Sinteza i karakterizacija poli(vinil-acetata) pripravljenog emulzijskom polimerizacijom

Ivković, Nela

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:747566

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO –TEHNOLOŠKI FAKULTET

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI (VINIL-ACETATA) PRIPRAVLJENOG EMULZIJSKOM POLIMERIZACIJOM

ZAVRŠNI RAD

NELA IVKOVIĆ

Matični broj: 37

Split, rujan 2020

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO –TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUČNI STUDIJ

ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI (VINIL-ACETATA) PRIPRAVLJENOG EMULZIJSKOM POLIMERIZACIJOM

ZAVRŠNI RAD

NELA IVKOVIĆ

Matični broj: 37

Split, rujan 2020

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY

MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (VINYL ACETATE) PREPARED BY THE EMULSION POLYMERIZATION

BACHELOR THESIS

NELA IVKOVIĆ

Parent number: 37

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko–tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stučni studij kemijske tehnologije: Zaštita i oporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25.09.2019.
Mentor: Doc.dr.sc. Miće Jakić
Pomoć pri izradi: Anita Jenjić i Katica Jurić, ing.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI (VINIL-ACETATA) PRIPRAVLJENOG EMULZIJSKOM POLIMERIZACIJOM

Nela Ivković, 37

Sažetak: U ovom radu sintetiziran je poli(vinil-acetat) (PVAC) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata napravljena je karakterizacija sintetiziranog i izvornog (kupljenog) PVAC-a pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom tranformacijom (FT-IR) koja je primijenjena za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAC-a emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata, zatim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) koja je dala uvid u toplinska svojstva PVAC-a i termogravimetrijskom analizom (TG) koja je dala uvid u toplinsku razgradnju PVAC-a. Usporedbom FT-IR spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAC-a dobiven je koeficijent korelacije 87,7% te vrijednost nije dovoljno velika da bi potvrdila da se zaista radi o PVAC-u, međutim karakteristične vibracijske vrpce za čisti PVAC s blagim odstupanjem čime se dokazuje da je PVAC uspješno sintetiziran. DSC normaliziranim krivuljama potvrđuju se zaključci dobiveni FT-IR-om, ali temeljem vrijednosti staklišta. Preklapanjem DTG krivulja dolazi se do istog zaključka, bliski rezultati u razgradnim stupnjevima potvrđuju da je sinteza PVAC-a emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata uspješno provedena.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, emulzijska polimerizacija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom tranformacijom, poli(vinil-acetat), termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 37 stranica, 30 slika, 6 tablica, 31 referenca

Jezik izbornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc.dr.sc. Damir Barbir- predsjednik
2. Doc.dr.sc. Mario Nikola Mužek- član
3. Doc.dr.sc. Miće Jakić - član - mentor

Datum obrane: 21.rujna 2020

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Tehnology
Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Cemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 28, September 25th, 2019
Mentor: Miće Jakić, assistant professor, Ph.D.
Technical assistance: Anita Jenjić, ing. and Katica Jurić, ing.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (VINYL ACETATE) PREPARED BY THE EMULSION POLYMERIZATION

Nela Ivković, 37

Abstract: In this thesis, poly(vinyl acetate) (PVAC) was synthesized by emulsion polymerization of vinyl-acetate and the characterization of synthesized and original (purchased) PVAC was performed using infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) which was used to confirm the structure of the polymer, i.e. the success of the synthesis of PVAC by emulsion polymerization of vinyl-acetate, followed by differential scaning calorimetry (DSC) which gave insight into the thermal properties of PVAC and thermogravimetric analysis (TG) which gave insight into the thermal decomposition of PVAC. Comparing the FT-IR spectrograms of the original and synthesized PVAC, a correlation coefficient of 87.7% was obtained and this value is not big enough to confirm that it is indeed PVAC, but it showed characteristic vibration bands for pure PVAC with a slight deviation, which proves that PVAC has been successfully synthesized. DSC normalized curves confirm the conclusions obtained by FT-IR, but based on values of glass transition. By overlapping the DTG curves, the same conclusion is reached, close results in the decomposition steps confirmed that the synthesis of PVAC by emulsion polymerization of vinyl acetate has been successfully carried out.

Keywords: differential scanning calorimetry, emulsion polymerization, Fourier transform infrared spectroscopy, poly(vinyl-acetate), thermogravimetric analysis

Thesiss contains: 37 pages, 30 figures, 6 tables, 31 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. PhD Damir Barbir, assistant professor - chair person
2. PhD Mario Nikola Mužek, assistant professor - member
3. PhD Miće Jakić, assistant professor – member - supervisor

Defence date: September 21, 2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića u razdoblju od veljače 2020. do lipnja 2020. godine.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na strpljenju, izdvojenom vremenu te svim savjetima koji su mi mnogo olakšali izradu ovog završnog rada.

Zahvaljujem mojoj obitelji, kao i svim prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju koju su mi pružali tijekom školovanja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Sintetizirati poli(vinil-acetat) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata.

2. Karakterizacija sintetiziranog poli(vinil-acetata) primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG).

3. Zaključiti o uspješnosti sinteze poli(vinil-acetata) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata.

SAŽETAK

U ovom radu sintetiziran je poli(vinil-acetat) (PVAC) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata te napravljena karakterizacija sintetiziranog i izvornog (kupljenog) PVAC-a pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom tranformacijom (FT-IR) koja je primijenjena za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAC-a emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata, zatim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) koja je dala uvid u toplinska svojstva PVAC-a i termogravimetrijskom analizom (TG) koja je dala uvid u toplinsku razgradnju PVAC-a. Usporedbom FT-IR spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAC-a dobiven je koeficijent korelacije 87,7% te vrijednost nije dovoljno velika da bi potvrdila da se zaista radi o PVAC-u, međutim karakteristične vibracijske vrpce za čisti PVAC s blagim odstupanjem čime se dokazuje da je PVAC uspješno sintetiziran. DSC normaliziranim krivuljama potvrđuju se zaključci dobiveni FT-IR-om, ali temeljem vrijednosti staklišta. Preklapanjem DTG krivulja dolazi se do istog zaključka, bliski rezultati u razgradnim stupnjevima potvrđuju da je sinteza PVAC-a emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata uspješno provedena.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, emulzijska polimerizacija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom tranformacijom, poli(vinil-acetat), termogravimetrijska analiza

SUMMARY

In this thesis, poly(vinyl acetate) (PVAC) was synthesized by emulsion polymerization of vinyl-acetate and the characterization of synthesized and original (purchased) PVAC was performed using infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) which was used to confirm the structure of the polymer, i.e. the success of the synthesis of PVAC by emulsion polymerization of vinyl-acetate, followed by differential scaning calorimetry (DSC) which gave insight into the thermal properties of PVAC and thermogravimetric analysis (TG) which gave insight into the thermal decomposition of PVAC. Comparing the FT-IR spectrograms of the original and synthesized PVAC, a correlation coefficient of 87.7% was obtained and this value is not big enough to confirm that it is indeed PVAC, but it showed characteristic vibration bands for pure PVAC with a slight deviation, which proves that PVAC has been successfully synthesized. DSC normalized curves confirm the conclusions obtained by FT-IR, but based on values of glass transition. By overlapping the DTG curves, the same conclusion is reached, close results in the decomposition steps confirmed that the synthesis of PVAC by emulsion polymerization of vinyl acetate has been successfully carried out.

Keywords: differential scanning calorimetry, emulsion polymerization, Fourier transform infrared spectroscopy, poly(vinyl-acetate), thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. OPĆENITO O POLIMERIMA 2
1.2. PROCESI POLIMERIZACIJE 6
1.3. METODE POLIMERIZACIJE 9
1.4. POLI(VINIL-ACETAT) (PVAC) 12
2. EKSPERIMENTALNI DIO 15
2.1. SINTEZA PVAC-a 15
2.2. KARAKTERIZACIJA PVAC-a 17
2.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA 17
2.2.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA 18
2.2.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 20
3. REZULTATI I RASPRAVA 23
3.1. SINTEZA POLI(VINIL-ACETATA) 23
3.2. KARAKTERIZACIJA PVAC-a 23
3.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM 24
3.2.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA 28
3.2.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 31
4. ZAKLJUČAK 36

UVOD

Poli(vinil-acetat) lateksi bili su prvi sintetički polimerni lateksi proizvedeni u industrijskim razmjerima 30-ih godina 20. stoljeća. Dodavanjem poli(vinil-alkohola) kao emulgatora, PVAC lateksi postali su jedan od glavnih proizvoda industrije ljepila i površinskih premaza.[1] Niska cijena i dobre performanse, dodatno poboljšane kopolimerizacijom s akrilatima i drugim vinil esterima, osigurale su njegovu kontinuiranu prednost.[1] Poli(vinil-acetat) se uglavnom dobiva polimerizacijom vinil-acetata postupkom u emulziji (>90%), a manjim djelom u masi, otopini ili suspenziji.[2]

Iz perspektive proizvođača, emulzijska polimerizacija ima mnogo atraktivnih značajki poput visoke konverzije monomera koja se lako postiže. Ova značajka ima prednosti s ekonomskog gledišta i utjecaja na okoliš. Nadalje, nije potrebno otapalo i može se postići polimer visoke molekularne mase čime se poboljšavaju svojstva samog polimera.[1] Jedan je od glavnih sastojaka ljepila na bazi vode, koja se obično nazivaju ljepilo za drvo ili bijelo ljepilo. PVAC ljepila imaju veliku primjenu u industriji pakiranja zbog niske cijene, niske toksičnosti i dobre stabilnosti prema svjetlosti. Također može se upotrijebiti kao plastifikator i zgušnjivač za boje, tekstilne završne obloge, plastiku, cement.[3]

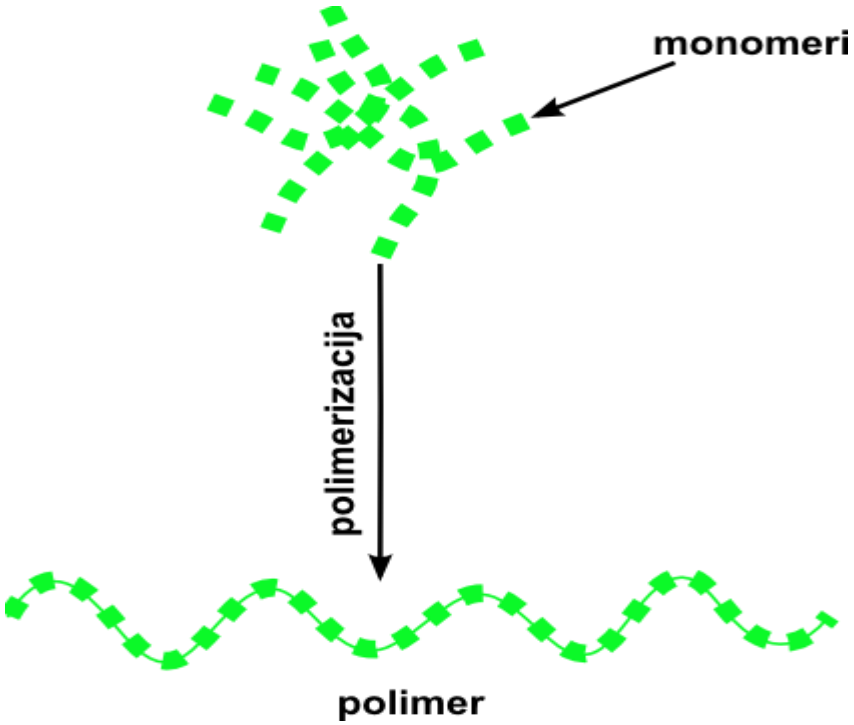
Cilj ovog rada je sintetizirati poli(vinil-acetata) (PVAC) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata te dobiveni PVAC karakterizirati pomoću infracrvene spektroskopije, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize.

.

