



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA  
I TEHNOLOGIJE  
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

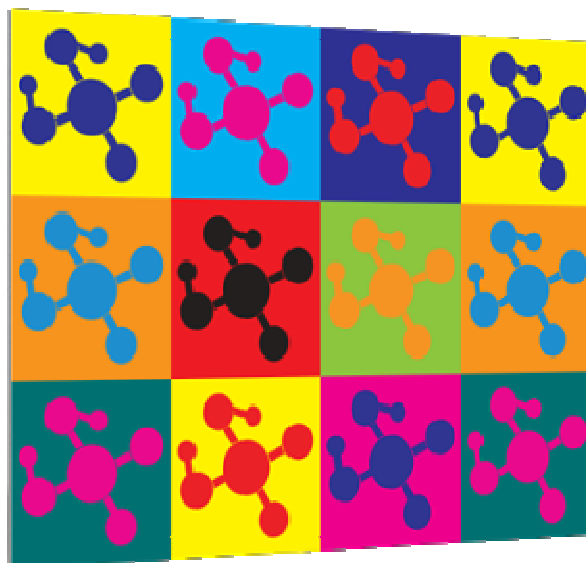


## Laboratorijske vježbe iz kolegija

### KEMIJA PRIRODNIH I SINTETSKIH POLIMERA

Dio III. Kemija sintetskih polimera

*Interna skripta za studente*



**Priredila: dr. sc. Ivana Šoljić Jerbić**

Zagreb, 2013.

## *Predgovor*

*Ova interna skripta namijenjena je prvenstveno studentima 3. godine preddiplomskog studija i prati gradivo III. dijela kolegija Kemija sintetskih polimera koji se održava na redovnom studiju. Namijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Međutim, svojim univerzalnim karakterom može biti od koristi studentima viših godina i svima onima koje zanima polimerna kemija i polimerno reakcijsko inženjerstvo. Laboratorijske vježbe su osmišljene na način da se u velikoj mjeri apstraktna teorijska znanja o kompleksnom i multidisciplinarnom području polimernih znanosti na što jednostavniji način, a kroz praktičan rad približi studentima te im pomogne pri boljem razumijevanju i lakšem savladavanju gradiva. Skripta se uvelike oslanja na udžbenik „Polimerizacije i polimeri“ čiji je autor prof. dr. sc. Zvonimir Janović, inače dugogodišnji član Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju, a s kojim sam i osobno imala čast i priliku surađivati.*

*Posebnu zahvalu želim uputiti prof. dr. sc. Anti Jukiću koji je svojim konstruktivnim savjetima i brojnim raspravama znatno pridonio nastanku ove skripte te njenom poboljšanju i jasnoći te prof. dr. sc. Nataši Stipanelov Vrandečić koja je svojim kritičkim osvrtom i objektivnošću uvelike pridonijela njenoj kvaliteti, preglednosti i cjelovitosti.*

*„Teorija je kad se sve zna, a ništa ne funkcionira. Praksa je kad sve funkcionira, a nitko ne zna zašto.“*

*Albert Einstein*

*Recenzenti:*

***Dr. sc. Ante Jukić***, redovni profesor, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

***Dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić***, izvanredni profesor, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. TEORIJSKI PREGLED</b>	2
<b>2.1. Radikalska kopolimerizacija</b>	2
2.1.1. Kopolimerizacijska jednažba	3
2.1.2. Vrste reakcije kopolimerizacije	5
<b>2.2. Sastav i strukturna svojstva polimera</b>	7
2.2.1. Sastav	7
2.2.2. Struktura	7
2.2.3. Raspodjela molekulskih masa	9
<b>2.3. Viskoznost polimernih otopina</b>	11
<b>3. VJEŽBA 1: Kopolimerizacija u otopini</b>	15
<b>3.1. Eksperimentalni postupak</b>	15
3.1.1. Materijali	15
3.1.2. Provedba eksperimenata	16
3.1.2.1. Slaganje aparature	17
3.1.2.2. Priprema reakcijske smjese	17
3.1.2.3. Početak i kraj reakcije kopolimerizacije	18
3.1.2.4. Određivanje ukupne konverzije monomera, $X$	18
<b>4. VJEŽBA 2: Određivanje sastava kopolimera (<math>^1\text{H-NMR}</math>)</b>	19
<b>4.1. Magnetska rezonancija jezgre protona, <math>^1\text{H-NMR}</math> metoda</b>	19
<b>4.2. Eksperimentalni postupak</b>	20
<b>4.3. Proračun – eksperimentalno određivanje sastava kopolimera</b>	22
<b>5. VJEŽBA 3: Određivanje raspodjele molekulskih masa sintetiziranim kopolimerima (SEC/GPC)</b>	25
<b>5.1. Kromatografija isključenja po veličini, SEC/GPC</b>	25
<b>5.2. Eksperimentalni postupak</b>	26
5.2.1. Priprema uzorka za mjerenje	26
5.2.2. Određivanje raspodjele molekulskih masa SEC metodom	26
5.2.2.1. Povezivanje korisnika s mjernim instrumentom (PL GPC20 <i>Control</i> )	27
5.2.2.2. Mjerenje i prikupljanje podataka (GPC <i>Online</i> )	28
5.2.2.3. Analiza i obrada podataka (GPC <i>Offline</i> )	30

<b>6. VJEŽBA 4: Izračunavanje ukupne brzine reakcije kopolimerizacije</b>	34
<b>i određivanje kinetičkih parametara</b>	
<b>6.1. Izračunavanje ukupne početne brzine kopolimerizacije, <math>R_p</math></b>	34
<b>6.2. Metode određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti</b>	35
6.2.1. Određivanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti	36
6.2.1.1. Kelen-Tüdósova metoda	36
6.2.1.2. Tidwell-Mortimerova metoda	37
<b>7. VJEŽBA 5: Određivanje molekulske mase viskozimetrijom razrijeđenih</b>	39
<b>polimernih otopina</b>	
<b>7.1. Viskoznost polimernih otopina</b>	39
<b>7.2. Eksperimentalni postupak</b>	42
<b>LITERATURA</b>	45

## 1. UVOD

Procesima radikalnih polimerizacija danas se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera, odnosno oko 75 % plastomernih materijala. Takvim reakcijskim mehanizmom polimerizira najveći broj vinilnih, dienskih i akrilatnih monomera, stvarajući odgovarajuće homopolimere i velik broj kopolimera. Na taj se način dobivaju: polietilen niske gustoće – PE-LD, poli(vinil-klorid) – PVC, polistiren – PS, poli(metil-metakrilat) – PMMA, poli(vinil-acetat) – PVA i poli(tetrafluoretilen) – PTFE te velik broj kopolimera: sintetski stiren/butadien kaučuk – SBR, akrilonitril/butadien/stiren terpolimer – ABS, stiren /metilmetakrilat kopolimer – SMMA i dr. Kinetika radikalnih polimerizacija dobro je definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija.

U sklopu ovih laboratorijskih vježbi potrebno je provesti kopolimerizaciju pojedinih binarnih parova monomera u otopini slobodno-radikalnim mehanizmom uz peroksidni ili azo inicijator. Nakon provedbe reakcija kopolimerizacije odabranih vinilnih monomera, potrebno je odrediti konverziju monomera gravimetrijskom tehnikom (**Vježba 1**). Metodama karakterizacije, sintetiziranim kopolimerima treba odrediti prosječni sastav primjenom metode magnetske rezonancije jezgre ( $^1\text{H-NMR}$ ) – **Vježba 2**, te raspodjelu molekulskih masa i vrijednosti prosjeka molekulskih masa (brojčani,  $\bar{M}_n$  i maseni,  $\bar{M}_w$ ) kao i indeksa polidisperznosti ( $IP = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) kao glavnih strukturnih parametara metodom kromatografije isključenja po veličini (SEC/GPC) – **Vježba 3**. Iz dobivenih podataka potrebno je izračunati ukupnu brzinu reakcije kopolimerizacije ( $R_p$ ), a na temelju međuovisnosti sastava smjese monomera i eksperimentalno određenog sastava sintetiziranih kopolimera, linearnom metodom po Kelen-Tüdosu i nelinearnom metodom prema Tidwell-Mortimeru izračunati omjere kopolimerizacijske reaktivnosti u ispitivanom binarnom sustavu monomera. Poznavanje kinetičkih parametara sustava ( $r_1, r_2$ ) značajno je za optimiranje procesa polimerizacije vođenih u većem mjerilu s ciljem dobivanja proizvoda željenih fizikalno-kemijskih svojstava za određenu primjenu (**Vježba 4**). S obzirom da polimerne otopine imaju posebna svojstva koja proizlaze iz njihove makromolekulne prirode, u sklopu **Vježbe 5** kapilarnom viskozimetrijom potrebno je eksperimentalno odrediti viskozimetrijske parametre, a primjenom Mark-Houwinkove jednadžbe izračunati vrijednost viskoznog prosjeka molekulske mase ( $\bar{M}_v$ ) otopljenog polimera.

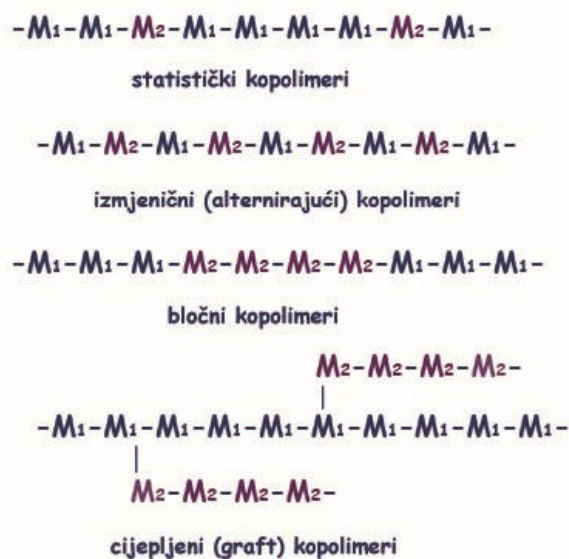
## 2. TEORIJSKI PREGLED

### 2.1. Radikalna kopolimerizacija

Istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi naziva se reakcija kopolimerizacije. Nastale makromolekule sadrže ponavljane jedinice prisutnih monomera, a svojstva nastalog kopolimera ovise o udjelu monomernih jedinica u lancu i o njihovoj strukturi. Udjeli monomernih jedinica određeni su tzv. omjerima kopolimerizacijske reaktivnosti. Točno poznavanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti omogućava upravljanje polimerizacijskim procesom i svojstvima proizvoda u složenim sustavima višekomponentnih kopolimerizacija. Najjednostavniji i najčešće primjenjivani kopolimeri nastaju kopolimerizacijom dvaju monomera i prikazani su **Slikom 1**. Prema rasporedu ponavljanih jedinica ( $M_1$  i  $M_2$ ) mogu biti:

- statistički (nasumični) kopolimeri sa nasumičnim rasporedom monomernih jedinica uzduž lanca
- alternirajući (izmjenični) kopolimeri s pravilnom izmjenom monomernih jedinica
- bločni kopolimeri s vrlo dugim sekvencijama pojedinih ponavljanih jedinica (blokova)
- cijepljeni (graft) kopolimeri s osnovnim lancem koji se sastoji od jednog tipa monomernih sekvencija na koji su nacijepljeni bočni lanci koji sadrže drugi tip monomernih sekvencija.

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

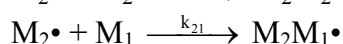
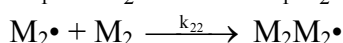
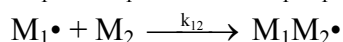
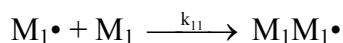


**Slika 1.** Vrste kopolimera

### 2.1.1. Kopolimerizacijska jednadžba

Mehanizam radikalske kopolimerizacije prvi je pokušao razjasniti Dostal pretpostavivši da brzina vezanja monomera na rastući slobodni radikal ovisi samo o prirodi krajnje grupe radikalskog lanca. Tako monomeri  $M_1$  i  $M_2$  daju slobodne radikale tipa  $M_1\bullet$  i  $M_2\bullet$ . Postoje četiri reakcije propagacije i odgovarajuće brzine reakcije u binarnom sustavu:

REAKCIJE PROPAGACIJE:



BRZINA REAKCIJE PROPAGACIJE:

$$R_{11} = k_{11} [M_1\bullet] [M_1]$$

$$R_{12} = k_{12} [M_1\bullet] [M_2]$$

$$R_{22} = k_{22} [M_2\bullet] [M_2]$$

$$R_{21} = k_{21} [M_2\bullet] [M_1]$$

U navedenim izrazima  $[M\bullet]$  je koncentracija radikala bilo kojeg stupnja polimerizacije,  $[M]$  je koncentracija monomera, a  $k$  su odgovarajuće konstante brzina reakcija. Omjeri konstanti brzina reakcije homopolimerizacije ( $k_{11}$  ili  $k_{22}$ ) i kopolimerizacije  $k_{12}$  ili  $k_{21}$ , karakteristične su veličine reakcija kopolimerizacije i označavaju se kao omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti ( $r$ ):

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.1)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.2)$$

Omjer kopolimerizacijske reaktivnosti  $r_1$  definira se kao omjer konstante brzine reakcije kojom radikal tipa  $M_1\bullet$  veže istovrsni monomer  $M_1$  i konstante brzine reakcije kojom radikal tipa  $M_1\bullet$  veže monomer tipa  $M_j$  ( $i \neq j$ ). Tako, vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti veće od 1 ukazuju na težnju rastućeg radikala da ponajprije veže istovrsni monomer i obratno. Sastav nastalog kopolimera neovisan je o ukupnoj brzini reakcije i koncentraciji inicijatora, a u većini slučajeva ni o prisutnosti inhibitora i tvari koje omogućuju prijenos lanca ili otapala. Međutim promjenom mehanizma reakcije od radikalskog na npr. ionski, u pravilu dolazi do promjene vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti.

