer?fid=235699>
- [19] - <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/729833?lang=en&region=HR>
- [21] - <http://www.cmib.org:8080/cmib/nmr.jsp?lang=ko&cas=1H&did=56838>

## ŽIVOTOPIS

Rođena sam 01. listopada 1992. godine u Konjicu, BiH. Završavam osnovnu školu Vugrovec-Kašina u Zagrebu u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisujem Opću gimnaziju Sesvete, također u Zagrebu. Nakon mature 2011. godine upisujem preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija i ostajem na matičnom fakultetu do danas. Stručnu praksu odradila sam u Genos d.o.o. 2015.godine. Dobitnica sam Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015/2016. za individualni znanstveni rad iz područja tehničkih znanosti pod naslovom “Površinski fenomeni u silanskim prevlakama s nano-ZnO”.