1. OPĆI DIO

1.1. OPĆENITO O POLIMERIMA

Polimeri su kondeziran sustav markomolekula. To su visokomolekulski spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulskih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama. Polimer se sastoji od dugih, savitljivih makromolekula, slično vrpci konca, koji stalno mjenja oblik i ne sadrži određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica (mera), već taj broj mora bit dovoljno velik, da se po definiciji IUPAC-a, s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mjenja. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije uobičajno su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, koje se nazivaju oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10 000 otapaju se uz predhodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna.4 Na slici 1 vidi se shematski prikaz polimerizacije.



Slika 1. Shematski prikaz polimerizacije[5]

Polimerne tvari se dijele na nekoliko načina i skupina:

1. Prema podrijetlu:

A) Prirodni polimeri npr., celuloza, škrob, pamuk,biopolimeri, itd.

B) Sintetski polimeri:

a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:

- stupnjeviti
- lančani

b) prema vrsti ponavljanih jedinica:

- homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica, mera)
- kopolimeri (dvije ili više vrsta mera)

c) prema oblicima makromolekula:

- linearne, granate, umrežene, trodimezionalne.[4]

2. Prema primjenskim svojstvima:

A) Poliplasti (plastični materijali):

a) plastomeri (termoplastične mase) su tvari koje se mogu zagrijavati do temperature mekšanja ili taljenja bez promjene kemijskog sastava i pri tim temperaturama mogu se oblikovati te hlađenjem zadržavaju taj oblik.[4]

Na slici 2 vidi se ponašanje termoplastičnog polimera i duromera tijekom zagrijavanja.



Slika 2. Ponašanje termoplastičnog polimera i duromera tijekom zagrijavanja.[6]

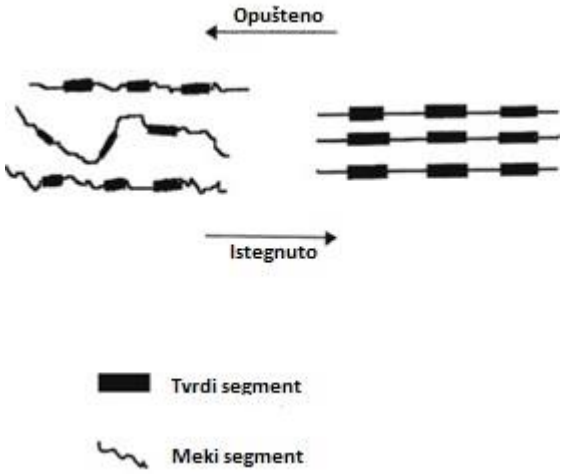
b) duromeri (toplinski stabilne plastične mase) su netaljive i netopljive polimerne tvari trodimenzionalne, umrežene strukture koja nastaje tijekom prerade. Pri dovoljno visokim temperaturama razgrađuju se zbog kidanja primarnih kemijskih veza.[4]



Slika 3. Automobilska guma[7]

B) Elastomeri (guma) su amorfne polimerne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju te imaju svojstvo elastične deformacije.

C) Elastoplastomeri (termoplastične gume ili termoplastični elastomeri) su tvari koje se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenoj temperaturi poput plastomera.[4] Na slici 4 prikazan je polimerni lanac elastičnog polimera.



Slika 4. Prikaz polimernih lanaca elastičnog polimera[8]

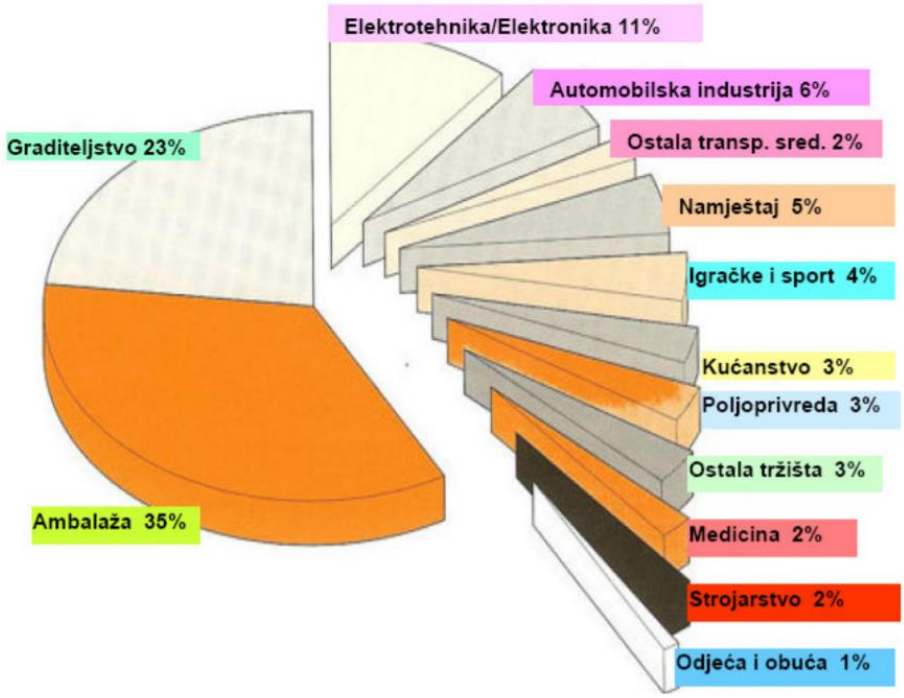
D) Vlakna

E) Premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri.[4]



Slika 5. PVAC ljepilo[9]

Polimerni se materijali primjenjuju na gotovo svim područjima čovjekove djelatnosti i njihova uporaba kontinuirano raste. Teško je dosjetiti se nekog modernog proizvoda, a da u njemu nema bar malo plastike. Tržište polimernih materijala i tvorevina moguće je podjeliti u nekoliko skupina: ambalaža, građevinarstvo i konstrukcijski elementi, elektroindustrija, elektronika i telekomunikacije, automobilska industrija i transportna oprema, namještaj, kućanska oprema, poljoprivreda, medicina, oprema za sport i rekreaciju i ostalo.[4] Tijekom prvog desetljeća 21. stoljeća proizvedeno je više plastike nego tijekom cijelog 20. stoljeća. Proizvodnja plastike naglo raste i prati rast svjetske populacije. Izvorno predstavljena kao prilično loša imitacija prirodnih materijala, poput svile, prirodne gume i bjelokosti, moderna plastika pojavila se kao napredni materijal s prilagođenim svojstvima koja su bolja od prirodnih materijala. Sintetički polimeri konstruirani su tako da udovolje zahtjevima raznih tehnologija. Plastika predstavlja važnu ulogu u svakodnevnom životu. Bez plastike, visoka kvaliteta suvremenog života uz sigurnu opskrbu hranom, vodom i energijom ne bi bila izvediva.[10] Na slici 6 vidi se područje primjene polimernih materijala.



Slika 6. Područja primjene polimernih materijala[11]

1.2. PROCESI POLIMERIZACIJE

Reakcije polimerizacije predstavljaju međusobno povezivanje monomera i mogu se odvijati različitim mehanizmima. Prema mehanizmu i kinetici mogu se podijeliti u dvije skupine:

a) stupnjevite reakcije polimerizacije

b) lančane reakcije polimerizacije.[4]

STUPNJEVITA POLIMERIZACIJA

Mehanizmom stupnjevitih polimerizacija reagiraju monomeri koji sadrže najčešće karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcijske skupine. Općenito reagiraju dvije vrste molekula s tim da svaka sadrži po dvije istovrsne funkcijske skupine ili što je rijeđi slučaj,dvije se funkcijske skupine nalaze na istoj monomernoj molekuli. Te vrste reakcija mogu se smatrati potpuno klasičnim organskim reakcijama, kojima nastaju linearne makromolekule kad reagiraju bifunkcionalne makromolekule, monomeri, a molekulski umrežene makromolekule kad su monomeri smjese bifunkciijskih i polifunkcijskih molekula. Ukupna reakcija polimerizacije zbiva

se nizom postupnih, elementarnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekulske vrste, od monomera do molekula vrlo velikih molekulskih masa:[12]



Slika 7. Prikaz mehanizma stupnjevite polimerizacije[13]

Zato su osnovna svojstva reakcija stupnjevitih polimerizacija nestanak molekula monomera u kratkom vremenu nakon početka reakcije i postupni porast stupnja polimerizacije odnosno molekulske mase te konverzije s vremenom trajanja reakcije. Pri samom kraju tog procesa dolazi do naglog porasta stupnja polimerizacije koji postiže vrijednosti od 200 do 500 što je dovoljno za većinu praktičnih primjena polimera.[12] Slika 7 prikazuje mehzanizam stupnjevite polimerizacije.

LANČANA POLIMERIZACIJA

Lančana polimerizacija je reakcija u kojoj se monomeri vežu jedan za drugi adicijom tvoreći duge lance. Monomer mora imati jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza. Da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom, koja može biti slobodni radikal ili ion. Prema tome razlikuju se radikalna i ionska lančana polimerizacija.[12]

Radikalna lančana polimerizacija

Slobodni radikal obično nastaje raspadom relativno nestabilne tvari, inicijatora pod utjecajem topline ili nekog drugog oblika energije. Kao inicijatori najčešće se koriste organski peroksidi, hidroperoksidi, azo spojevi, neki redoks sustavi, itd. Na primjer, zagrijavanjem benzoilperoksida nastaju dva benziol radikala. Slobodni benzoil radikal adirat će se na nezasićeni monomer, npr. vinilmonomer, pri čemu će nastati novi radikal u vrlo kratkom vremenu. Na taj radikal sukcesivno se adiraju daljnje monomerne molekule i stvara se polimerni radikal, odnosno polimerni lanac raste. Konačno se u

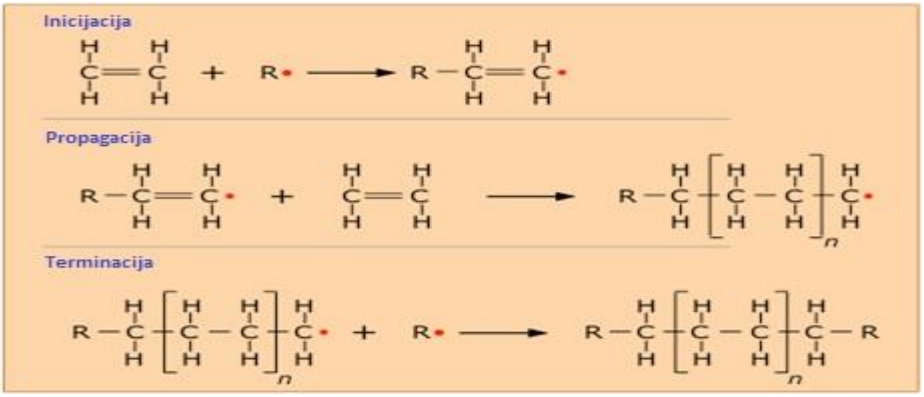
reakciji dvaju slobodnih radikala prekida njihov rast i nastaju jedna ili dvije inaktivne polimerne molekule.[12]

Ionska lančana polimerizacija

Kod ionske polimerizacije aktivni krajevi rastućih polimernih lanaca nose negativni ili pozitivni naboj pa je polimerizacija anionska ili kationska. Rast se u ovim lančanim reakcijama odvija sukcesivnim adicijama monomernih jedinica na nabijene ("reaktivne") krajnje skupine rastućih lanaca. Mehanizmi ovih polimerizacija manje su poznati nego mehanizam polimerizacije preko slobodnih radikala iz više razloga. Reakcijski sustavi najčešće su heterogeni budući da uključuju anorganski katalizator i organski monomer. Dobiveni polimeri imaju često vrlo velike molekulske mase, a reakcija se odvija velikom brzinom, posebno pri niskim temperaturama, te je teško pratiti kinetiku pa čak i postići reproducibilne rezultate. Iniciranje ionskih polimerizacija odvija se pomoću katalizatora koji se razlažu na ione. Nastali ion aktivira monomer uz stvaranje novog iona (aniona ili kationa).

Za kationsku polimerizaciju tipični katalizatori su jake kiseline (H_2SO_4, HCl,$HClO_4$) ili Lewisove kiseline ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$).