Dostalovu shemu dalje razvijaju Mayo i Lewis, Alfrey i Goldfinger, Simha i Wall, dodavši pretpostavku o stacionarnom stanju pri čemu su koncentracije slobodnih radikala tipa  $M_1\bullet$  i  $M_2\bullet$  stalne u usporedbi s vijekom trajanja radikala, što znači da su brzine konverzije jednog u drugi tip radikala jednake:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_2\bullet][M_1] - k_{12}[M_1\bullet][M_2] = 0 \quad (2.3)$$

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.4)$$

Brzina reakcije kopolimerizacije iskazana kao brzina smanjenja koncentracije monomera  $M_1$  i  $M_2$  dana je jednadžbama:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (2.5)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] \quad (2.6)$$

a njihov omjer određuje sastav kopolimera jer su monomeri "nestali" iz monomerne smjese "ugrađeni" u kopolimer:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]} \quad (2.7)$$

Kombinacijom izraza od (2.3), (2.4), (2.5) te do (2.6) dobijva se tzv. kopolimerizacijska jednadžba:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (2.8)$$

gdje  $[M_1]$  i  $[M_2]$  predstavljaju koncentracije monomera tipa  $M_1$  i  $M_2$  u reakcijskoj smjesi, a  $r_1$  i  $r_2$  omjere kopolimerizacijske reaktivnosti. Kopolimerizacijska jednadžba predviđa trenutni sastav kopolimera koji nastaje tijekom reakcije.

Definirajući  $F_1$  i  $F_2$  kao prosječne molne udjele monomernih jedinica u kopolimeru koji nastaje u bilo kojem trenutku:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} \quad (2.9)$$

a  $f_1$  i  $f_2$  kao molne udjele monomera u reakcijskoj smjesi:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (2.10)$$

kopolimerizacijska jednadžba se može pisati u obliku:

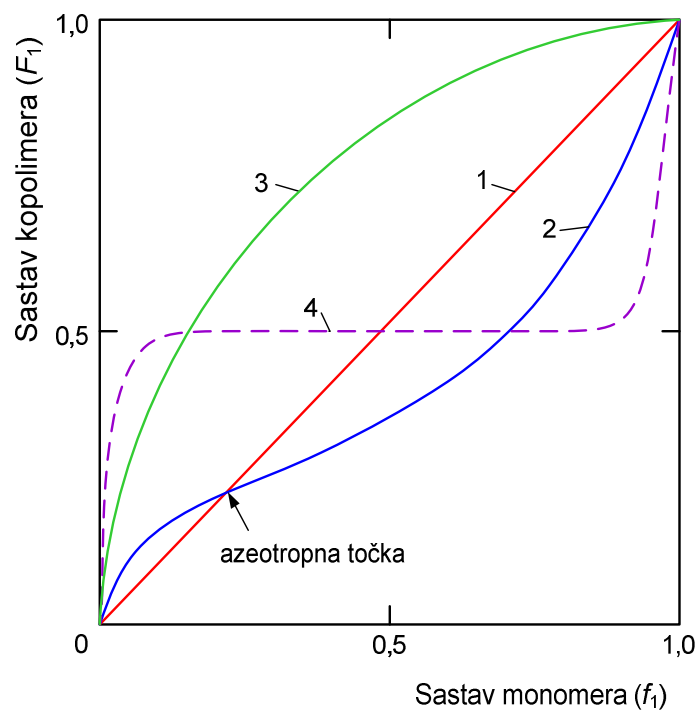
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2.11)$$



Kad su poznate vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, moguće je izračunati sastav nastalog kopolimera iz poznatog sastava smjese monomera,  $[M_1]$  i  $[M_2]$  u kojoj je molni udio monomera  $M_1$  jednak  $f_1$ . U većini reakcija kopolimerizacije  $F_1$  se razlikuje od  $f_1$  zbog razlika u reaktivnosti monomera. Zbog razlika u reaktivnosti monomera, sastav kopolimera se uglavnom razlikuje od početnog sastava smjese monomera. Reaktivniji monomer ( $r_1 > 1$ ) brže se ugrađuje u polimerne molekule, a manje reaktivan zaostaje u monomernoj smjesi. Zbog ovakve stalne promjene sastava smjese monomera tijekom reakcije kopolimerizacije, kod većih konverzija ( $> 10\%$ ) nastaje kopolimer veoma heterogenog sastava, što znatno pogoršava njegova konačna svojstva, posebno mehanička i optička. Pojava se naziva tzv. pomak sastava (engl. *composition drift*). U slučaju šaržne kopolimerizacije obje se vrijednosti mijenjaju kako reakcija napreduje.

### 2.1.2. Vrste reakcija kopolimerizacije

Prema vrijednostima kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera reakcije kopolimerizacije se razvrstavaju na nekoliko skupina i uobičajeno se grafički prikazuju ovisnošću sastava kopolimera o sastavu smjese monomera (**Slika 2**).



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

### 1. Idealna kopolimerizacija

Vrijednosti za omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti u idealnom slučaju su približno jednake jedinici:  $r_1 \approx 1$  i  $r_2 \approx 1$ . Zato ne dolazi do selekcije polimernog radikala prema monomerima pa nastaje kopolimer sa nasumičnim (statističkim) rasporedom ponavljanih jedinica. U tom slučaju sastav smjese monomera približno je ili potpuno jednak sastavu smjese dobivenih kopolimera.

### 2. Neidealna kopolimerizacija s azeotropnom točkom

U ovom slučaju su  $r_1$  i  $r_2 < 1$  i postoji stanovita sklonost stvaranju alternirajućeg kopolimera, a u određenom sastavu smjese dobiva se jednaki sastav kopolimera u točki u kojoj krivulja siječe dijagonalu (azeotropna točka).

### 3. Neidealna, neazeotropna kopolimerizacija

Vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti u slučaju simetrične kopolimerizacije jesu  $r_1 \gg 1$  i  $r_2 \ll 1$  (vrijedi i obrnuto). U tom slučaju sastav kopolimera pretežito sadrži više ponavljanih jedinica reaktivnijeg monomera, dok zaostali manje reaktivni monomer stvara homopolimer. Za idealnu simetričnu kopolimerizaciju vrijedi  $r_1 \cdot r_2 = 1$ .

### 4. Izmjenična (alternirajuća) kopolimerizacija

Odvija se u slučaju kada prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo s monomerom druge vrste jer je  $r_1 = 0$  i  $r_2 = 0$ . Nastaje alternirajući kopolimer ekvimolarnog sastava, bez obzira na sastav smjese monomera.

## 2.2. Sastav i strukturna svojstva polimera

### 2.2.1. Sastav

Svojstva kopolimera ovise o njihovoj strukturi, koja je prije svega određena udjelom pojedinih ponavljanih jedinica, stupnjem njihovog homogenog rasporeda i duljine uzastopnih istovrsnih ponavljanih jedinica, sekvencija, zatim veličinom molekulskih masa, odnosno njihovom raspodjelom. Prosječni sastav sintetiziranih kopolimera eksperimentalno se može odrediti primjenom magnetske rezonancije jezgre ( $^1\text{H-NMR}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  vrlo je pogodna tehnika za određivanje sastava topljivih kopolimera zbog svoje jednostavnosti i nedestruktivnosti.

### 2.2.2. Struktura

Većina makromolekularnih sustava, a posebice sintetički polimeri, ne sastoje se od molekula određene, jednake molekulske mase, kao što je to slučaj s niskomolekulskim organskim ili anorganskim spojevima, već se sastoje od smjese molekula statistički raspoređenog, različitog broja ponavljanih jedinica, veličina i masa. To svojstvo makromolekulskih sustava naziva se neuniformnost ili polidisperznost i posljedica je statističke prirode reakcije polimerizacije. Određivanje vrijednosti molekulskih masa i neuniformnosti polimera od velike je praktične važnosti jer većina fizikalnih, kemijskih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima.

Najvažniji prosjeci relativnih molekulskih masa makromolekulskih sustava jesu brojčani prosjek molekulskih masa:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + n_4M_4 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2.12.)$$

i maseni prosjek molekulskih masa:

$$\bar{M}_w = \frac{n_1M_1}{\sum n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2M_2}{\sum n_i M_i} \cdot M_2 + \frac{n_3M_3}{\sum n_i M_i} \cdot M_3 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2.13.)$$

gdje su  $M_1, M_2, M_3, M_4 \dots M_i$ , molekulske mase pojedinih skupina u smjesi i  $n_1, n_2, n_3, n_4 \dots n_i$  njihov broj u pojedinoj skupini. Brojčani prosjek molekulskih masa, vrlo je osjetljiv na prisutnost molekula nižih molekulskih masa, dok se  $\bar{M}_w$  znatno mijenja uz samo malu količinu molekula viših molekulskih masa. Vrijednosti  $\bar{M}_n$  određuju se mjerenjem koligativnih svojstava razrijeđenih polimernih otopina, jer ta svojstva izravno ovise o broju prisutnih molekula. Najvažnije su: osmotski tlak pri difuziji kroz polupropusnu membranu, povišenje vrelišta i sniženje ledišta. Osim toga brojčani prosjek može se mjeriti metodom

određivanja krajnjih skupina polimernih lanaca. Najpoznatije eksperimentalne metode kojima se određuju maseni prosjeci molekulskih masa jesu metode mjerenja intenziteta rasipanja svjetlosti, odnosno sekundarnog zračenja na polimernim molekulama u otopini te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula ultracentrifugiranjem u otopinama. Mjera neuniformnosti, polidisperznosti polimernog uzorka s obzirom na molekulsku masu određena je omjerom najmanje dviju prosjeka relativnih molekulskih masa, uobičajeno omjerom  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = IP$ , koji nazivamo indeksom polidisperznosti (*IP*).

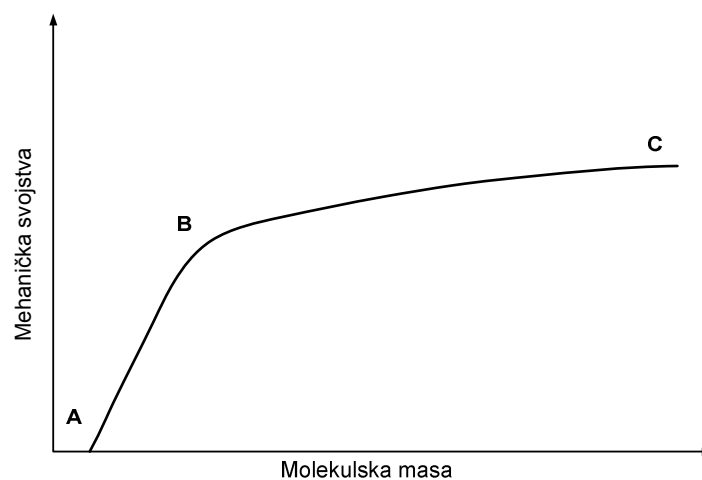
Ako se ultracentrifugiranjem vrlo razrijeđenih polimernih otopina postigne ravnoteža u kojoj se polimerne molekule raspoređuju uzduž ćelije u ovisnosti o njihovim molekulskim masama i raspodjeli, tada je moguće izračunati i z-prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_z$ ) definiran kao:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (2.14.)$$

Jedna od često primjenjivanih metoda za određivanje molekulskih masa je mjerenjem viskoznosti razrijeđenih polimernih otopina (vidi *Poglavlje 7.*). Tada se dobiva viskozni prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_v$ ) definiran kao:

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum n_i M_i^{1+\alpha}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha} \quad (2.15)$$

Jedno od svojstava polimera koje imaju najveći utjecaj na njihova primjenska svojstva su upravo njihove molekulske mase. Primjerice, mehanička svojstva polimernih materijala znatno ovise o molekulskoj masi polimera (vidi **Sliku 3**).