Mehanizam anionske polimerizacije sličan je mehanizmu kationske polimerizacije. Katalizator disocijacijom stvara anion, npr. kalijev amid stvara amidni ion koji napada monomer stvarajući negativni monomer ion. Taj anion reagira sa sljedećim monomerom, itd., odnosno lanac raste adicijom monomera na aktivni kraj rastućeg lanca sve dok ne dođe do završetka lanca. Tipični katalizatori za anionsku polimerizaciju su alkalijski metali u tekućem amonijaku (npr. KNH_2), alkili alkalnih metala (npr. butil-litijum C_4H_9Li), te Grignard-ovi reagensi (RMgX).[12] Na slici 8 vidi se prikaz stupnjevite polimerizacije (inicijacija, propagacija i terminacija).

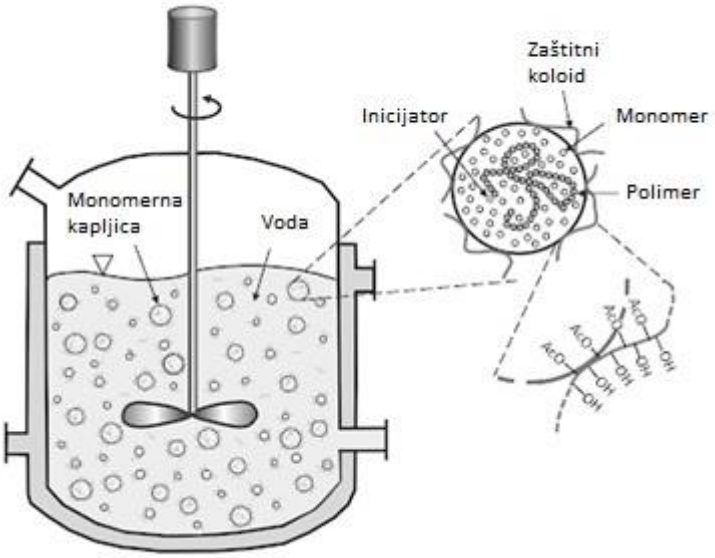


Slika 8. Prikaz lančane polimerizacije[14]

1.3. METODE POLIMERIZACIJE

Metode polimerizacije se dijele na homogene i heterogene polimerizacijske procese. Homogeni polimerizacijski procesi se dijele na polimerizaciju u masi i polimerizaciju u otopini.[4]

Polimerizacija u masi je primjenjiva samo kad je polimer topljiv u vlastitom monomeru. Iz tog razloga se dobivaju polimeri visoke čistoće, što je i temeljna prednost ovog procesa. Moguće je naići na poteškoće kada se izvodi lančana polimerizacija jer je problem održati stalnu temperaturu pa se lančana polimerizacija provodi pri nižim konverzijama ili se s povećanjem konverzije povećava i temperatura reakcijske smjese. Polimerizacija u masi uobičajeni je postupak za dobivanje polimera mehanizmom stupnjevitih reakcija polimerizacije.[4] Slika 9 prikazuje polimerizaciju u masi.



Slika 9. Polimerizacija u masi[15]

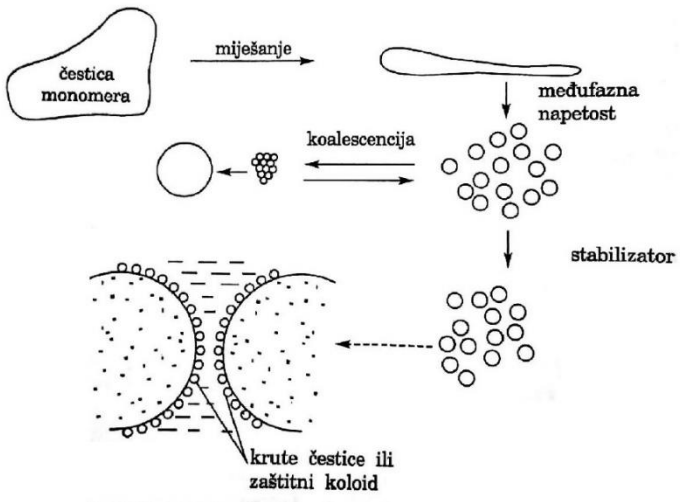
Polimerizacija u otopini se provodi u otapalima u kojima su dobro topljivi i monomeri i nastali polimeri pa može teći i pri visokim koncentracijama. Prednost polimerizacije u otopini je olakšana kontrola temperature procesa jer se lagano odvodi toplina reakcije, a također se bez većih poteškoća održava i homogenost smjese. Mana ovog procesa je to što se otapalo mora naknadno isparavati.[4]

Heterogeni polimerizacijski procesi se dijele na:

Heterogena polimerizacija u masi se provodi ako nastali polimer nije topljiv u vlastitom monomeru. Zbog toga i kod malih konverzija dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer. Brzina polimerizacija i molekulska masa nastalog polimera veća je nego kod odgovarajućih homogenih polimerizacija zbog smanjene brzine reakcije terminacije.[4]

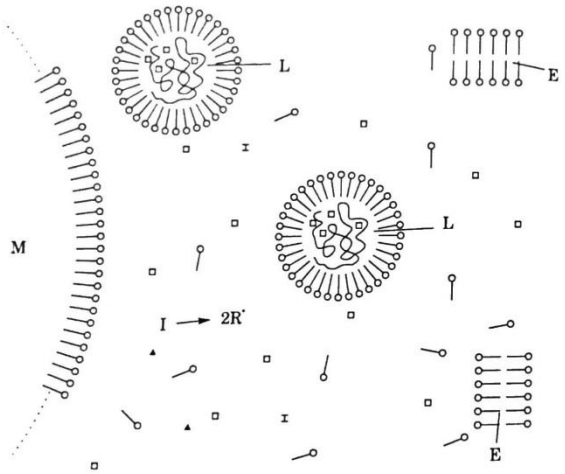
Heterogena polimerizacija u otopini se provodi kada je monomer topljiv u određenom otapalu, a nastali polimer netopljiv. Prednost ove vrste polimerizacije u odnosu prema homogenim procesima je relativno mala viskoznost što omogućuje brže miješanje i brzi prijenos topline. Uobičajno se dobiva polimer u obliku odvojenih čestica suspendiranih u smjesi.[4]

Suspenzijska polimerizacija je proces polimerizacije u kojem se reakcija zbiva u česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju. Prednost ovog procesa, u odnosu na polimerizaciju u masi, upravo je laka izmjena topline, jednostavna regulacija temperature, mala viskoznost sustava koja je stalna tijekom cijele reakcije, a određena je viskoznošću kontinuiteta, vodene faze te jednostavno odvajanje nastalih polimernih čestica. Međutim, glavni nedostatak suspenzijske polimerizacije je mogućnost gubitka stabilnosti disperzije monomer-polimer spajanjem čestica u veće nakupine, odnosno njihove potpune koalescencije, što često dovodi do sljepljivanja ukupne mase u reaktoru.[4] Slika 10 prikazuje stabilizaciju čestica pri suspenzijskoj polimerizaciji.



Slika 10. Stabilizacija čestica pri suspenzijskoj polimerizaciji[16]

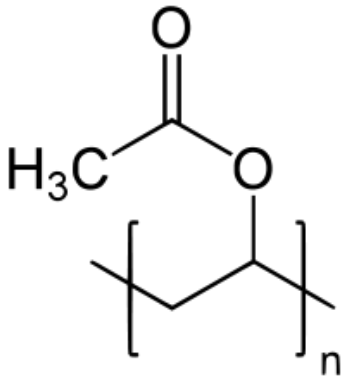
Emulzijska polimerizacija vrsta je lančanih polimerizacija kad se reakcija provodi s monomerima koji se s pomoću površinsko-aktivnih tvari, emulgatora nalaze u obliku vodenih emulzija. Nakon završene reakcije dobiva se koloidna disperzija polimera tzv. lateks, veličine čestica 0,1...3 μm pa se te polimerizacije katkad nazivaju i disperzijskim polimerizacijama. Proces uspješno teče samo s monomerima relativno male topljivosti u vodi i s vodotopljivim radikalnim inicijatorima. U usporedbi s procesima u masi, otopini i suspenziji, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa te je jednostavno odvoditi reakcijsku toplinu. Dobivene polimerne disperzije male su viskoznosti pa proizvod sadrži i do 60% polimerne mase. Nedostatak emulzijskih polimerizacija je onečišćenje nastalog polimera s emulgatorom, a potrebno je ukloniti i vodu, osim kad se lateks izravno upotrebljava, kao u slučaju premaza ili ljepila. Temeljni sastojci sustava emulzijskih polimerizacija jesu: monomeri, inicijator i disperzijski medij. Voda je u većini slučajeva disperzijski medij, katkad uz dodatak drugih sastojaka, alkohola, glikola i slično, osobito ako se proces provodi pri niskim temperaturama. Emulgatori su površinski aktivne tvari jer smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevinama kao što su monomeri i voda, a sastoje se od hidrofilnog i hidrofobnog dijela molekule. Hidrofobni dio je najčešće dugolančani ugljikovodik, a prema prirodi hidrofilnog dijela razvrstavaju se na anionske, kationske i neionske emulgatore. Kationski i anionski emulgatori znatno utječu na djelotvornost mnogih inicijatora i zato se rjeđe upotrebljavaju. Neionski emulgatori su pretežito niskomolekulskih kopolimeri etilen-oskida i propilen-oksida, esteri polihidroksidnih alkohola ili alkil fenola, a zatim polimerni emulgatori kao poli(vinil-alkohol), poli(vinil-pirolidol) i modificirana celuloza ili škrob kao što je hidroksietil celuloza. U vodenim otopinama, pri niskim temperaturama, emulgator stvara prave molekulske otopine, međutim povećanjem koncentracije nastaju štapićaste koloidne nakupine, *micele,* sastavljene od oko 50 do 100 molekula. Molekule emulgatora tako su orijentirane da su sve polarne, hidrofilne skupine okrenute prema vanjskom, vodenom sloju, a ugljikovodični, liofilni dijelovi prema unutranjem dijelu nakupine. Monomeri pogodni u emulzijskim polimerizacijama slabo su topljivi u vodi, međutim, u prisutnosti emulgatora topljivost se povećava pa se njihov pretežiti dio nalazi koncentriran unutar micela.[4] Na slici 11 vidi se shematski prikaz emulzijske polimerizacije.



Slika 11. Shema emulzijske polimerizacije: kapljice (M), molekule onomera (□), micele emulgatora (E), čestice lateksa (L), inicijator (I) i slobodni radikali (R)[17]

1.4. POLI(VINIL-ACETAT) (PVAC)

Poli(vinil-acetat) se uglavnom dobiva polimerizacijom vinil-acetata postupkom u emulziji (>90%), a manjim dijelom u masi, otopini ili suspenziji.[2] To je sintetski polimer, kemijske formule $C_4H_6O_2$. Pripada skupini polivinil estera.[12] Najviše se upotrebljava izravno u obliku emulzije s masenim udjelom polimerne tvari do 50%. Niskog je stakliša (Tg=28°C) te se pri nižim temperaturama ponaša kao plastomer, a pri višim kao elastomer. PVAC je toplinski relativno nestabilan polimer jer se pri temperaturama višim od 150°C naglo razgrađuje uz nastajanje octene kiseline. Otapa se u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima.[2]



Slika 12. Poli(vinil-acetat)[18]

Brzina reakcije emulzijske polimerizacije vinil-acetata je relativno velika tj. veća je od brzine polimerizacije stirena ili metil-metakrilata. Zbog navedenog razloga se provodi ili postupnim dodavanjem monomera i dijela inicijatora ili pri temperaturama vrelišta monomera koje iznosi 73°C. Pri kraju procesa temperatura se povisi do 90°C i tako se postigne potpuna konverzija uz neznatne količine ostatnog monomera. Emulzijskom polimerizacijom nastaje polimer velike molekulske mase koja se smanjuje dodavanjem prijenosnika lančane reakcije. Najčešći prijenosnici su aldehidi, tioli i ugljikov tetraklorid. Procesom u otopini smanjuje se granatost makromolekula PVAC-a jer su otapala najčešće i prijenosnici lančane reakcije.[2]



Slika 13. Polimerizacija iz vinil-acetata u PVAC[19]

Za proizvodnju poli(vinil-alkohola) odnosno poli(vinil-acetata) najčešće služi poli(vinil-acetat) dobiven u suspenziji.[2] PVAC je premekan i ima preveliko ″hladno tečenje″ da bi se upotrebljavao kao oblikovana plastika. To je bez sumnje povezano s činjenicom da je prijelaz temperature staklišta blizu 28°C, što je malo iznad uobičajne temperature okoline. Gutoća mu je 1,19 g/cm^3, a indeks loma 1,47. Trgovački PVAC je ataktičan i, budući da ne kristalizira, proziran (osim u slučaju kada sadrži emulgatore). Uspješno se koristi u emulzijskim bojama, kao ljepilo za tekstil, drvo i papir te kao ″trajni škrob″. Proizvođači proizvode različite vrste PVAC-a koji se razlikuju u molekulskoj težini i u prirodi kopolimera. Obično se isporučuje kao emulzija koja se razlikuje u veličini čestica, znaku naboja na čestici, pH-u vodene faze i drugim pojedinostima.[20] Slika 12 prikazuje PVAC, a slika 13 polimerizaciju iz vinivl-acetata u PVAC.



Slika 14. Primjena PVAC-a u premazima i drvnoj industiji[21]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. SINTEZA PVAC-a

U tablici 1 prikazani su reaktanti i pribor potreban za provedbu sinteze PVAC-a.

Tablica 1. Reaktanti i pribor potrebni za provedbu sinteze PVAC-a

REAKTANTI:	PRIBOR:
1. vinil-acetat	1. grijač
2. poli(vinil-alkohol)	2. kontaktni termometar
3. inicijator (H_2O_2 i/ili Na-persulfat)	3. termometar
4. voda destilirana	4. lijevak za dokapavanje monomera
5. pufer ($NaHCO_3$)	5. povratno hladilo
6. lijevak za dokapavanje inicijatora	
7. reakcijska posuda	
8. miješalica	
9. vodena kupelj	

Na slici 15 prikazana je aparatura za emulzijsku polimerizaciju vinil-acetata.



Slika 15. Aparatura za emulzijsku polimerizaciju vinil-acetata

Postupak rada:

Ovim postupkom dobiva se disperzija poli(vinil-acetata), koja se upotrebljava za pripravu ljepila. Tablica 2 prikazuje sastav reakcijske smjese.

Tablica 2. Sastav reakcijske smjese

Sastav reakcijske smjese	**% mas.**
vinil-acetat	88,0
poli(vinil-alkohol)	12,0
inicijator (H_2O_2 i/ili Na-persulfat)	0,8
voda destilirana	99,0
pufer ($NaHCO_3$)	0,2

1. faza – Priprava podloge

U reakcijsku posudu opremljenu miješalom i povratnim hladilom i uronjenu u vodenu kupelj ulije se otopina poli(vinil-alkohola) (12 g PVA/80 g vode). Zatim se doda 25% od ukupne količine monomera te se reakcijska smjesa zagrije do 40 °C, kroz 20 minuta. Pri temperaturi od 40 °C doda se vodena otopina inicijatora natrij-persulfata i zagrijava do 60 °C. Količina natrij-persulfata otopljena u 12 mL destilirane vode ovisi o zadanom omjeru inicijatora. Kad se postigne 60 °C obustavi se grijanje i doda inicijator H_2O_2. Količina dodanog H_2O_2 ovisi o zadanom omjeru inicijatora. Pritom se temperatura reakcijske smjese povisi za 5-7 °C te se reakcijska smjesa miješa 1 sat pri 66-68 °C. Prvobitno bistra otopina postaje tijekom ove faze mutna, što je znak da su nastale male čestice lateksa.[12]

2. faza – Dokapavanje monomera

Preostala količina monomera postupno se dokapava u reakcijsku posudu tijekom 2-3 sata, pri temperaturi 66-68 °C. Refluks je neznatan. Dokapavanjem monomera reakcijska smjesa postaje mliječno bijele boje.[12]

3. faza – Završetak reakcije

Nakon što se dokapao sav monomer temperatura reakcijske smjese povisi se na 85 °C i grije 1 sat sa svrhom uklanjanja neproreagiranog monomera. Zatim se dodaju pufer, otopina natrijeva bikarbonata (0,2 g/7 g vode) te se reakcijska smjesa, uz neprestano miješanje, ohladi na 25 °C. Dobiveni lateks sadrži manje od 1% nekonvertiranog monomera. Polimer se precipitira iz lateksa dodatkom trostrukog volumena (~300 450 mL) zasićene otopine natrijeva klorida (topljivost NaCl je 35,7 g/100 g vode pri 0 °C te 39,12 g/100 g vode pri 100 °C) uz miješanje. Istaloženi PVAC filtrira se na Büchnerovom lijeku, a zatim suši u vakuumu pri 50 °C.

2.2. KARAKTERIZACIJA PVAC-a

2.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) primijenjena je za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAC-a emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata. U tu svrhu upotrijebljen je FT-IR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FT-IR spektrogrami snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

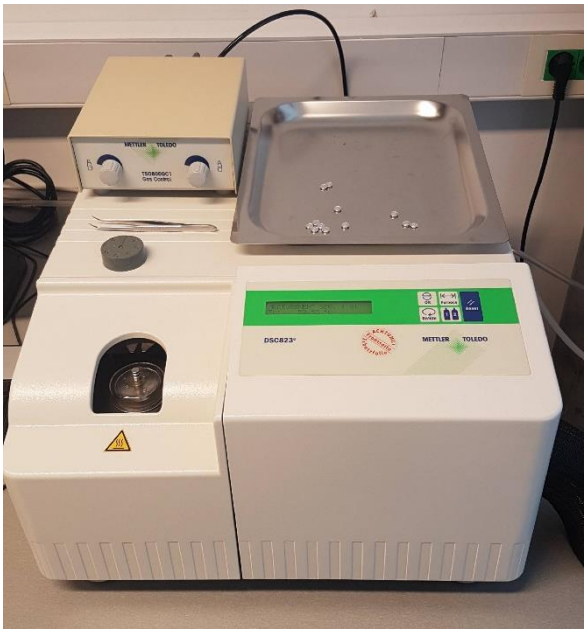


Slika 16. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca. Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka. Slika 16 prikazuje FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom.

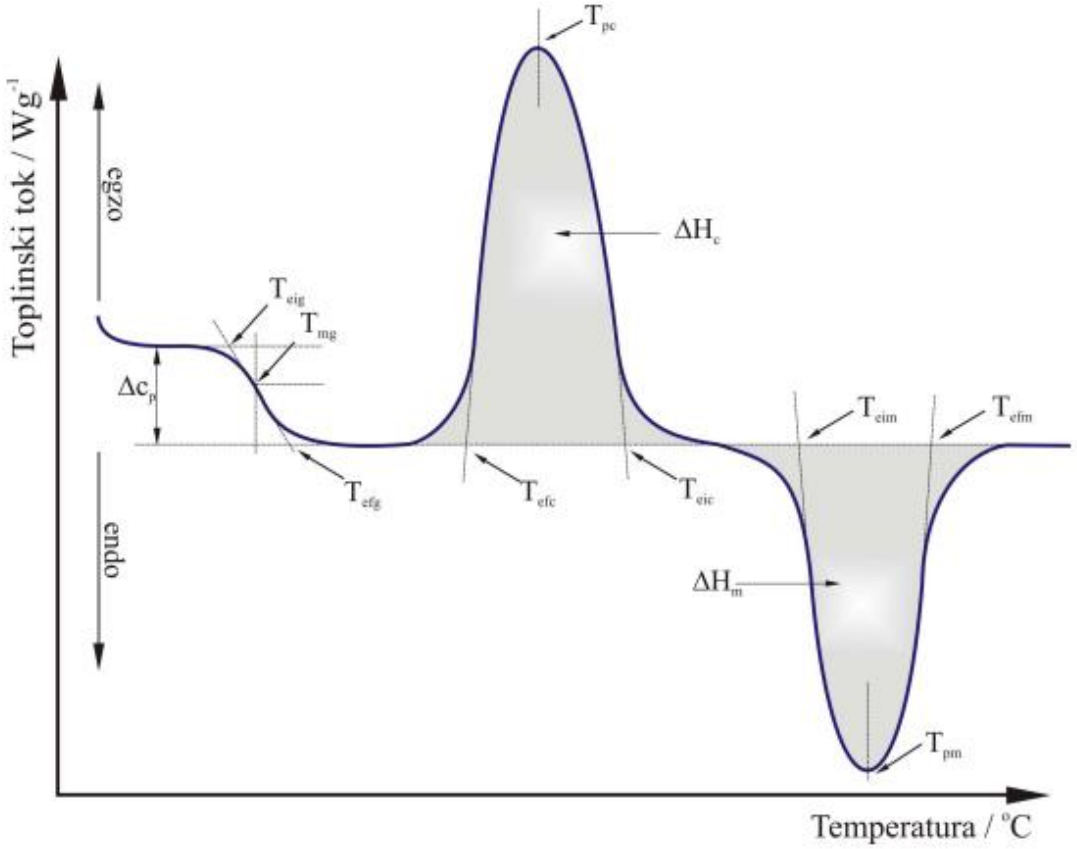
2.2.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

Određivanje toplinskih svojstava pripravljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) u struji dušika (30 cm^3min^{-1}) od (-30) °C do 80 °C brzinom od 20 °Cmin^{-1}. Slika 17 prikazuje diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo).



Slika 17. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823^e (Mettler Toledo)

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STARe software-a. Na slici 18 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u uzorku i iz kojeg se izravno mogu očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod endotermnog ili egzotermnog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije zbog čega je DSC uređaj u biti kalorimetar.[22]



Slika 18. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti[23]

Slijedi tablica 3 koja prikazuje određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2:2013[24] i HRN EN ISO 11357-3: 2011.[25]

Tablica 3. Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2:2013[24] i HRN EN ISO 11357-3: 2011[25]

Značajka	**Oznaka**
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C
	T_{mg} - midpoint temperatura / °C
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C
	Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $Jg^{-1}{}^{o}C^{-1}$
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C
	ΔH_m - toplina taljenja / Jg^{-1}
Kristalište	T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C
	ΔH_c - toplina kristalizacije / Jg^{-1}

2.2.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

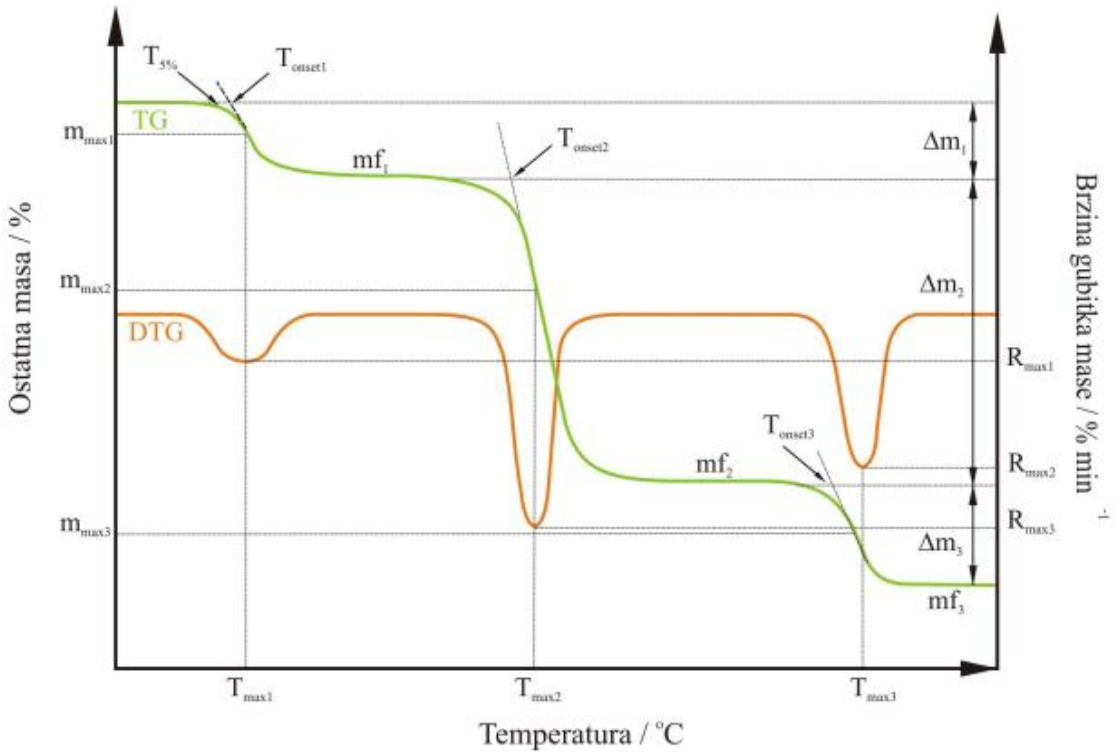
Toplinska razgradnja sintetiziranog PVAC-a provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (PerkinElmer, SAD) (slika 19) u struji dušika (20 cm^3min^{-1}) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je (10±0,5) mg. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području (50-600) °C pri brzini zagrijavanja od 10 $°Cmin^{-1}$.