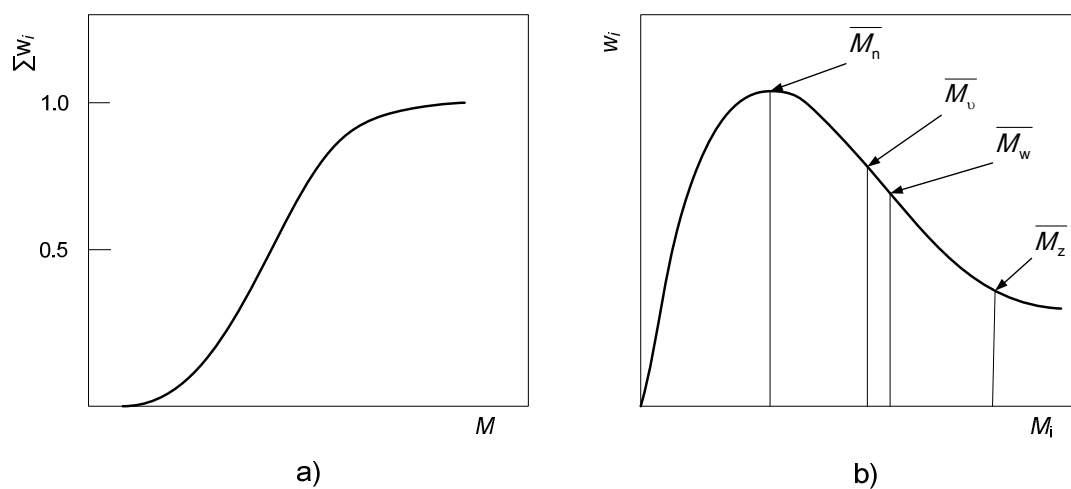
**Slika 3.** Ovisnost mehaničkih svojstava polimera o molekulskoj masi

Točka (A) odnosi se na početnu vrijednost molekulske mase polimera koja je potrebna za minimalnu mehaničku čvrstoću polimernih materijala (nekoliko tisuća  $\text{g mol}^{-1}$ ). Iznad točke (A), mehanička svojstva materijala se ubrzano poboljšavaju s porastom vrijednosti molekulske mase sve do kritične točke (B). Od točke (B), mehanička čvrstoća se znatno sporije povećava s porastom molekulske mase i to sve do granične vrijednosti (C). Iz tog razloga, kritična točka (B) predstavlja onu minimalnu vrijednost molekulske mase koju je potrebno dosegnuti da bi polimer imao zadovoljavajuća mehanička svojstva (raspon mol. masa od 5000-10000 ovisno o vrsti polimera). Tako primjerice, polimerni lanci s jačim međumolekulskim silama kao što su poliamidi i poliesteri razviju dovoljnu mehaničku čvrstoću pri znatno nižim vrijednostima molekulskih masa nego polimeri unutar čijih lanaca su slabije međumolekulske sile, kao što je slučaj kod polietilena. I druga primjenska svojstva kao što su, primjerice, toplinska postojanost, rastezna čvrstoća i udarna čvrstoća znatno ovise o molekulskoj masi. Tako pri različitim iznosima molekulskih masa, različita svojstva dosegnu svoju optimalnu vrijednost. Iz tog razloga, glavni cilj procesa polimerizacije nije postizanje maksimalne vrijednosti molekulske mase nego one optimalne pri kojoj se postižu zadovoljavajuća primjenska svojstva bez negativnog utjecaja na ostale parametre. U tom slučaju, kontrola molekulskih masa sintetiziranih polimera neophodna je za praktičnu primjenu.

### 2.2.3. Raspodjela molekulskih masa

Kako je već spomenuto, sintetski polimeri su najvećim dijelom neuniformni, tj. molekule sintetskih polimera mogu se razlikovati, ovisno o vrsti polimera, po molekulskoj masi, mikrostrukturi, stupnju grananja, kemijskom sastavu, slijedu komonomernih jedinica u kopolimeru i dr. Takva neuniformnost posljedica je slučajnog (statističkog) karaktera polimerizacijskih reakcija. Posebnost polimernih svojstava posljedica je upravo veličina makromolekula, pa se već i male promjene u obliku i širini raspodjele molekulskih masa izravno odražavaju na makroskopska svojstva polimera. Stoga, temelj svake karakterizacije polimera mora biti određivanje raspodjele molekulskih masa. Danas se takva određivanja provode rutinski, u pravilu kromatografijom isključenja po veličini (engl. *size exclusion chromatography*, SEC). Velika važnost se pridaje interpretaciji eksperimentalnih podataka koja često uključuje moderne postupke računalne simulacije.

Funkcije raspodjele molekulskih masa uzorka opisuju se najčešće kao molni udio  $x_1$  ili maseni udio  $w_i$ , pojedinih molekula, određene veličine i molekulskih masa  $\bar{M}_i$  odnosno stupnja polimerizacije ( $DP$ ). Odvajanje pojedinih frakcija i određivanje njihovih molekulskih masa, jednom od prikladnih metoda, omogućuje grafički prikaz integralne ili diferencijalne krivulje raspodjele (**Slika 4**). Osnovne značajke diferencijalne krivulje jesu položaj njezinog maksimuma i ukupna širina. Veća širina ujedno označuje i veću polidisperznost uzorka.



**Slika 4.** Raspodjele molekulskih masa: a) integralna krivulja, b) diferencijalna krivulja.

### 2.3. Viskoznost polimernih otopina

Viskoznost otopina, kao jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevine, ne ovisi samo o vrsti tvari od kojih je sačinjena, nego i o njihovoj količini. Vrlo važan praktičan primjer su polimerne otopine, odnosno promjena viskoznosti otopina u prisustvu i malih količina makromolekulnih tvari kao što su polimeri. Velike razlike u viskoznosti jednakih koncentracija niskomolekulnih i makromolekulnih tvari u otopini izravno upućuju na njihovu prirodu. Ovisnost koncentracije o viskoznosti polimernih otopina može se objasniti osnovnim principima Einsteinove teorije o viskoznosti suspendiranih sferičnih ili koloidnih čestica ( $\eta$ ) koja ovisi samo o volumnoj frakciji disperzne faze ( $\phi$ ):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \cdot \phi) \quad (2.14.)$$

gdje je  $\eta$  viskoznost otopine s volumnim udjelom sferičnih čestica,  $\phi$ , a  $\eta_0$  je viskoznost otapala. Viskoznost se često određuje mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilaru staklenog viskozimetra, a opisuje se sljedećom jednadžbom:

$$\eta = C \cdot \rho \cdot t - B \cdot \rho \cdot t \quad (2.15.)$$

gdje je  $C$  – konstanta viskozimetra ovisna o njegovoj geometrijskoj izvedbi;  $\rho$  – gustoća kapljevine;  $t$  – vrijeme protjecanja kapljevine kroz kapilaru;  $B \cdot \rho / t$  – korekcijski član koji se može zanemariti u slučaju povoljne izvedbe viskozimetra, odnosno kada je vrijeme protjecanja kapljevine veće od 100 sekundi. Tada jednadžba (2.15) poprima sljedeći oblik:

$$\eta = C \cdot \rho \cdot t \quad (2.16.)$$

U slučaju kada se mjeri viskoznost razrijeđenih otopina čija se gustoća ( $\rho$ ) vrlo malo razlikuje od gustoće čistog otapala ( $\rho_0$ ), za izračunavanje **relativne viskoznosti**,  $\eta_r$  dovoljno je izmjeriti vremena protjecanja otapala,  $t_0$  i otopine,  $t$  između oznaka na kapilari prema sljedećem izrazu:

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = C \cdot \rho \cdot t / C \cdot \rho_0 \cdot t_0 = t / t_0 \quad (2.17.)$$

gdje je  $\eta$  - viskoznost otopine, a  $\eta_0$  - viskoznost otapala.

**Specifična viskoznost**,  $\eta_{sp}$ , se tada izračunava prema izrazu:

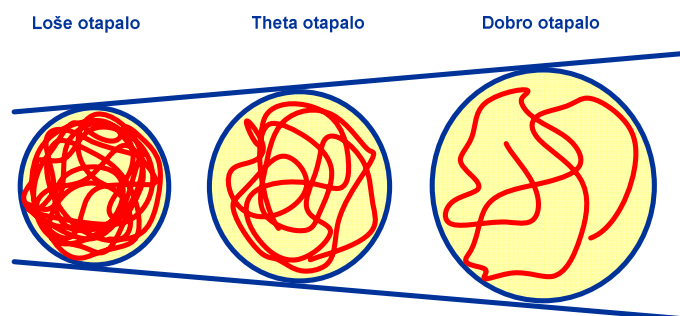
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta / \eta_0 - 1 \quad (2.18.)$$

Vrijednosti  $\eta/\eta_0$  dobivaju se mjerenjem pri određenim, konačnim koncentracijama, a njihov se utjecaj otklanja određivanjem granične vrijednosti, prema jednadžbi:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / \gamma \quad (2.19.)$$

gdje je  $[\eta]$  granični viskozni broj, unutarnja ili **intrinzična viskoznost** (engl.: *intrinsic viscosity*), odnosno vrijednost reducirane viskoznosti pri beskonačnom razrjeđenju otopine, a također se naziva i Staudingerov indeks.

Polimerne molekule u otopini formiraju oblik klupka određenog volumena koji se naziva hidrodinamički volumen. Njegova veličina znatno ovisi o vrsti otapala odnosno međumolekulskim interakcijama između polimernih molekula i molekula otapala te o molekulskoj masi samog polimera (vidi **Sliku 5**). Budući da je hidrodinamički volumen koji zauzimaju polimerne molekule mnogo veći od onoga niskomolekulskih tvari pri jednakim koncentracijama, to je i viskoznost polimernih otopina znatno veća.



**Slika 5.** Povećanje/smanjenje polimernog klupka ovisno o kvaliteti otapala.

S povećanjem koncentracije raste i viskoznost polimerne otopine, a ovisnost viskoznosti o masenoj koncentraciji ( $\gamma$ ) opisuje se pojednostavljenim oblikom virijalne ili Hugginsonove jednadžbe:

$$\eta_{sp} / \gamma = [\eta] + k_H [\eta]^2 \gamma \quad (2.20.)$$

gdje je  $k_H$  - Hugginsova konstanta. Vrijednost  $k_H$  za sferični oblik makromolekula iznosi  $k_H = 2,0 \dots 2,26$ , za krute, štapićaste oblike 0,77, a za centrosimetrične, elastične makromolekule u lošim otapalima poprima vrijednost od oko 0,60. U termodinamički dobrim otapalima iznosi u pravilu od 0,3 do 0,4. Zbog toga se i ovisnost viskoznosti otopina polimera o koncentraciji znatno mijenja s promjenom oblika otopljenih makromolekula.



Često upotrebljavana metoda određivanja viskoznosti kapljevina, razrijeđenih i polukoncentriranih otopina polimera, ujedno najvažnija i najjednostavnija je kapilarna viskozimetrija. Provodi se mjerenjem vremena protjecanja zadane količine (volumena) uzorka kroz staklenu kapilaru točno propisanih dimenzija. Viskozimetar se uroni u termostatiranu kupelj jer se mjerenja moraju obaviti pri izotermnim uvjetima,  $\pm 0,01$  °C, da bi se u potpunosti otklonio utjecaj temperature. Teorijsku podlogu tim određivanjima postavili su Haffen i Poiseuille, zakonom o laminarnom strujanju kapljevina cjevovodima malog presjeka. Postoje razne izvedbe staklenih kapilarnih viskozimetara koji se primjenjuju ovisno o vrsti kapljevine i njejoj kinematičkoj viskoznosti, a veličina i tip viskozimetra odabiru se prema vremenu protjecanja kapljevine kroz kapilaru (vidi **Tablicu 1**).

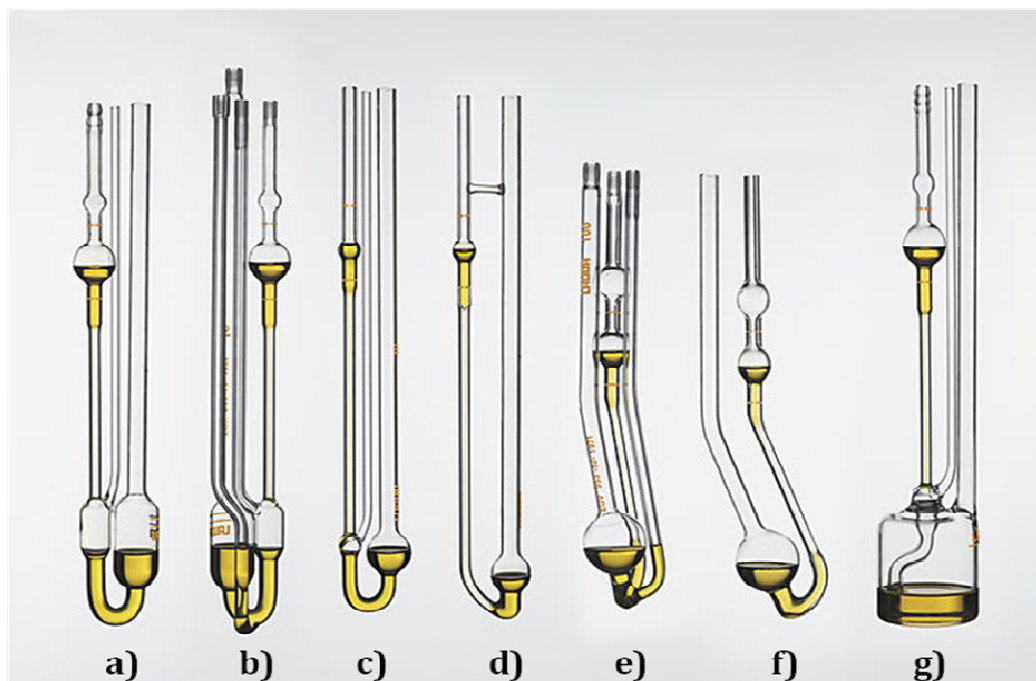
**Tablica 1.** Specifikacije staklenih kapilarnih viskozimetara koje služe za njihov lakši odabir ovisno o vrsti kapljevine i mjernom području.

Volumen, mL	C - konstanta viskozimetra, cSt/s	Raspon vrijednosti kinematičkih viskoznosti, cSt*
25	0,002	0,5 do 2
50	0,004	0,8 do 4
75	0,008	1,6 do 8
100	0,015	3 do 15
150	0,035	7 do 35
200	0,1	20 do 100
300	0,25	50 do 250
350	0,5	100 do 500
400	1,2	240 do 1200
450	2,5	500 do 2500
500	8	1600 do 8000
600	20	4000 do 20000
650	45	9000 do 45000
700	100	20000 do 100000

\* Raspon u cSt predstavlja vrijeme protjecanja između 250 i 100 sekundi za viskozimetre volumena 25 mL i 200 do 1000 sekundi za sve druge volumene.

Prema zastarjelom CGS-sustavu (*Centimetre-Gram-Second system of units*), mjerna jedinica kinematičke viskoznosti izražavala se u stoksima (St) odnosno centistoksima (cSt), ali se i danas često može naći u tom obliku kako je prikazano u **Tablici 1**. Naime, 1 cSt ekvivalentan je  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  u SI-sustavu mjernih jedinica.

Najpoznatije izvedbe kapilarnih viskozimetara su Ubbelohdeov (a, b, c i g), Ostwaldov (d), Cannon-Fenskeov (e, f) i drugi (vidi **Sliku 6**).



**Slika 6.** Najpoznatiji primjeri staklenih viskozimetara kapilarne izvedbe: Ubbelohdeov (a, b, c i g), Ostwaldov (d) i Cannon-Fenskeov (e, f).

## VJEŽBA 1. KOPOLIMERIZACIJA U OTOPINI

**ZADATAK:** Provesti reakcije radikalne kopolimerizacije dvaju binarnih parova monomera, dodecil-metakrilata (DDMA) i metil-metakrilata (MMA) te oktadecil-metakrilata (ODMA) i stirena (ST) u  $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini toluena uz peroksidni ili azo inicijator koncentracije  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ . Reakcije treba provesti šaržno i izotermno pri temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  do niskih konverzija monomera ( $X < 10 \%$ ) i u širokom rasponu sastava (0 - 100 mol. %).

### 3.1. Eksperimentalni postupak

#### 3.1.1. Materijali

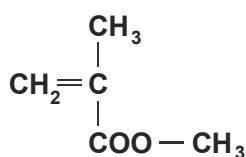
Monomeri:

*Stiren (ST)*;  $T_v = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_t = -31 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 104,2 \text{ g mol}^{-1}$ . Inhibitori polimerizacije koji se dodaju monomerima u malim količinama prilikom skladištenja i transporta s ciljem sprječavanja spontane i nekatalizirane reakcije polimerizacije moraju se ukloniti prilikom provođenja eksperimenta posebice ukoliko se studira kinetika kako bi utjecaj na rezultate bio što manji. Najpoznatiji inhibitori reakcije polimerizacije su derivati hidrokinona, a uklanjaju se adsorpcijski propuštanjem monomera kroz staklenu kolonu punjenu s aluminijskim oksidom pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

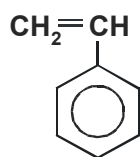
*Metil-metakrilat (MMA)*;  $T_v = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_t = -48 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 100,1 \text{ g mol}^{-1}$ . Monomer je pročišćen kolonski uz aluminijski oksid pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

*Dodecil-metakrilat (DDMA)*;  $T_v > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_t = -22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 254,4 \text{ g mol}^{-1}$ . Monomer je pročišćen kolonski uz aluminijski oksid pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

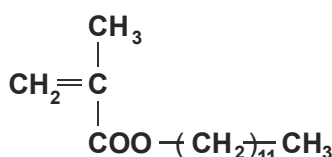
*Oktadecil-metakrilat (ODMA)*;  $T_v > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_t = 14 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 338,6 \text{ g mol}^{-1}$ . Monomer je pročišćen višekratnom prekrizacijom (3x) iz otopine metanola (100 g ODMA u 200 mL metanola) dobivene zagrijavanjem smjese uz povratno hladilo pri temperaturi refluksa metanola (cca.  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Otopine su vruće filtrirane, a nakon hlađenja (24 sata pri  $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) izlučeni kristali odvojeni su filtracijom i sušeni pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.



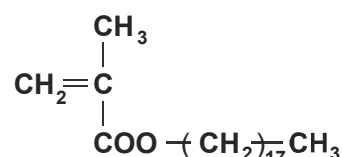
**MMA**



**ST**



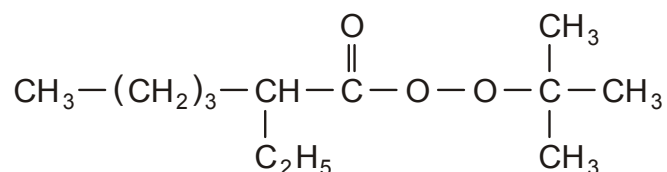
**DDMA**



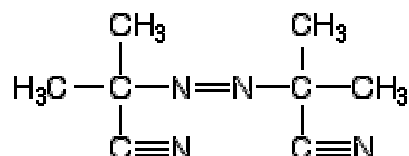
**ODMA**

Inicijatori:

*Tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoat (70 mas. % otopina u mineralnom ulju),  $M = 216,3 \text{ g mol}^{-1}$ .



2,2'-azobisisobutironitril – AIBN (98 %),  $M = 164,21 \text{ g mol}^{-1}$ .



Otapala:

*Metanol* (p.a.),  $T_v = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Toulen* (p.a.),  $T_v = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.1.2. Provedba eksperimenata

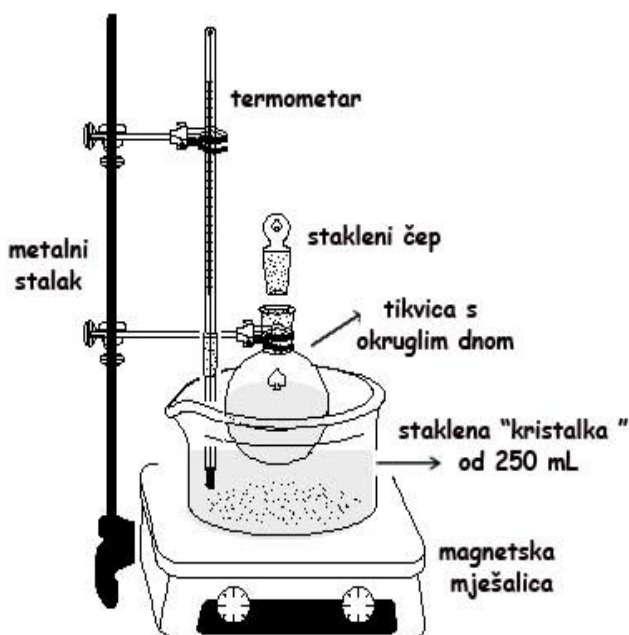
Provesti reakcije radikalske kopolimerizacije zadanih binarnih parova monomera prema planu pokusa (**Tablica 2**). Eksperimenti se provode šaržno u  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$  otopini toluena uz zadani inicijator koncentracije  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  i izotermno pri temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tablica 2.** Zadani plan eksperimenata.

Raspored:	$f_1 (M_1)$	$f_2 (M_2)$	$m_{f1} (M_1)/g$	$m_{f2} (M_2)/g$
<b>GRUPA 1</b>	0,00	1,00		
<b>GRUPA 2</b>	0,10	0,90		
<b>GRUPA 3</b>	0,20	0,80		
<b>GRUPA 4</b>	0,30	0,70		
<b>GRUPA 5</b>	0,40	0,60		
<b>GRUPA 6</b>	0,50	0,50		
<b>GRUPA 7</b>	0,60	0,40		
<b>GRUPA 8</b>	0,70	0,30		
<b>GRUPA 9</b>	0,80	0,20		
<b>GRUPA 10</b>	0,90	0,10		
<b>GRUPA 11</b>	1,00	0,00		
<b>GRUPA 12</b>	0,90	0,10		
<b>GRUPA 13</b>	1,00	0,00		

### 3.1.2.1. Slaganje aparature

Složiti aparaturu prema shemi prikazanoj na **Slici 7** prateći dolje zadana uputstva:



**Slika 7.** Shema aparature za provedbu reakcije kopolimerizacije u otopini.

**Korak 1:** Na magnetsku mješalicu postaviti staklenu „kristalku“ od 250 mL te u nju uliti do cca 200 mL silikonskog ulja.

**Korak 2:** Termometar pomoću metalnog stala i kleme, uroniti u uljnu kupelj, uključiti grijač te postaviti prekidač za regulaciju temperature na 5 do 10 °C više od zadane temperature reakcije - cca 80 + (5-10 °C).

**Korak 3:** Tikvicu s okruglim dnom (šlif NB 29) od 50 mL postaviti u uljnu kupelj uspravno, a pomoću metalnog stala podesiti visinu tako da sva prethodno pripremljena reakcijska smjesa bude uronjena u kupelj.

### 3.1.2.2. Priprema reakcijske smjese

**Korak 4:** Potrebno je izračunati prema zadanom planu pokusa, masu monomera i inicijatora za odvagivanje prema danim jednadžbama:

$$m_f(M_1, M_2) = c_{(\text{otopine})} \cdot V_{(\text{tikvice})} \cdot M_m \cdot f_{1,2} \quad (3.1)$$

$$m_i = c_{(\text{inicijatora})} \cdot V_{(\text{tikvice})} \cdot M_i \quad (3.2)$$

gdje je  $m_f(M_1, M_2)$  – masa monomera 1 i 2,  $m_i$  – masa inicijatora,  $c_{(\text{otopine})}$  – zadana koncentracija otopine,  $c_{(\text{inicijatora})}$  – zadana koncentracija inicijatora,  $V_{(\text{tikvice})}$  – volumen odmjerne tikvice (25 mL),  $M_m$  – molekulska masa monomera,  $M_i$  – molekulska masa inicijatora,  $f_{1,2}$  – zadani molni udio pojedinog monomera. Izračunajte mase monomera i

inicijatora treba odvagati u odmjernoj tikvici od 25 mL pomoću digitalne analitičke vage. Izračunate vrijednosti za pojedine monomere potrebno je unijeti u **Tablicu 2**.

**Korak 5:** Nakon vaganja monomera i inicijatora, u tikvicu je potrebno uliti do zadane gornje markacije otapalo (toluen). Tako priređenu smjesu, pomoću lijevka treba prenijeti u tikvicu s okruglim dnom (50 ml). Reakcijskoj smjesi treba dodati ovalni magnetič, kako bi se reakcija provodila uz konstantno miješanje od oko cca 150 okr. min<sup>-1</sup>. S obzirom da se reakcije polimerizacije provode u inertnoj atmosferi, reakcijsku smjesu u tikvici potrebno je propuhati sa strujom dušika nekoliko minuta (cca 2 minute), začepiti sa staklenim čepom na koji je potrebno staviti gumeni ili plastični osigurač te uroniti u kupelj.

### 3.1.2.3. Početak i kraj reakcije kopolimerizacije

**Korak 6:** Nakon što se temperatura kupelji ustalila na zadanoj vrijednosti, a reakcijska smjesa uronila u kupelj, počinje se mjeriti vrijeme trajanja reakcije koja se vodi od 90 do 160 minuta, ovisno o zadanom sastavu monomera.

**Korak 7:** Nakon zadanog vremena trajanja reakcije (koju propisuje voditelj vježbi prema zadanom sastavu monomera), tikvicu treba izroniti iz uljne kupelji.