Slika 19. Termogravimetar Pyris TGA

Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima stalne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo, itd.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja, ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi, slika 20.



Slika 20. Određivanje značajki TG/DTG krivulja[23]

Iz TG/DTG krivulja na slici 20 određene su sljedeće značajke:

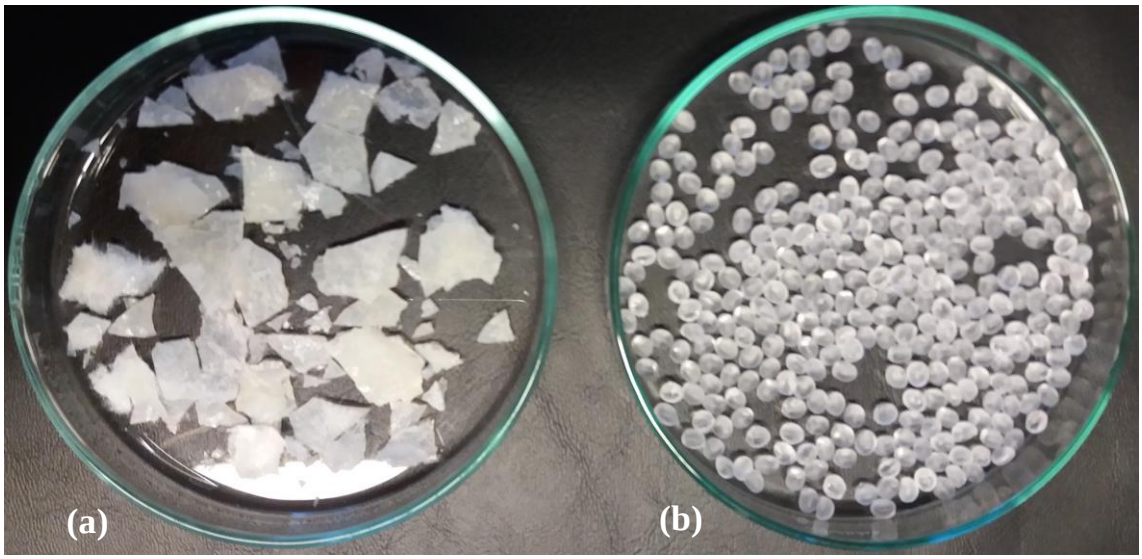
- ✓ temperatura početka razgradnje uzorka (T_{onset} / °C), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje;
- ✓ temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$ / °C);
- ✓ temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max} / °C), odgovara minimumu DTG krivulje;
- ✓ maksimalna brzina razgradnje (R_{max} / %min^{-1});
- ✓ gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju (Δm / %);
- ✓ ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje (m_f / %).

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. SINTEZA POLI(VINIL-ACETATA)

Nakon sušenja, rezultat emulzijske polimerizacije vinil-acetata, provedene prema postupku rada opisanom u eksperimentalnom dijelu rada, je bijeli polimer u obliku tvrdih listića prikazan na slici 21(a).



Slika 21. Sintetizirani (a) i izvorni (b) PVAC

3.2. KARAKTERIZACIJA PVAC-a

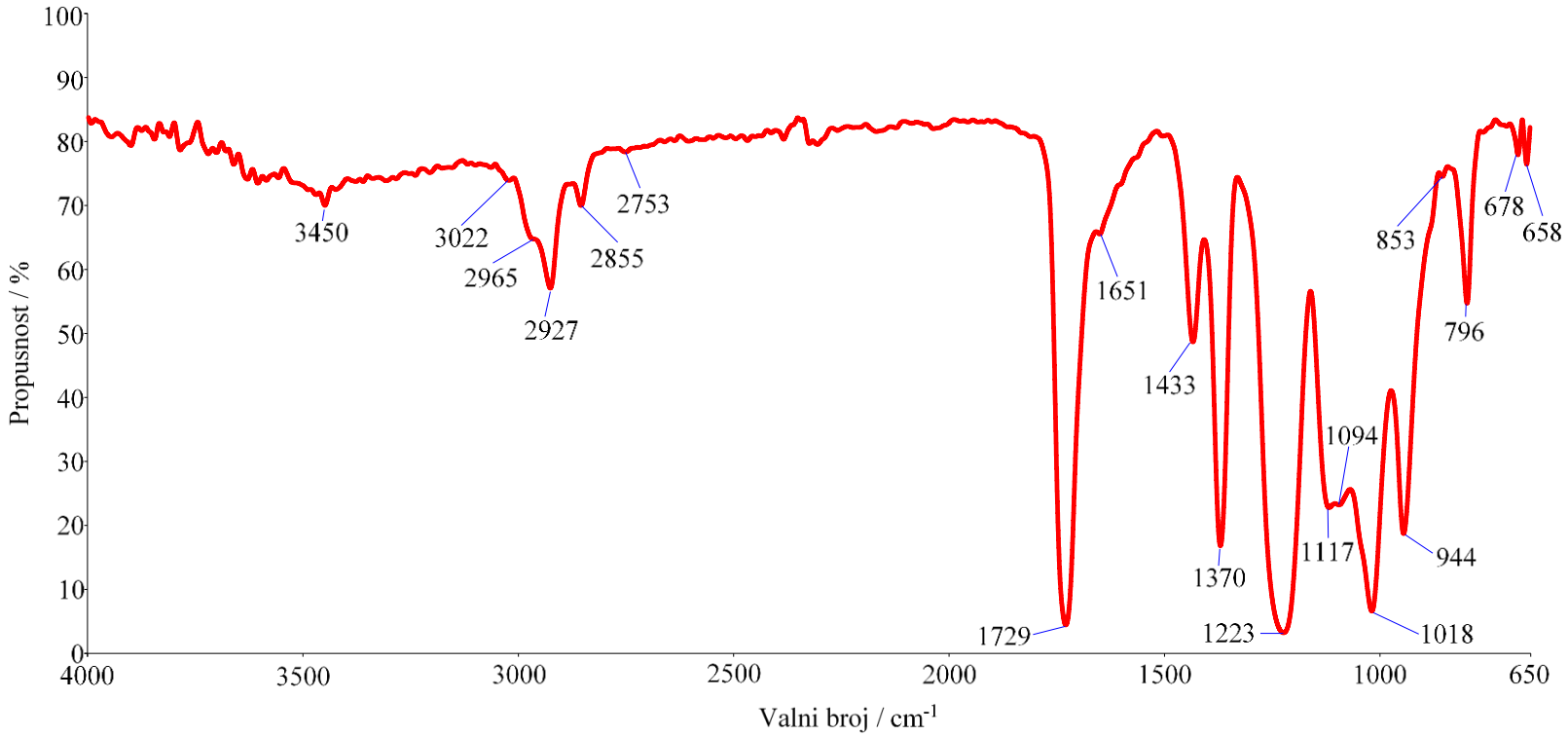
Poradi usporedbe, a i s ciljem karakterizacije PVAC-a dobivenog emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata u ovom radu, provedena je i karakterizacija industrijski dobivenog PVAC-a u obliku kuglica (slika 21(b)), kupljenog od proizvođača Sigma-Aldrich (Njemačka) molekulske mase 100 000 $gmol^{-1}$. U daljnjem tekstu PVAC dobiven emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata u ovom radu označavat će se kao „sintetizirani PVAC“, dok će industrijski imati oznaku „izvorni PVAC“.

3.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM

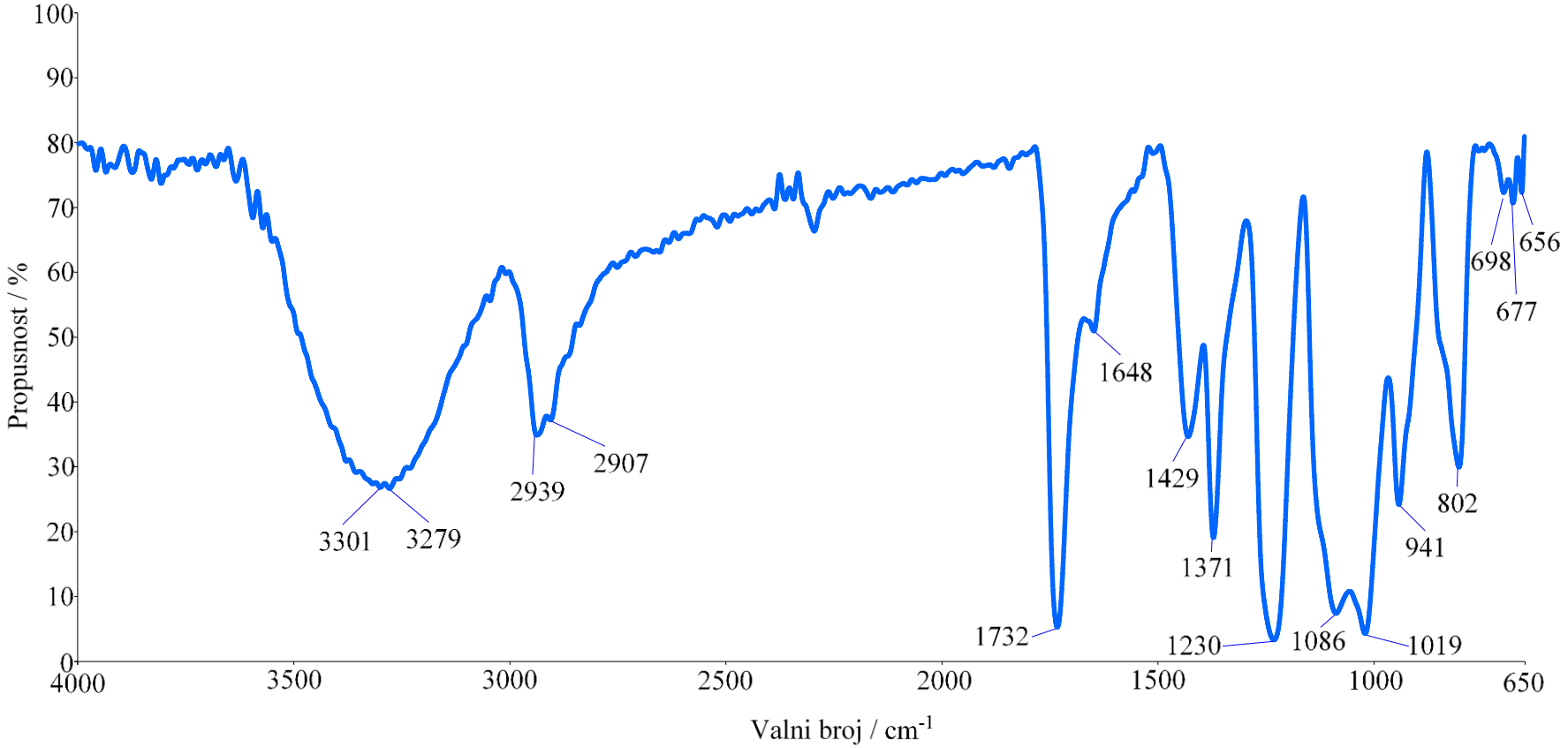
Analiza FT-IR spektara izvornog i sintetiziranog PVAC-a provedena je kako bi se moglo zaključiti o uspješnosti sinteze poli(vinil-acetata) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata. IR-spektroskopija je vrlo česta metoda karakterizacije polimera, a između ostalog omogućava informacije o kemijskoj strukturi (identifikaciji polimera). Konačna potvrda o kemijskoj strukturi postiže se usporedbom dobivenog IR-spektra sa spektrom pretpostavljenog spoja, navedenim u literaturi (bazi podataka) ili bazi podataka u računalu. Računalo pretražuje područje preklapanja frekvencija i intenziteta eksperimentom određenih apsorpcijskih vrpci s vrpcama iz pohranjenih spektara i daje ime spoja ili spojeva najvećeg koeficijenta (%) sličnosti (korelacije).[22]