### 3.1.2.4. Određivanje ukupne konverzije monomera, $X$

Vrijednost ukupne konverzije monomera,  $X$ , po završetku reakcije određuje se gravimetrijski na sljedeći način:

U prethodno izvaganu staklenu čašu od 150 mL, ulije se do cca 80 mL otapala za pretaloživanje kopolimera tzv. „neotapalo“ (metanol) koji služi za odvajanje kopolimera od ostatka reakcijske smjese i ostatnog monomera. Zatim se vrlo postepeno pomoću staklene kapaljke u čašu s metanolom cijela reakcijska smjesa dokapava iz tikvice s okruglim dnom uz miješanje. Nakon toga, dekantiranjem smjese otapalo / neotapalo i sušenjem kopolimera u vakuumskom sušioniku pri povišenoj temperaturi (oko 60 °C) do konstantne mase (1-2 dana), konverzija monomera se izračunava prema jednadžbi:

$$X / \% = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.3)$$

gdje je  $m_1$  - masa prazne čaše,  $m_2$  - masa odvaganih monomera, a  $m_3$  - masa čaše s uzorkom polimera nakon pretaloživanja u metanolu, dekantiranja i sušenja. Dobiveni podaci su potrebni kako bi se izračunala ukupna početna brzina reakcije kopolimerizacije,  $R_p$  (**Vježba 4**).

## VJEŽBA 2. ODREĐIVANJE SASTAVA KOPOLIMERA ( $^1\text{H-NMR}$ )

---

**ZADATAK:** Eksperimentalno odrediti sastav sintetiziranim kopolimerima pomoću magnetske rezonancije jezgre ( $^1\text{H-NMR}$ ) te grafički prikazati ovisnost sastava smjese monomera ( $f$ ) o sastavu kopolimera ( $F$ ) za zadani kopolimerni sustav.

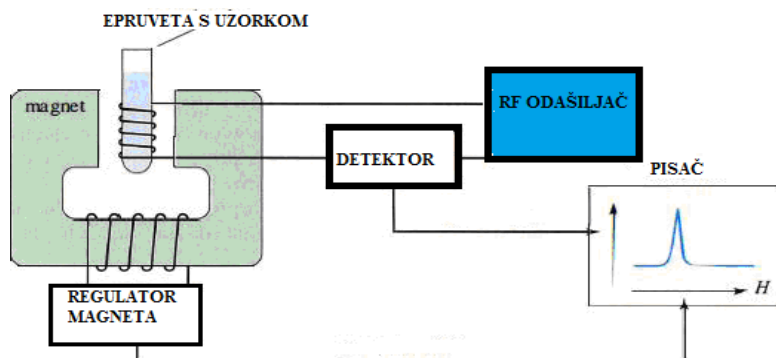
### 4.1. Magnetna rezonancija jezgre, $^1\text{H-NMR}$ metoda

Magnetska rezonancija jezgre (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta atomske jezgre s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem. Zbog nedestruktivnosti i mogućnosti detekcije čak stotinjak različitih jezgri, NMR spektroskopija postala je od primarne važnosti za kemiju kao nezaobilazna metoda identifikacije i određivanja strukture. Imaju široku primjenu i u kemijskoj industriji s obzirom na mogućnost određivanja čistoće i sastava produkata reakcija, otapala, eksploziva, bojila itd. Kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava smjese monomera i priređenih kopolimera magnetnom rezonancijom jezgre provodi se na temelju činjenice da je visina, odnosno površina ispod odziva  $^1\text{H}$  protona, svojstvenog određenom dijelu rezonancijskog spektra, izravno razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini.

NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna dijela:

1. **Magneta** koji stvara magnetsko polje
2. **Odašiljača** elektromagnetskog zračenja (RF odašiljač) koji emitira zračenje određene frekvencije
3. **Detektora** koji bilježi promjene energije apsorpcije i emisije. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre se perturbiraju (prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje). Nakon što se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Energija se apsorbira zakretanjem jezgre iz jednog stanja spina u drugo.
4. **Pisača** koji iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju).

Pojednostavljena shema NMR spektrometra sa svim glavnim dijelovima prikazuje **Slika 8**.



Slika 8. Shema NMR spektrometra

## 4.2. Eksperimentalni postupak

Sastav sintetiziranih kopolimera kvalitativno i kvantitativno se određuje iz snimljenih spektara  $^1\text{H}$  protona, izračunavanjem površina odziva protona karakterističnih skupina kopolimernih jedinica. Mjerenja se provode na Institutu „Ruđer Bošković“ na instrumentu Bruker Avance 300 MHz (Slika 9), pri sobnoj temperaturi uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Uzorci kopolimera otapaju se u prikladnom otapalu kao što je deuterirani kloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), a snimljeni  $^1\text{H}$ -NMR spektri obrađuju se upotrebom korisničkog programa *SpinWorks 2.5.4*, koji se može preuzeti s internetskih stranica Centra za NMR Instituta „Ruđer Bošković“ (<http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi-i-centri/Centar-za-NMR>).

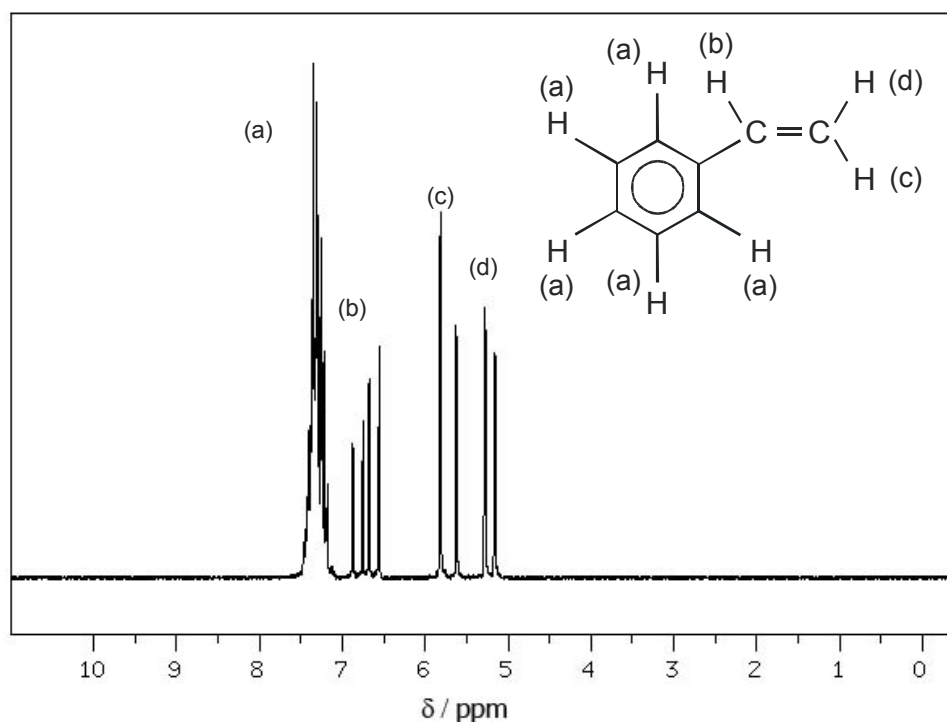


Slika 9. Uređaj Bruker Avance 300 MHz (lijevo) i cjevčica s otopljenim uzorkom (desno).

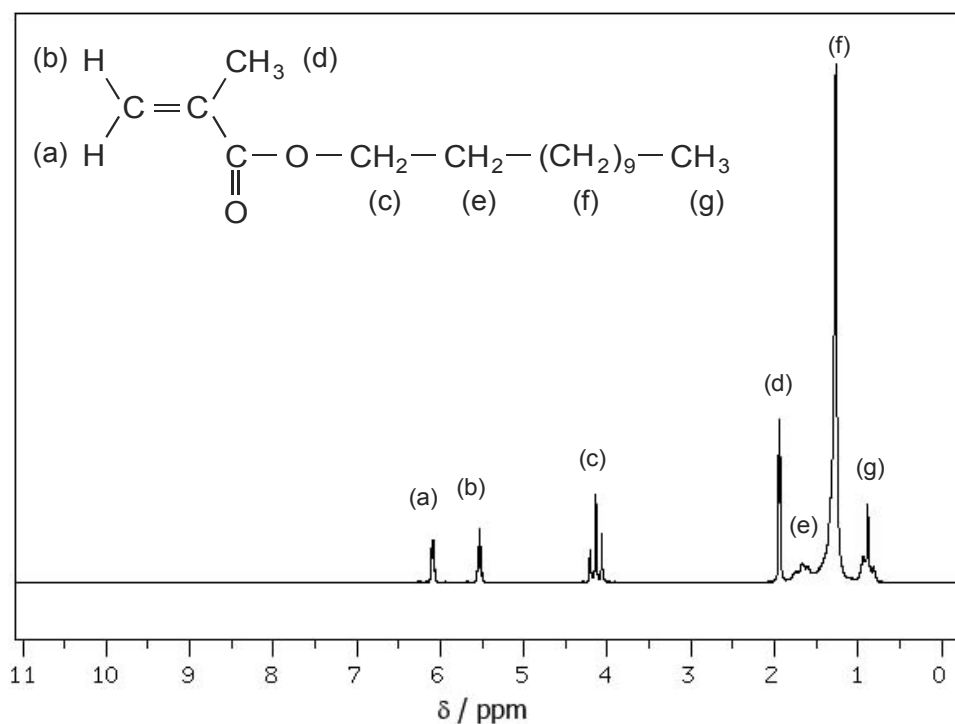
Kao primjer, na Slikama 10 i 11 prikazani su  $^1\text{H}$  NMR spektri za monomere stirena (ST) i dodecil-metakrilata (DDMA) preuzeti iz spektralne baze organskih spojeva (SDBS:



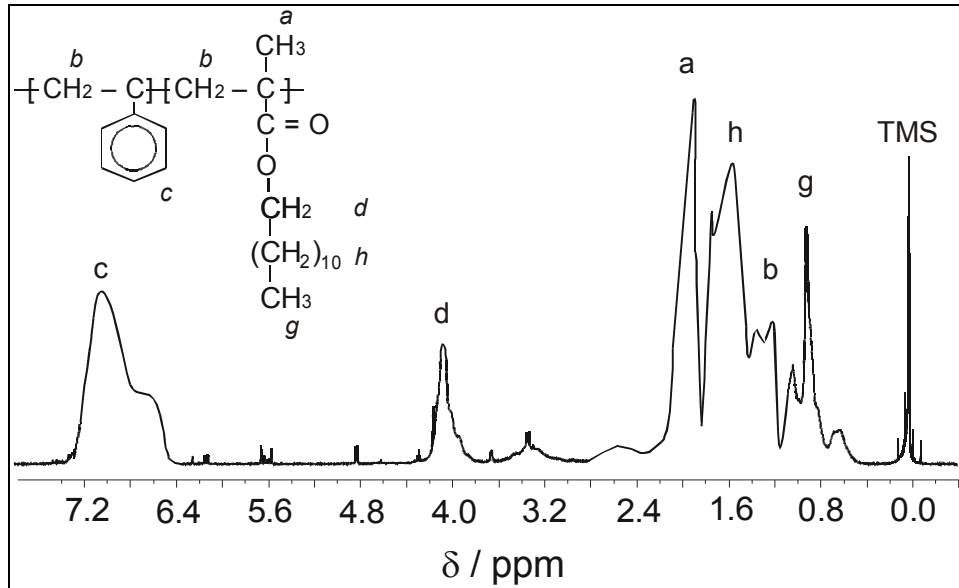
[http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)), a za kopolimer stirena i dodecil-metakrilata na **Slici 12**. Svim spektrima pojedinih spojeva pridružene su slike njihovih kemijskih struktura s označenim karakterističnim protonima.



**Slika 10.** <sup>1</sup>H (kemijski pomak, δ = 0 - 11 ppm) NMR spektar stirena.



**Slika 11.** <sup>1</sup>H (kemijski pomak, δ = 0 - 11 ppm) NMR spektar dodecil-metakrilata.



Slika 12. <sup>1</sup>H (δ = 0 - 8 ppm) NMR spektar poli(stiren-*co*-dodecil-metakrilata)

### 4.3. Proračun – eksperimentalno određivanje sastava kopolimera

Kao primjer proračuna, odabran je sustav kopolimerizacije stirena (ST) i dodecil-metakrilata. Udjel stirena u kopolimeru,  $F(\text{ST})$ , određuje se integriranjem površina odziva karakterističnih grupa,  $I_p$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5-$  skupine koja sadrži pet protona svojstvenih stirenu (ST) i  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  skupine koji sadrži dva protona svojstvena dugolančanim alkil-metakrilatima kao što je dodecil-metakrilat. Integriranje se provodi pomoću korisničkog programa *SpinWorks* 2.5.4., a udjel stirena,  $F(\text{ST})$  se tada izračunava prema izrazu:

$$F(\text{ST}) = \frac{I_p(-\text{C}_6\text{H}_5)/5}{I_p(-\text{C}_6\text{H}_5)/5 + I_p(-\text{O}-\text{CH}_2-)/2} \quad (4.1)$$

Dok se udjel dodecil-metakrilata u kopolimeru,  $F(\text{DDMA})$ , dobiva prema izrazu:

$$F(\text{DDMA}) = 1 - F(\text{ST}) \quad (4.2)$$

Kemijski pomaci i visine odziva za pojedine vrste protona monomera dani su za <sup>1</sup>H-NMR spektre u **Tablici 3**.