FT-IR spektrogrami izvornog i sintetiziranog PVAC-a prikazani su na slikama 22-24, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci dani su u tablici 4. Pretraživanjem baze podataka (IR Search) može se zaključiti da je riječ o PVAC-u s koeficijentom korelacije 87,4% (sintetizirani), odnosno 88,8% (izvorni). Međusobnom usporedbom dobivenih FT-IR spektrograma koeficijent korelacije iznosi 87,7%. Razlike u vrijednosti koeficijenta korelacije izvornog i sintetiziranog PVAC-a su zanemarive. Međutim, vrijednosti izračunatih koeficijenata korelacije nisu dovoljno velike (> 98%) kako bi se sa sigurnošću moglo potvrditi da su izvorni i sintetizirani polimeri u biti PVAC. Razlog ovoj činjenici može biti primjena HATR tehnike koja zahtijeva izrazito bliski kontakt uzorka s ZnSe kristalom. Oblik i konzistencija uzoraka istraživanih polimera očigledno nisu omogućili postizanje kvalitetnijeg spektroskopiranja. Stoga se pristupilo pretraživanju odgovarajuće znanstvene literature. Na spektru izvornog PVAC-a (slika 22) jasno se uočavaju karakteristične vibracijske vrpce. Čisti PVAC može se prepoznati po neizostavnoj vibraciji istezanja C=O skupine pri 1729 cm^{-1} (ester). Osim ove vrpce ističu se vibracije savijanja u ravnini C-O skupine pri 1223 cm^{-1} te udvojena vrpca (*doublet*) koja odgovara asimetričnoj vibraciji CH_3 skupine pri 1370 cm^{-1}, odnosno asimetričnoj deformaciji CH_2 skupine pri 1433 cm^{-1}.[26] Ostale karakteristične vrpce sumirane su u tablici 4.

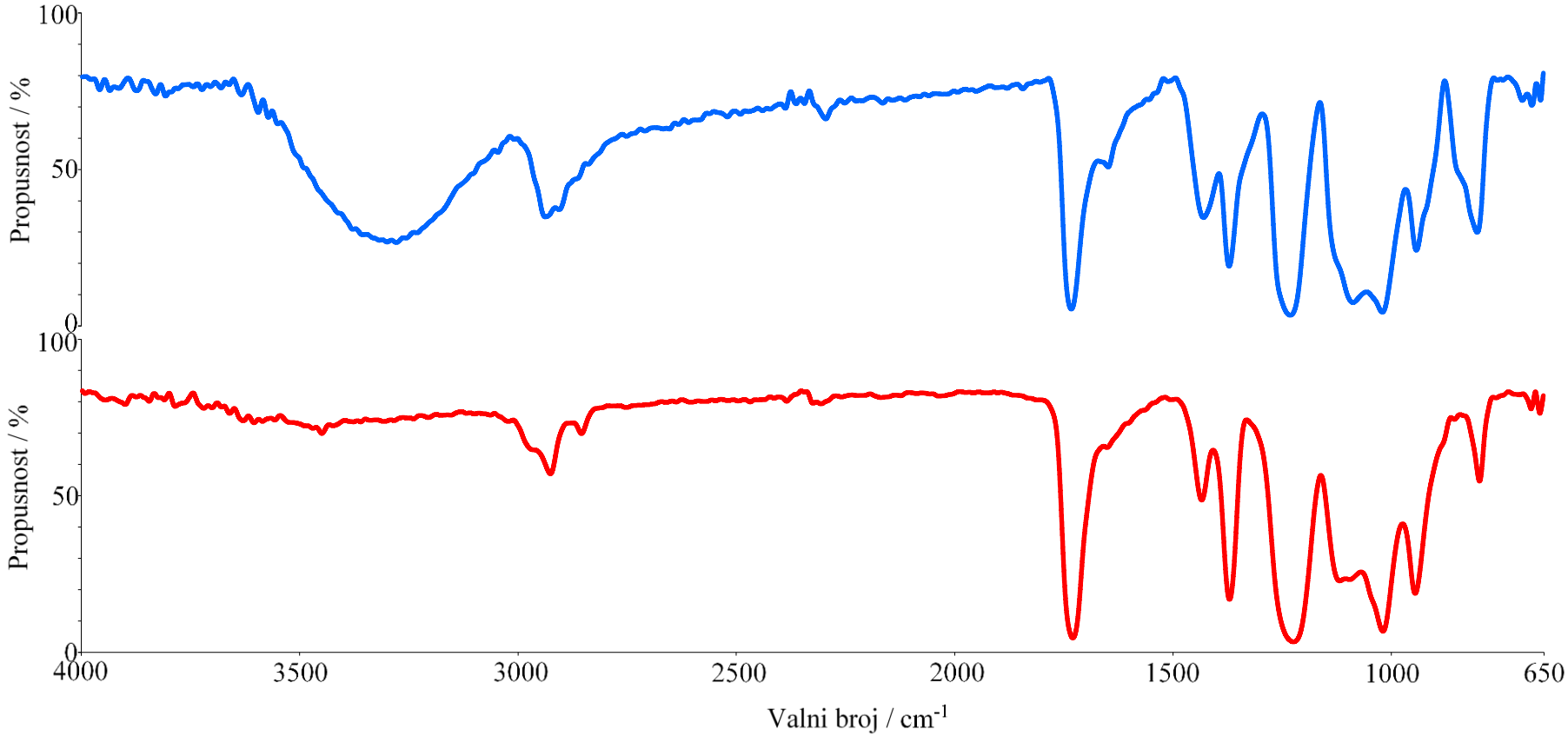
.



Slika 22. FT-IR spektrogram uzorka izvornog PVAC-a



Slika 23. FT-IR spektrogram uzorka sintetiziranog PVAC-a



Slika 24. Usporedni prikaz FT-IR spektrograma uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAC-a

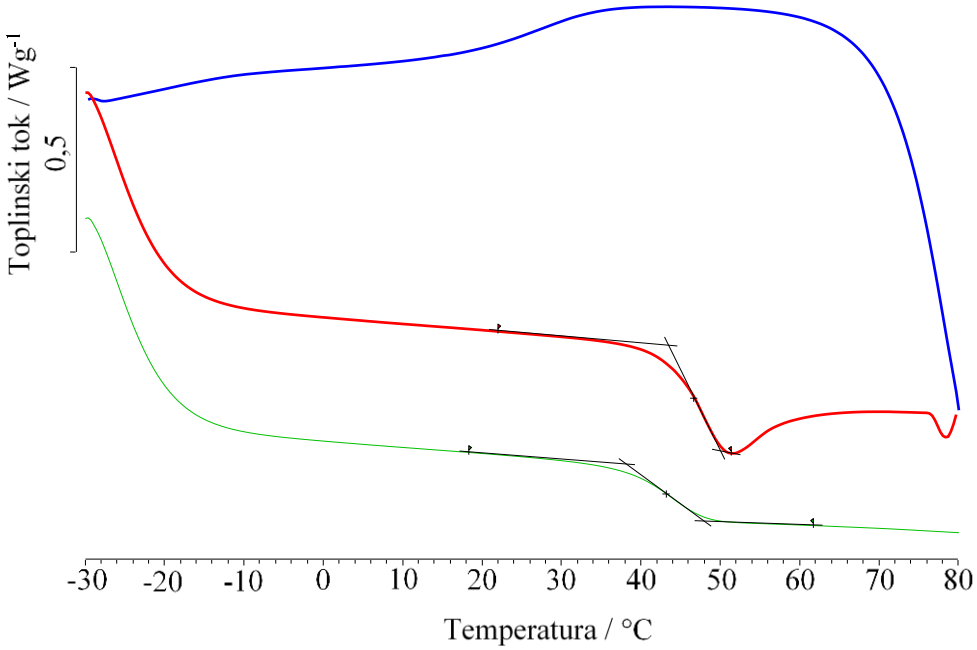
Tablica 4. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci uzoraka izvornog i sintetiziranog PVAC-a

	Izvorni	Sintetizirani	Značajka	Literatura
Valni broj / cm^{-1}	-	3301	vibracija rastezanja OH	Mojet et al.[27]
	2965	2939	C-H asimetrično rastezanje u CH_3	Devi et al.[26]
	2927	2907	C-H asimetrično rastezanje u CH_2	Devi et al.[26]
	2855	-	C-H simetrično rastezanje u CH_3	Devi et al.[26]
	1729	1732	C=O rastezanje	Devi et al.[26]
	1433	1429	CH_2 asimetrična deformacija	Devi et al.[26]
	1370	1371	CH_3 asimetrična deformacija	Devi et al.[26]
	1223	1230	C-O vibracije rastezanja	Bubev et al[28]
	1117	-	C-O-C simetrična vibracija	Al-Hassany et al.[29]
	1018	1019	C-O vibracije rastezanja	Bubev et al.[28]
	944	941	CH_3 simetrična deformacija izvan ravnine (*waging*)	Devi et al.[26]
	796	802	CH_3 asimetrično njihanje u ravnini (*rocking*)	Devi et al.[26]

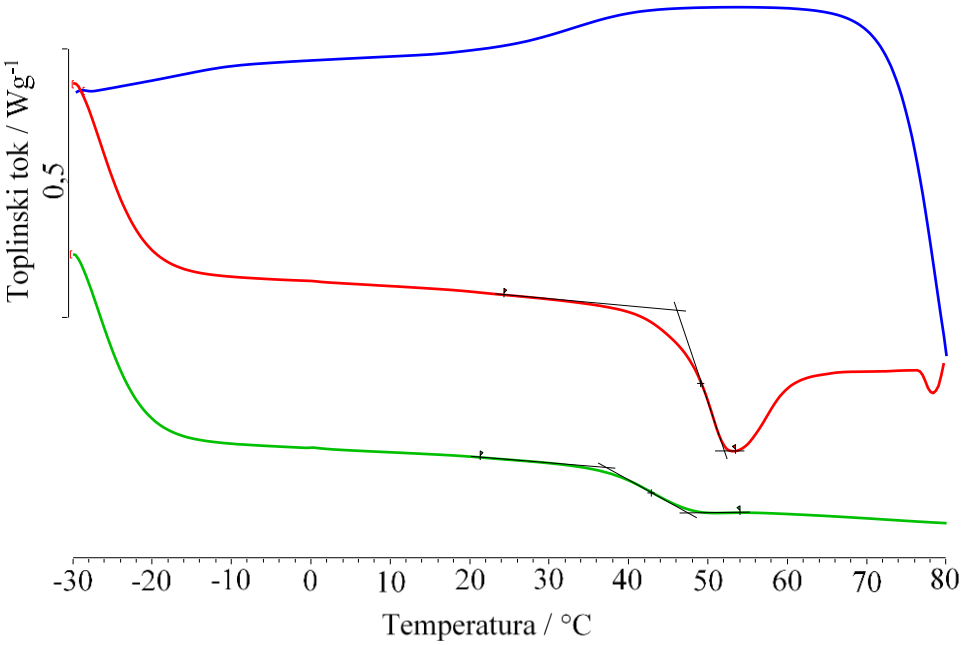
Na spektru sintetiziranog PVAC-a (slika 23), pored ostalih karakterističnih vrpci, jasno se uočava intenzivna vrpca u području valnih brojeva 3500-3000 cm^{-1}. Ova izrazito široka vrpca rezultat je vodikove veze između molekula vode i odgovara istezanju OH skupine.[27] Međutim, ova vrpca nije uočena na spektrogramu izvornog PVAC-a (slika 22). Prisustvo OH skupine, odnosno vode u uzorku sintetiziranog PVAC-a potvrđuje kako proces sušenja nije uspješno proveden. Temeljem usporednog prikaza spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAC-a prikazanih na slici 24, kao i karakterističnih vrpci danih u tablici 4 može se zaključiti da je sinteza PVAC-a, odnosno emulzijska polimerizacija vinil-acetata s ciljem dobivanja PVAC-a uspješno provedena.

3.2.2. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

Normalizirane DSC krivulje izvornog i sintetiziranog PVAC-a snimljene u inertu prikazane su na slikama 25-26. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 18, prikazane su u tablici 5.



Slika 25. Normalizirane DSC krivulje izvornog PVAC-a (staklasti prijelaz)



Slika 26. Normalizirane DSC krivulje sintetiziranog PVAC-a (staklasti prijelaz)

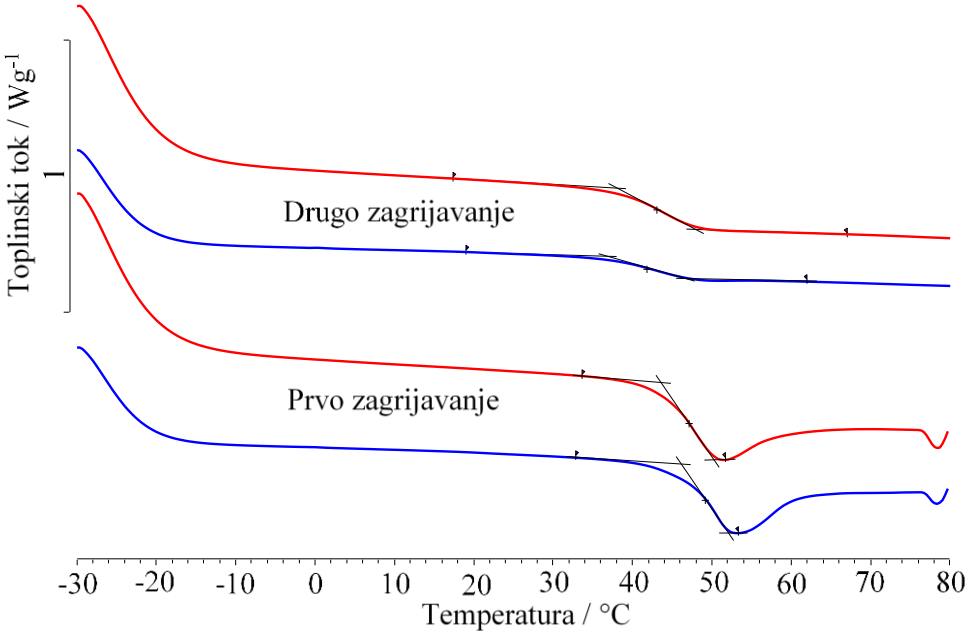
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. DSC omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito pa tako i faznih prijelaza polimera. Staklište (T_g) je termodinamički

fazni prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (slika 18). Mjerenje se obavlja kroz dva uzastopna, programirana zagrijavanja uzorka, pri čemu se obično T_g očitava iz termograma drugog zagrijavanja.[17] Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativnu analizu mješavine amorfnih polimera te među ostalim odrediti i učinkovitost omekšavala.[22]

Tablica 5. Značajke DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAC-a

	Značajke		Uzorak PVAC izvorni	Uzorak PVAC sintetizirani
1. zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	43	46
		T_{mg}	46	49
		T_{efg}	50	52
	Δc_p	/ $Jg^{-1o}C^{-1}$	0,86	0,78
2. zagrijavanje	T_g / °C	T_{eig}	38	37
		T_{mg}	43	43
		T_{efg}	48	47
	Δc_p	/ $Jg^{-1o}C^{-1}$	0,46	0,25

DSC krivulja izvornog PVAC-a (drugo zagrijavanje – zeleno) pokazuje da je PVAC amorfan polimer sa staklištem (T_{eig}) pri 38 °C, (T_{mg}) pri 43 °C i (T_{efg}) pri 48 °C dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) 0,46 $Jg^{-1}°C^{-1}$. Isto tako, iz DSC krivulje drugog zagrijavanja na slici 26 i podataka u tablici 5 sintetizirani PVAC pokazuje staklište (T_{eig}) pri 37 °C, (T_{mg}) pri 43 °C i (T_{efg}) pri 47 °C, s Δc_p koji iznosi 0,25 $Jg^{-1}°C^{-1}$.



Slika 27. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (staklasti prijelaz) uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAC-a

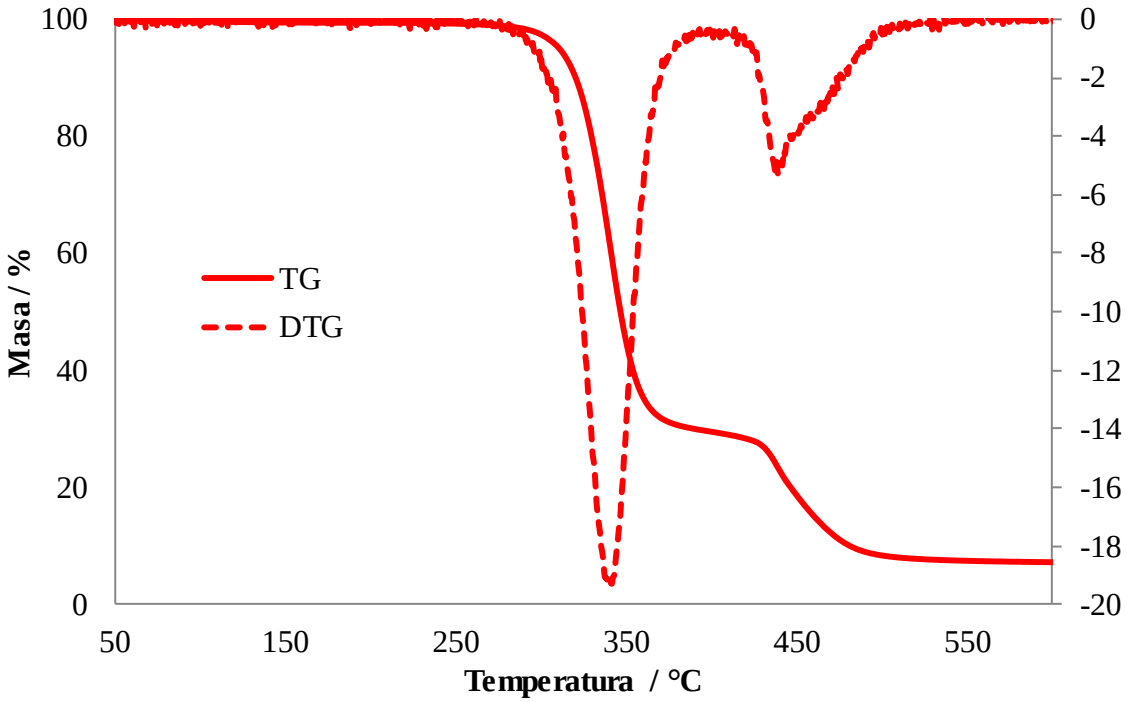
Usporedbom normaliziranih DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAC-a (drugo zagrijavanje) prikazanih na slici 27 i u tablici 5, odnosno temeljem određenih vrijednosti staklišta koje su u skladu s literaturom (30 - 46 °C)[30], može se zaključiti da je emulzijska polimerizacija vinil-acetata s ciljem dobivanja PVAC-a uspješno provedena. Konačno, rezultati DSC analize potvrđuju zaključke donesene temeljem FT-IR analize.

3.2.3. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

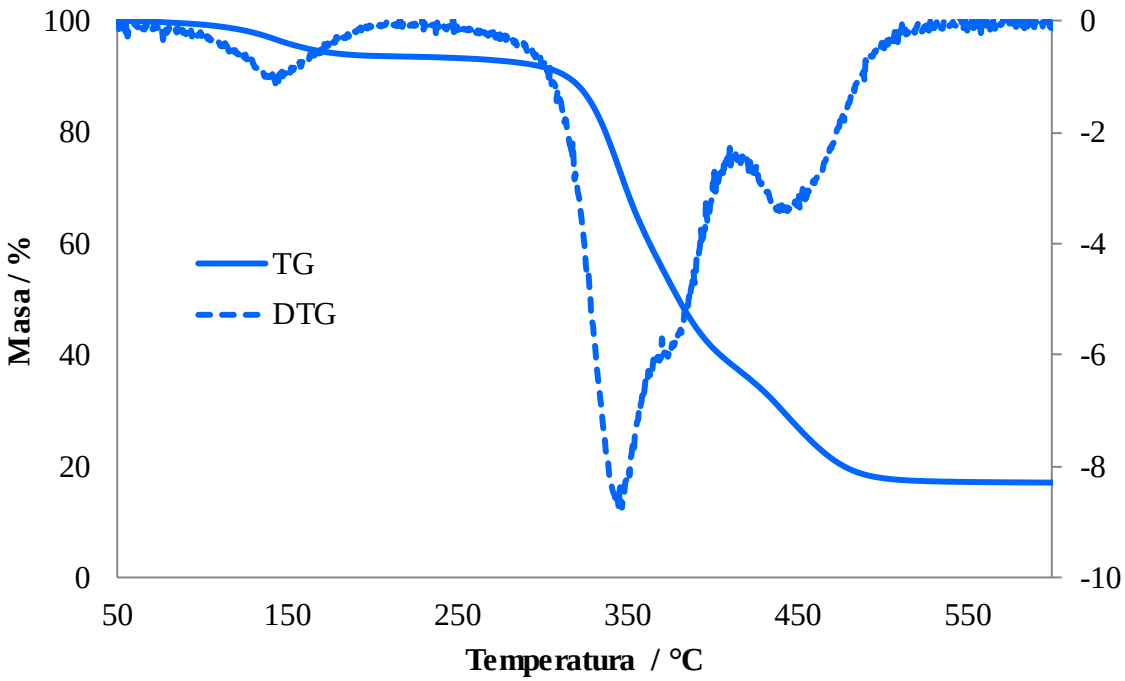
Termogravimetrijska analiza, kao i DSC, pripada skupini termoanalitičkih metoda kojima se mjere fizikalna svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu. Točnije rečeno, TG je metoda koja mjeri promjenu mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi (neizotermna ili dinamička termogravimetrija) ili o vremenu (izotermna termogravimetrija) dok je temperatura uzorka programirana. Prikladna je za procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala, odnosno za procjenu brzine razgradnje. Iz TG krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu

(hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, anorgansko punilo) ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena.[22]

TG i DTG krivulje toplinske razgradnje izvornog i sintetiziranog uzorka PVAC-a snimljene u inertu pri 10 °Cmin^{-1} prikazane su na slikama 28 i 29. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 20, prikazane su u tablici 6.