**Tablica 3.**  $^1\text{H-NMR}$  kemijski pomaci ( $\delta$ ) protona metil-metakrilata (MMA), stirena (ST), dodecil -metakrilata (DDMA) i oktadecil-metakrilata (ODMA).

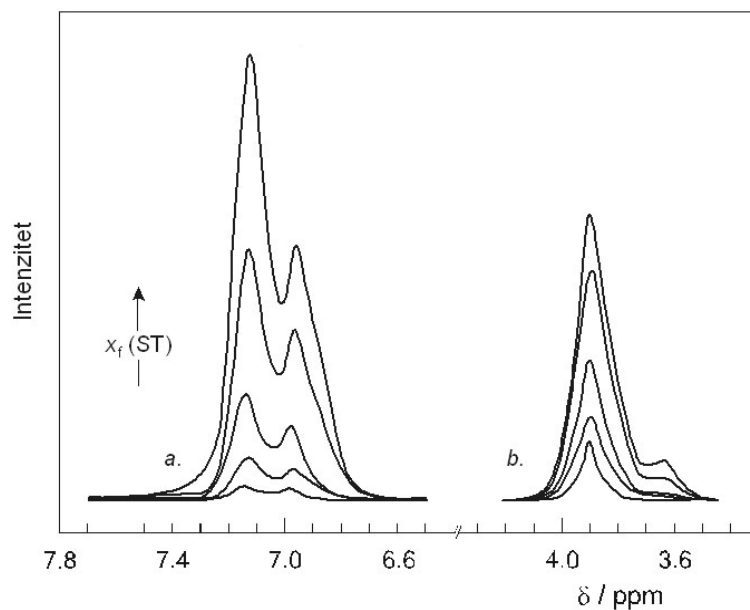
Protoni		$\delta$ / ppm		$\delta$ / ppm		$\delta$ / ppm		$\delta$ / ppm
A	metil-metakrilat (MMA)	6,098	stiren (ST)	7,50 - 7,10	dodecil-metakrilat (DDMA)	6,09	oktadecil-metakrilat (ODMA)	6,09
B		5,554		6,692		5,53		5,54
C		3,752		5,737		4,13		4,13
D		1,946		5,225		1,94		1,943
E						1,66		1,67
F						1,27		1,49 - 1,13
G						0,89		0,88

Poznavajući odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka  $-\text{C}_6\text{H}_5$  i  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  potrebno je izračunati udjel stirena u kopolimeru,  $F(\text{ST})$ , odnosno udjel dodecil-metakrilata u kopolimeru,  $F(\text{DDMA})$ . U **Tablici 4** nalaze se potrebni podaci za proračun.

**Tablica 4.** Odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka  $-\text{C}_6\text{H}_5$  i  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  skupina, potrebnih za izračunavanje udjela stirena, odnosno dodecil-metakrilata u kopolimeru.

$f_1(\text{ST})$	$I_p(-\text{C}_6\text{H}_5)$	$I_p(-\text{O}-\text{CH}_2-)$	$F_1(\text{ST})$	$F_2(\text{DDMA})$
0,10	0,6615	1,0000		
0,20	1,4523	1,0000		
0,30	2,1567	1,0000		
0,40	3,4664	1,0000		
0,50	5,5672	1,0000		
0,60	8,1755	1,0000		
0,70	13,9573	1,0000		
0,80	22,2762	1,0000		
0,90	49,6373	1,0000		

Odzivi i odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka o sastavu smjese monomera stirena i dodecil-metakrilata prikazana je na **Slici 13**.



**Slika 13.** Ovisnost  $^1\text{H}$  NMR odziva karakterističnih kemijskih pomaka  $-\text{C}_6\text{H}_5$  (a) i  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  (b) o sastavu kopolimera stirena i dodecil-metakrilata.

Nakon što se odredi sastav pojedinog monomera u kopolimeru, potrebno je grafički prikazati ovisnost sastava monomera ( $f$ ) o sastavu kopolimera ( $F$ ) za zadani kopolimerni sustav te na temelju dobivenog oblika krivulje zaključiti o kakvoj vrsti kopolimerizacije je riječ.

### VJEŽBA 3. ODREĐIVANJE RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA SINTETIZIRANIM KOPOLIMERIMA (SEC/GPC)

**ZADATAK:** Eksperimentalno odrediti raspodjelu molekulskih masa sintetiziranim kopolimerima te brojčani ( $\bar{M}_n$ ) i maseni prosjek ( $\bar{M}_w$ ) molekulskih masa primjenom metode tekućinske kromatografije isključenja po veličini (GPC/SEC).

#### 5.1. Kromatografija isključenja po veličini, SEC/GPC

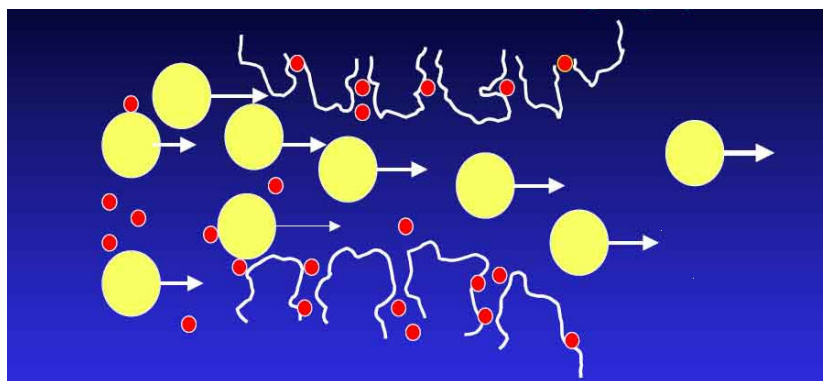
Kromatografija isključenja po veličini (engl.: *Size Exclusion Chromatography*, SEC), ili, kako se još često naziva, kromatografijom na propusnom gelu (engl. *Gel Permeation Chromatography*, GPC) je metoda kojom se molekule u otopini/uzorku odvajaju na temelju njihove veličine ili molekulske mase. Osnovni dio instrumenta je razdjelna kolona u kojoj se nalazi porozni gel umreženog polimera s određenom raspodjelom veličine pora. Otapalo koje se nalazi u porama gela je stacionarna faza, a isto otapalo koje cirkulira konstantnim protokom kroz kolonu je mobilna faza – eluens. Koncentracije polimera na izlazu iz sustava kolona prate se mjerenjem prikladnih fizikalnih svojstava otopina kao što je indeks loma (engl. *Refractive Index*, RI) ili apsorpcija elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (UV) području. Odziv detektora (povezan s koncentracijom makromolekula) funkcija je volumena eluiranja ( $V_e$ ). Ovisnost molekulske mase o volumenu eluiranja,  $M = f(V_e)$  određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molekulskih masa. Skica jednog SEC/GPC uređaja prikazan je na **Slici 14**.



**Slika 14.** Skica SEC/GPC uređaja.

Metoda je brza i zahtijeva malu količinu uzorka (5 - 25 mg), a temelji se na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo eksperimentalno određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine polimerne molekule (skupine molekula) kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija. Molekule najvećih

molekulskih masa, zbog velikih dimenzija prolaskom kroz kolonu teže ulaze u pore punila, kraće se zadržavaju i prve napuštaju sustav kolona, i u tom slijedu dolazi do odvajanje molekula po veličini (**Slika 15**). Dakle, parametar separacije je veličina polimernog klupka u otopini, odnosno hidrodinamički volumen solvativirane makromolekule. To je zato što kemijski različiti polimeri iste molekulske mase imaju u istom otapalu različitu veličinu klupka, pa tako i različite volumene eluiranja.



**Slika 15.** Presjek kolone i princip djelovanja GPC uređaja.

## 5.2. Eksperimentalni postupak

### 5.2.1. Priprema uzorka za mjerenje

U maloj prozirnoj kiveti, odvaži se 5 mg sintetiziranog kopolimernog uzorka kojem se pomoću medicinske šprice doda 2 mL otapala – toluena. Tako pripremljeni uzorak, potrebno je ostaviti 1-2 dana te povremeno promućkati zbog što boljeg otapanja i homogenizacije. Pripremljeni uzorak se zatim profiltrira pomoću filter papira točno definirane veličine pora te injektira u kromatografski uređaj. Volumen injektiranja uzorka iznosi 100  $\mu\text{L}$ . Prije injektiranja otopine u kolonu, treba voditi brigu o tome da u šprici nije zaostalo zraka.

### 5.2.2. Određivanje raspodjele molekularnih masa SEC metodom

Mjerenja se provode na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, opremljenim refraktometrijskim osjetilom, a razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgel Mixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) kopolimernim gelom veličine čestica 3-100  $\mu\text{m}$  (**Slika 16**).

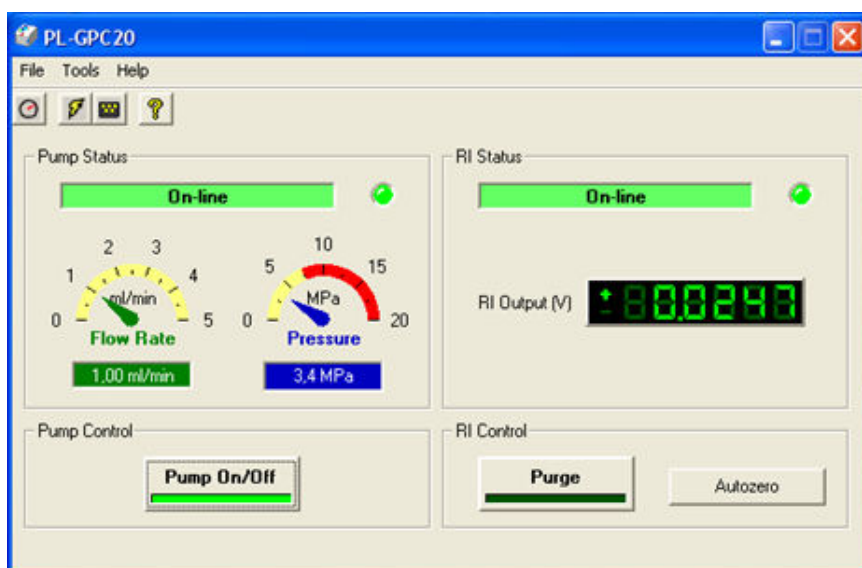


Slika 16. Uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories.

Kromatografski uređaj izravno je povezan s računalom stoga se upravljanje instrumentom kao i prikupljanje i obrada podataka provode pomoću 3 korisnička programa: *PL GPC20 Control*, *GPC Online* i *GPC Offline*.

#### 5.2.2.1. Povezivanje računala s mjernim instrumentom (PL GPC20 Control)

Za uspostavljanje veze s instrumentom, korisnik prvo pokreće program **PL GPC20 Control** čije je sučelje prikazano na **Slici 17**. Povezuje se s uređajem desnim klikom miša na opciju **[Tools]** unutar koje se odabere opcija *Connect*. Nakon toga uključi se rad pumpe klikom na **[Pump On]**. Zatim se na lijevoj strani sučelja podesi brzina protjecanja otapala kroz uređaj na  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a tlak pumpe na 3,4 MPa.



Slika 17. Sučelje korisničkog programa PL-GPC20 Control.

Desna strana sučelja odnosi se na detektor koji za mjerno osjetilo koristi mjernu i referentnu refraktometrijsku ćeliju. Prije početka mjerenja potrebno je 5 do 10 puta referentnu ćeliju isprati s čistim otapalom klikom na opciju [**Purge**] te nakon toga podesiti izlazni signal mjernog osjetila [**RI Output (V)**] na nulu klikom na opciju [**Autozero**].

### 5.2.2.2. Mjerenje i prikupljanje podataka (GPC Online)

Mjerenja i prikupljanje podataka provode se u korisničkom programu GPC Online čije je sučelje prikazano na **Slici 18**. Nakon pokretanja programa, klikom na opciju [**Collection Runlist**] potrebno je formirati listu s popisom uzoraka čije se raspodjele molekulskih masa žele odrediti.

The screenshot shows the 'Workbook Summary' window in GPC Online. The title bar reads '10-5-11 - GPC Online - [Workbook Summary]'. The main content area displays the following information:

**CIRRUS GPC / Multi Detector Software**

**CIRRUS Workbook**

**Workbook:** C:\CIRRUS Workbooks\10-5-11\10-5-11.plw  
**Title:**  
**Comments:**

**Workbook Details**

Eluent:	Toluene	Column Set:	Mixed B
Flow Rate [ml/min]:	1.0000	Temperature:	20
Inj Vol [ul]:	100.00	Run Time:	25.00 mins at 1 Hz

**Detectors**

Name	PL DataStream	Channel	Gain (mv)
Concentration	DataStream on COM5	Channel 1	1280

**Run List Status**

**Collecting** Ready  
**Processing**

**Slika 18.** Sučelje korisničkog programa GPC Online.

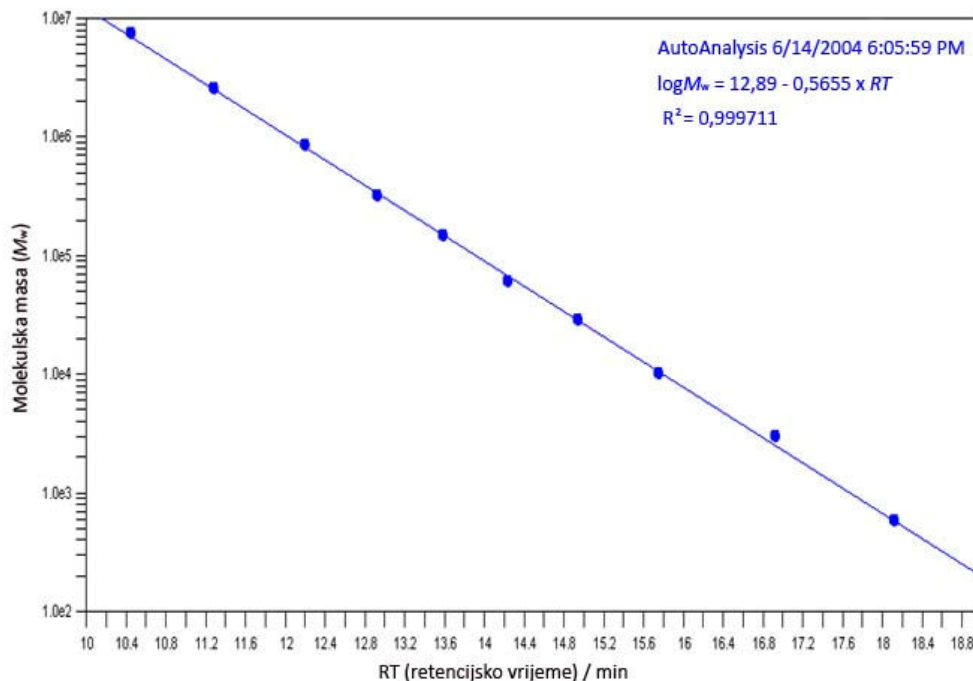
U tablici prikazanoj na **Slici 19** potrebno je unijeti sljedeće podatke: datum mjerenja [**Batch Name**], naziv uzorka [**Sample Name**] i vrstu uzorka [**Sample Type**] odnosno potrebno je definirati da li se radi o nepoznatom uzorku [Unknown] ili standardu [Narrow Standard]. Zatim se odabere metoda [**Method**] koja se prilikom mjerenja definira kao [View Only] te kalibracijska krivulja [**Cal. Version**] prema kojoj će se određivati vrijednosti prosjeka molekulskih masa nepoznatih uzoraka. Može se kreirati novi baždarni pravac [Create] ili koristiti već postojeći, a odabir je moguće izvršiti prema datumu kreiranja [Use Latest].



Sample No.	Batch Name	Sample Name	Number of Injections	Filename	Sample Type	Method	Cal. Version	Injection Volume (ul)
1	17-7-2013	PS DIOKI	1		Narrow Sta	View Only	Create	100
2	17-7-2013	M1	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
3	17-7-2013	M2	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
4	17-7-2013	M3	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
5	17-7-2013	M4	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
6	17-7-2013	M5	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
7	17-7-2013	M6	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
8	17-7-2013	M7	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
9	17-7-2013	M8	1		Unknown	View Only	Use Latest	100
10	17-7-2013	M9	1		Unknown	View Only	Use Latest	100

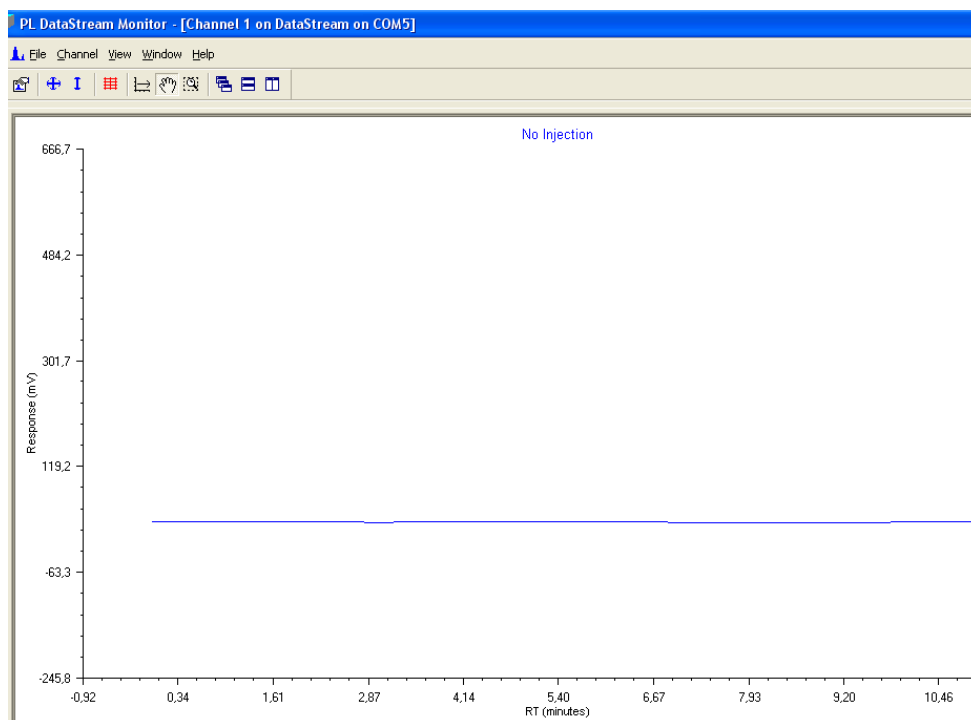
Slika 19. Formiranje liste s popisom uzoraka u programu GPC Online.

Primjer baždarnog pravca dobivenog za 10 polistirenskih (PS) standardnih uzoraka uske raspodjele masa rasponu od  $580\text{-}377400\text{ g mol}^{-1}$  (PS-1B EasiCal) prikazan je na Slici 20.



Slika 20. Baždarni pravac dobiven za deset uzoraka polistirena uske raspodjele molekulske masa ( $R^2 = 0,9997$ ).

Kako bi mogli što bolje pratiti mjerenja odnosno oblik dobivenih distribucijskih krivulja, u programu GPC Online postoji opcija [PL DataStream Monitor] (vidi Sliku 18) čijim se pokretanjem na ekranu pokaže krivulja koja predstavlja ovisnost odzivnog signala u voltima (V) o vremenu zadržavanja u koloni izraženim u minutama. Prije početka i za vrijeme mjerenja, bazna linija mora biti ravna jer u protivnom rezultati mogu biti nepouzdana što je ujedno i indikator nepravilnog rada uređaja (Slika 21).



**Slika 21.** Krivulja koja predstavlja ovisnost odzivnog signala o vremenu zadržavanja u koloni.

### 5.2.2.3. Analiza i obrada podataka (GPC Offline)

Program za analizu i obradu dobivenih podataka naziva se *GPC Offline* čije je sučelje prikazano na **Slici 22**.

**Workbook Summary**

**CIRRUS GPC / Multi Detector Software**

**Cirrus Workbook**

**Workbook:** C:\Cirrus Workbooks\10-5-11\10-5-11.plw

**Title:**

**Comments:**

**Workbook Details**

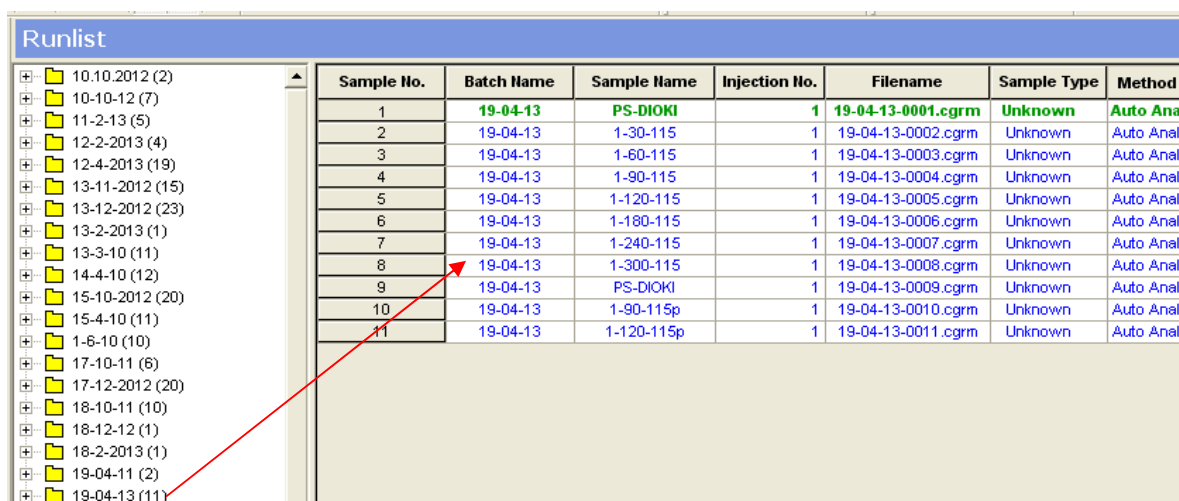
Eluent:	Toluene	Column Set:	Mixed B
Flow Rate [ml/min]:	1.0000	Temperature:	20
Inj Vol [ul]:	100.00	Run Time:	23.00 mins at 1 Hz

**Detectors**

Name	PL DataStream	Channel	Gain (mv)
Concentration	DataStream on COM5	Channel 1	1280

**Slika 22.** Sučelje korisničkog programa *GPC Offline*.

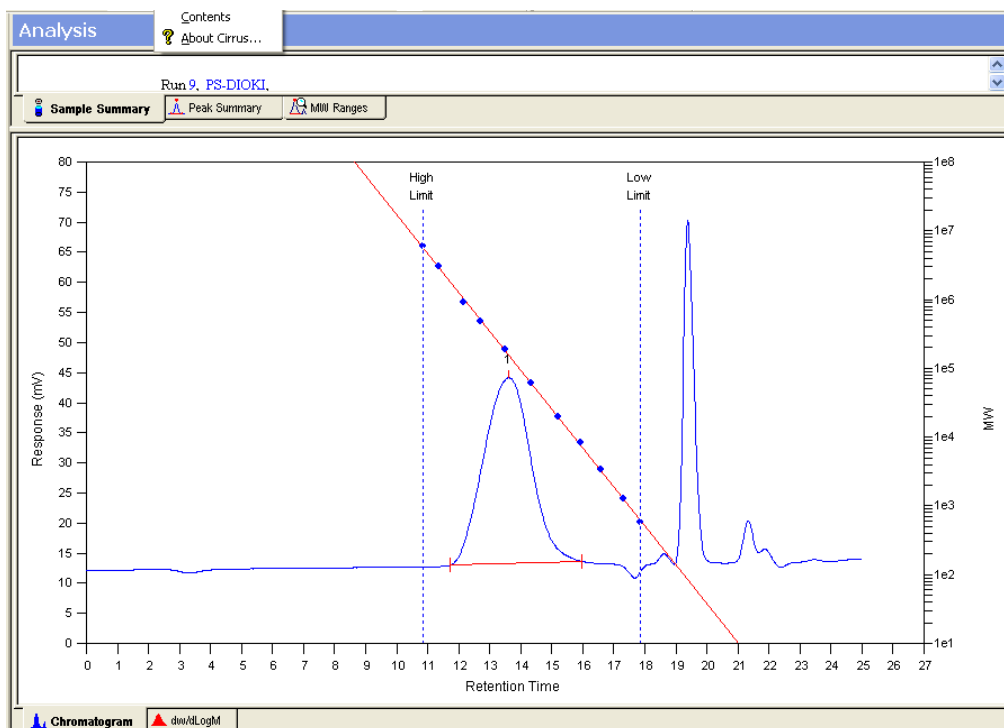
Nakon pokretanja GPC *Offline* programa, klikom miša potrebno je iz baze podataka u koju su pohranjeni svi do tada snimljeni uzorci i sortirani prema datumu mjerenja, odabrati one koji se žele analizirati [**Analysis Runlist**] te ih označiti i staviti na listu s desne strane ekrana.