Slika 28. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka izvornog PVAC-a



Slika 29. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka sintetiziranog PVAC-a

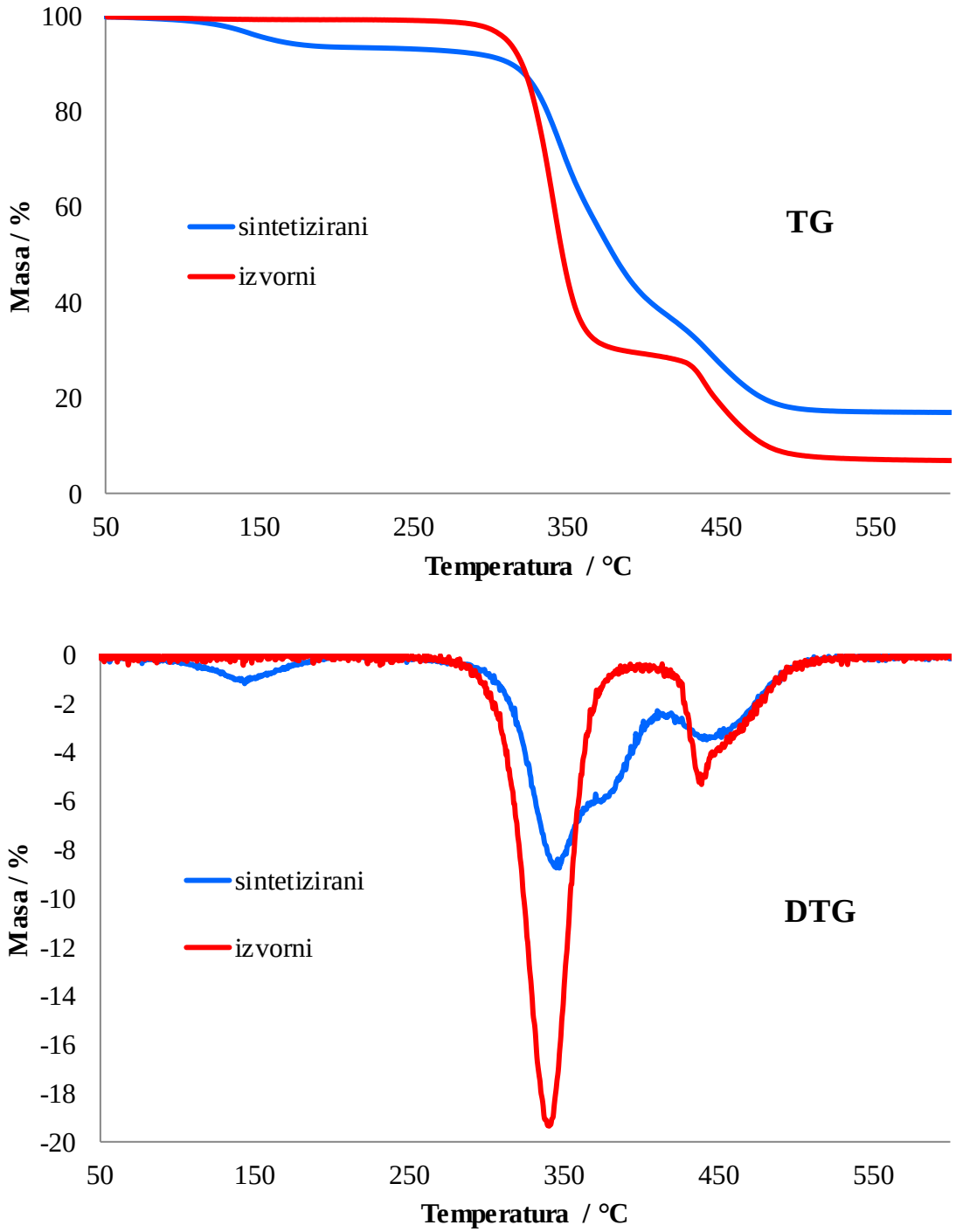
Dinamička toplinska razgradnja izvornog PVAC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 300 °C do 550 °C kroz dva razgradna stupnja što se očituje pojavom dvaju minimuma, odnosno pikova na odgovarajućoj DTG krivulji, slika 28. Pregledom dostupne literature[29,31] utvrđeno je da se toplinska razgradnja PVAC-a u pravilu odvija isključivo kroz dva razgradna stupnja. Prvi stupanj razgradnje, kojeg karakterizira izraženiji gubitak mase (< 400 °C), pripisuje se eliminaciji octene kiseline iz bočnih lanaca polimera. Slijedi drugi stupanj razgradnje (> 450 °C) što se pripisuje statističkom cijepanju polimernog lanca pri čemu se tako nastali nezasićeni niskomolekulskih razgradni produkti međusobno kombiniraju i konačno raspadaju dajući aromatske i alifatske ugljikovodike. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje izvornog PVAC-a u inertu određene su za prvi i drugi razgradni stupanj te prikazane u tablici 6. Vrijednosti temperature pri kojoj izvorni PVAC izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) u prvom razgradnom stupnju iznose 311 °C, 320 °C i 341 °C. U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje izvornog PVAC-a u inertu određene za prvi i drugi razgradni stupanj također su dane u tablici 6. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max}), gubitka mase (Δ_m) i ostatne mase (m_f) nakon

prvog razgradnog stupnja iznose 19,4 % min^{-1}, 70,6% i 29,4%. Gubitak mase od 70,6% rezultat je potpune eliminacije octene kiseline, reakciji koja prevladava u prvom stupnju razgradnje PVAC-a.[31] U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke imaju manje vrijednosti. Složeni niz reakcija slobodnih radikala, preslagivanja (kombiniranja) niskomolekulskih razgradnih produkata i statističko cijepanje lanaca polimera rezultira manjom maksimalnom brzinom razgradnje polimera, odnosno značajno manjim gubitkom mase u drugom stupnju razgradnje.[29]

Tablica 6. Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka izvornog i sintetiziranog PVAC-a

Uzorak	***Stupanj***	$T_{5\%}$ / °C	T_{onset} / °C	T_{max} / °C	R_{max} / %min^{-1}	Δm / %	m_f / %
Izvorni	**1°**	311	320	341	19,4	70,6	29,4
	2°	-	430	438	5,1	22,4	7,0
Sintetizirani	**1°**	161	112	144	1,1	6,5	93,5
	2°	-	323	345	8,7	55,7	37,8
	3°	-	430	444	3,4	20,7	17,1

S druge strane, dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 100 °C do 550 °C kroz tri razgradna stupnja što se očituje pojavom tri pika na odgovarajućoj DTG krivulji, slika 29. Prvi razgradni stupanj, kojeg karakteriziraju znatno niže vrijednosti temperatura i ostalih značajki procesa dinamičke toplinske razgradnje u odnosu na izvorni PVAC, odnosno izraziti gubitak mase (6,5%) odgovara isparavanju vode ili zaostalog monomera u emulzijskom polimeru koji nije ispario tijekom sušenja.[29] Njegova pojava rezultat je neuspješnog procesa sušenja uzorka sintetiziranog PVAC-a, što je u skladu sa zaključcima FT-IR analize. Uzevši u obzir prethodno rečeno, a i temeljem preklapanja pikova DTG krivulja na slici 30, može se zaključiti kako se dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAC-a u inertu odvija kroz dva „prividna“ razgradna stupnja. Kao i kod izvornog PVAC-a, vrijednosti T_{onset} i T_{max} u prividnom *prvom* (drugom) razgradnom stupnju iznose 323 °C i 345 °C. Isto tako, u prividnom *drugom* (trećem) razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju veće vrijednosti.



Slika 30. Usporedni prikaz TG/DTG krivulja uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAC-a

Međutim, vrijednost konačne ostatne mase sintetiziranog PVAC-a značajno je veća (10,1%) u odnosu na izvorni PVAC, slika 30. Izrazita razlika u vrijednosti m_f može biti rezultat nepotpunog procesa emulzijske polimerizacije vinil-acetata, što će biti predmet budućih istraživanja.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Sinteza poli(vinil-acetata) emulzijskom polimerizacijom vinil-acetata uspješno je provedena, odnosno nakon provedene polimerizacije prema postupku rada opisanom u eksperimentalnom dijelu rada i sušenja, rezultat je bijeli polimer u obliku tvrdih listića.
- Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, odnosno pretraživanjem baze podataka (IR Search) i temeljem karakterističnih vibracijskih vrpci za čisti PVAC preuzetih iz dostupne literature može se zaključiti da je emulzijska polimerizacija vinil-acetata s ciljem dobivanja PVAC-a uspješno provedena.
- Usporedbom normaliziranih DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAC-a, odnosno temeljem određenih vrijednosti stakliša koje su u skladu s dostupnom literaturom, može se zaključiti da je sinteza PVAC-a uspješno provedena. Također, rezultati DSC analize su u skladu sa zaključcima FT-IR analize.
- Dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAC-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 100 °C do 550 °C kroz tri razgradna stupnja što se očituje pojavom tri pika na odgovarajućoj DTG krivulji. Pojava dodatnog stupnja razgradnje u odnosu na izvorni PVAC koji se razgrađuje kroz dva stupnja pripisuje se neuspješnom procesu sušenja uzorka sintetiziranog PVAC-a.

5. LITERATURA

1. URL: https://core.ac.uk/download/pdf/41229546.pdf (6.9.2020.)

2. URL: https://www.britannica.com/science/polyvinyl-acetate (23.8.2020.)

3. URL: http://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PVA.html (23.8.2020.)

4. *Z. Janović,* Polimerizacije i polimeri. Zagreb: HDKI, 1997.

5. URL: https://si.openprof.com/wb/polimerizacija?ch=712 (6.9.2020.)

6. URL: https://www.ozseals.com/thermoplastic-vs-thermoset-whats-the-difference/(6.9.2020.)

7. URL:https://www.nezavisne.com/automobili/mogucnosti/Koje-su-najbolje-All-season-gume/499906(6.9.2020.)

8. URL:https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polymeric-chain (23.8.2020)

9. URL:http://hr.scan-adhesive.com/pvac-glue/ (23.8.2020.)

10. *B. Elvers*, Ullmann's Polymers and Plastics, Products and Processes,Vol. **4** (2016), str. 5,137

11. URL:http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf.

12. *M. Erceg*, Polimerizacijski procesi-priručnik za laboratorijske vježbe. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet

13. URL: https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/2_predavanje%5B4%5D.pdf (29.8.2020.)

14.URL:https://chem.libretexts.org/Courses/Sacramento_City_College/SCC%3A_CHEM_330_-_Adventures_in_Chemistry_(Alviar-Agnew)/10%3A_Polymers/10.03%3A_Addition_Polymerization__One___One___One___..._Gives_One (29.8.2020.)

15.URL:http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Suspension%20Polymerization.html (29.8.2020.)

16. URL: https://repozitorij.ktf-split.hr/islandora/object/ktfst:564/datastream/PDF/view (29.8.2020.)

17.URL:*https://www.google.com/search?q=emulzijska+polimerizacija&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjTw4mEoaXqAhUPCuwKHemOChQQ_AUoAnoECAwQBA&biw=1600&bih=789#imgrc=AAvKZYb62zCWpM.* (2.9.2020.)

18.URL:*https://www.google.com/search?q=stabilizacija+cestica+pri+suspenzijskoj+polimerizaciji&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjI3NvcqKXqAhWELewK*

HUIOBJEQ_AUoAnoECAwQBA&biw=1600&bih=789#imgrc=iMVp_8_eVxR48M. (2.9.2020.)
19. URL:*https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_acetate.* (29.8.2020.)
20. *J. A. Brydson,* Poly(vinyl acetate) and its Derivatives, u J.A. Brydson, Plastics Materials Vol. 7, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, str. 388
21. URL: https://lux-x.com/en/novosti/klej-pva-universalnost-kleya-i-pochemu-on-populyaren-do-sih-por/ (23.8.2020)
22. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 3, 12, 55-70, 177-194, 202-207
23. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid), Doktorski rad, Sveučilište u Splitu (2014)
24. HRN EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
25. HRN EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
26. *K. B. R. Devi, K. B. Santhi, R. Mathivanan*, Spectra and normal coordinate analysis of poly vinyl acetate. OPTOELECTRONİCS AND ADVANCED MATERİALS–RAPID COMMUNICATIONS, 6 (1-2) 2012, 205-210.
27. *B. L. Mojet, S. D. Ebbesenz and L. Lefferts,* Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. Chemical Society reviews. 39, 2010, 4643-4655.
28. *E. Bubev, A. Georgiev, M. Machkova*, ATR-FTIR Spectroscopy Study of the Photodegradation Protective Properties of BP-4 and 4HBP in Polyvinyl Acetate Thin Films. Journal of Molecular Structure. 1118, 2016, 184-193.
29. *Z. Al-Hassany, A. Genovese, R. A. Shanks*, Fire-retardant and fire-barrier poly(vinyl acetate) composites for sealant application. eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.2 (2010) 79–93.
30. *Jelinska, N. & Martins, K. & Tupureina, Velta & Anda, D*. Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl acetate) blend films. Sci. J. Riga Tech. Univ. Mater. Sci. Appl. Chem. (2010). 55-61.
31. *B. J. Holland, J.N. Hay*. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. Polymer 43 (2002) 2207-2211.