Sample No.	Batch Name	Sample Name	Injection No.	Filename	Sample Type	Method
1	19-04-13	PS-DIOKI	1	19-04-13-0001.cgrm	Unknown	Auto Ana
2	19-04-13	1-30-115	1	19-04-13-0002.cgrm	Unknown	Auto Anal
3	19-04-13	1-60-115	1	19-04-13-0003.cgrm	Unknown	Auto Anal
4	19-04-13	1-90-115	1	19-04-13-0004.cgrm	Unknown	Auto Anal
5	19-04-13	1-120-115	1	19-04-13-0005.cgrm	Unknown	Auto Anal
6	19-04-13	1-180-115	1	19-04-13-0006.cgrm	Unknown	Auto Anal
7	19-04-13	1-240-115	1	19-04-13-0007.cgrm	Unknown	Auto Anal
8	19-04-13	1-300-115	1	19-04-13-0008.cgrm	Unknown	Auto Anal
9	19-04-13	PS-DIOKI	1	19-04-13-0009.cgrm	Unknown	Auto Anal
10	19-04-13	1-90-115p	1	19-04-13-0010.cgrm	Unknown	Auto Anal
11	19-04-13	1-120-115p	1	19-04-13-0011.cgrm	Unknown	Auto Anal

**Slika 23.** Odabir uzoraka za analizu [**Analysis Runlist**].

Također, postoji mogućnost odabira metode prema kojoj će se provesti analiza. Kao opcija je ponuđena automatska analiza [**AutoAnalysis**] što znači da program sam definira baznu liniju prema kojoj određuje područje raspodjele molekulskih masa ili manualna analiza [**Manual Analysis**] kada korisnik ručno postavlja početak i kraj integracije. Dodatno, još jednom treba definirati prema kojoj će se kalibracijskoj krivulji [**Cal. Version**] određivati vrijednosti prosjeka molekulskih masa nepoznatih uzoraka (vidi **Sliku 23**). Nakon definiranja svih traženih postavki, analiza se provodi klikom na opciju [**Analysis**] unutar koje se odabere opcija *Run* (**Slika 24**).



Slika 24. Prikaz distribucijske krivulje za analizu [Analysis].

10-5-11 - GPC Offline - [Results]

File Edit View Results Window Help

Views

- Workbook Summary
- Method Browser
- Analysis Runlist
- Analysis

Results

Drag a column header here to group by that column

Runlist No.	Sample Name	Mn	Mw	Mz	PD
1	PS-DIOKI	102272	232094	434221	2.2694
2	1-30-115	33734	96519	250570	2.8612
3	1-60-115	41958	124335	320497	2.9633
4	1-90-115	64528	190726	527195	2.9557
5	1-120-115	70627	205439	550393	2.9088
6	1-180-115	49675	160502	412564	3.231
7	1-240-115	53622	158645	391687	2.9586
8	1-300-115	61576	168649	400485	2.7389
9	PS-DIOKI	107763	230643	421069	2.1403
10	1-90-115p	60392	148510	343715	2.4591
11	1-120-115p	66435	169905	404293	2.5575

Slika 25. Tablični prikaz dobivenih rezultata analize [Results].

Dobiveni rezultati mogu se vidjeti klikom na opciju [Results], a prikazani su u obliku vrijednosti brojčanog ( $\bar{M}_n$ ), masenog ( $\bar{M}_w$ ) i z-prosjeka ( $\bar{M}_z$ ) molekularnih masa ispitanih polimernih uzoraka te indeksa polidisperznosti ( $PD / IP$ ) koji se računa iz  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  omjera, a mjera je strukturne heterogenosti sustava (Slika 25).

Na temelju dobivenih rezultata te određenih vrijednosti masenih ( $\overline{M}_w$ ) i brojčanih ( $\overline{M}_n$ ) prosjeka molekulskih masa, treba grafički prikazati ovisnost  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  i indeksa polidisperznosti ( $IP$ ) o sastavu smjese monomera ( $f$ ) za zadani kopolimerni sustav.

## VJEŽBA 4. IZRAČUNAVANJE UKUPNE BRZINE REAKCIJE KOPOLIMERIZACIJE I OMJERA KOPOLIMERIZACIJSKIH REAKTIVNOSTI

**ZADATAK:** Koristeći eksperimentalno određene podatke iz prethodnih vježbi, potrebno je: a) izračunati ukupnu početnu brzinu reakcije kopolimerizacije,  $R_p$ , b) odrediti linearnom metodom po Kelen-Tüdósu i c) nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti za zadane binarne parove monomera.

### 6.1. Izračunavanje ukupne početne brzine kopolimerizacije, $R_p$

Početna brzina reakcije kopolimerizacije obuhvaća ukupnu početnu brzinu svih elementarnih stupnjeva reakcije: inicijacije, propagacije i terminacije, a opisuje se kao smanjenje koncentracije smjese monomera ( $M_1+M_2$ ) u vremenu, u linearnom području ovisnosti konverzije o vremenu polimerizacije. Količina nastalog kopolimera u ispitivanom vremenu ujedno je i količina reagiranih monomera što se utvrđuje iz sastava nastalog kopolimera. Reakcije kopolimerizacije provode se šaržno, do niskih konverzija (< 10 %) čime se potvrđuje provedba eksperimenata u stacionarnim uvjetima, gdje je kinetika reakcije polimerizacije u potpunosti aktivacijski određena, bez utjecaja efekta samoubrzanja reakcije (gel efekta) uzrokovanog difuzijskim pojavama uslijed povećanja viskoznosti reakcijske smjese i iscrpljivanja reaktanata.

Dobiveni rezultati omogućuju određivanje početnih brzina reakcije polimerizacije za ispitani binarni sustav prema jednadžbi:

$$R_p = \frac{m_f}{V \cdot M_F} \cdot \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (6.1.)$$

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

$$M_F = \sum_{i=1}^n F_i M_i \quad (6.2.)$$

je molekulska masa gdje je  $M_i$  molekulska masa pojedinog monomera i  $F_i$  prosječni udjel pojedinog monomera u kopolimeru. Sastav kopolimera određen je  $^1\text{H-NMR}$  metodom u **Vježbi 2**, dok su dobivena konverzija monomera,  $X$  i vrijeme trajanja reakcije kopolimerizacije,  $t_p$  određene **Vježbom 1**. Dobivene rezultate potrebno je unijeti u **Tablicu 5**.

**Tablica 5.** Rezultati proračuna.

$f(\text{ST})$	$F(\text{ST})$	$X/\%$	$t/\text{s}$	$M_F/\text{g mol}^{-1}$	$m_t/\text{g}$	$R_p/\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$
0,00						
0,10						
0,20						
0,30						
0,40						
0,50						
0,60						
0,70						
0,80						
0,90						
1,00						

Nakon što je izračunata početna brzina reakcije kopolimerizacije za odabrani sustav, potrebno je i grafički prikazati ovisnost  $R_p$  o  $f(\text{ST})$ .

## 6.2. Metode određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti

Više je metoda određivanja omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, a zajedničko im je eksperimentalno utvrđivanje sastava nastalog kopolimera u širokom rasponu. Za većinu monomera te su vrijednosti navedene u odgovarajućim priručnicima. Od 1944. god., kad je postavljena jednadžba kopolimerizacije (tzv. terminalni model Mayo-Lewisa):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (6.3.)$$

pa do danas je na temelju Mayo-Lewis modela razvijen cijeli niz postupaka za procjenu omjera reaktivnosti vinilnih monomera, koji se prema načinu obrade podataka mogu podijeliti na:

- a) grafičke postupke
- b) numeričke postupke
  - linearne regresijske analize
  - nelinearne regresijske analize

a prema vrsti podataka koji ulaze u proračun na:

- a) postupke koji razmatraju utjecaj konverzije monomera
- b) postupke koji ne razmatraju utjecaj konverzije monomera

Prve metode, nazvane prema autorima bile su Kelen-Túđósova i Finemann-Rossova i temelje se na linearnoj regresijskoj analizi.

### 6.2.1. Određivanje omjera kopolimerizacijske reaktivnosti

Na temelju eksperimentalno dobivenih rezultata ovisnosti sastava kopolimera o sastavu smjese monomera potrebno je odrediti omjere kopolimerizacijske reaktivnosti monomera i to linearnom metodom po Kelen-Tüdósu te nelinearnom metodom po Tidwell-Mortimeru koristeći prikladan programski jezik (npr. MatLAB ili Wolfram Mathematica).

#### 6.2.1.1. Kelen-Tüdósova metoda

Kelen i Tüdós preveli su jednadžbu kopolimerizacije u jednadžbu pravca, s tim da su  $\xi$  i  $\eta$  varijable dobivene iz omjera početnog molnog udjela monomera u reakcijskoj smjesi ( $x = f_1 / f_2$ ) i trenutno nastalog molnog udjela kopolimera ( $y = F_1 / F_2$ ), a uveli su korekcijski faktor  $\alpha$ , uvrštenjem kojeg jednadžba poprima oblik:

$$\frac{G}{H + \alpha} = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{H}{H + \alpha} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (6.4.)$$

$$\text{gdje su} \quad G = (y - 1) \cdot x / y \quad H = x^2 / y \quad (6.5.)$$

$$\text{odnosno} \quad \eta = G / (\alpha + H) \quad \xi = H / (\alpha + H) \quad (6.6.)$$

pa se dobiva:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (6.7.)$$

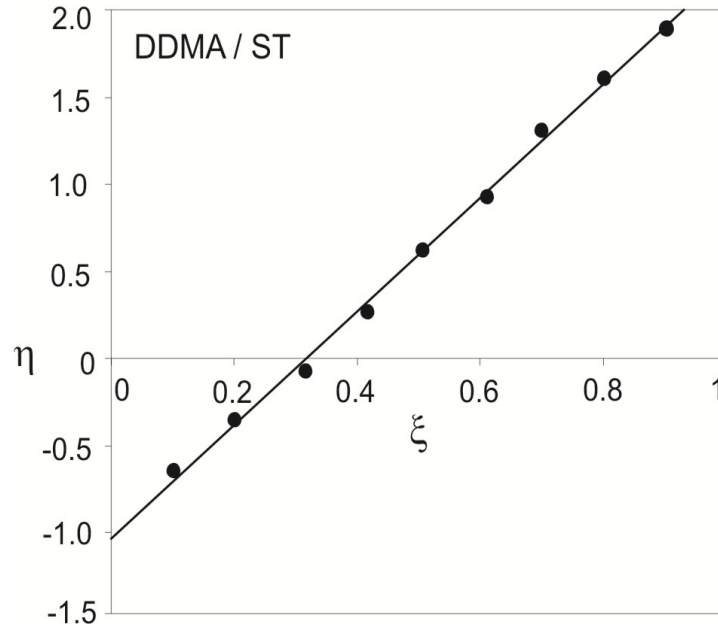
Korekcijski faktor  $\alpha$  izračuna se iz drugog korijena umnoška minimalne i maksimalne vrijednosti za  $F$ , prema izrazu

$$\alpha = (H_m \cdot H_M)^{0.5} \quad (6.8.)$$

U ovako predloženom proračunu nije uziman utjecaj veličine konverzije, pa se zato proračun može primijeniti samo za niske konverzije.

Vrijednosti  $\eta$  i  $\xi$  izračunaju se iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti. Računski ili grafičkim prikazom  $\eta$  kao funkcije  $\xi$  u koordinatnom sustavu (**Slika 26**).





**Slika 26.** Grafičko određivanje vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti reakcije kopolimerizacije dodecil-metakrilata (DDMA) i stirena (ST) Kelen-Tüdösovim postupkom.

### 6.2.1.2. Tidwell-Mortimerova metoda

Ova nelinearna metoda polazi od jednadžbe kopolimerizacije u obliku:

$$F_2 = \frac{r_2 \cdot f_2^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 f_2 + r_2 \cdot f_2^2} \quad (6.9.)$$

Tidwell i Mortimer su primjenili Boxovu modifikaciju Gauss-Newtonove nelinearne regresijske analize. Problem se svodi na traženje vrijednosti parametara  $r_1$  i  $r_2$  za koje će funkcija cilja poprimiti minimum:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (F_{2E}^i - F_{2R}^i)^2}{n} \quad (6.10)$$

$F_{2E}^i$  je putem eksperimenta određen udjel monomernih jedinica tipa  $-M_2-$  u kopolimeru, a  $F_{2R}^i$  je prema jednadžbi (6.9) 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 (6.10.). U točki optimuma ta jednadžba poprima minimalnu vrijednost i time određuje rješenje za parametre  $r_1$  i  $r_2$ . Metoda po Gauss-Newton-Boxu je gradijentna metoda optimiranja budući da proračun obuhvaća i izračunavanje parcijalnih derivacija  $\delta F_2 / \delta r_1$  i  $\delta F_2 / \delta r_2$ . Ovako definiran postupak ne uzima u

obzir konverziju monomera pa je ograničen samo na eksperimente kod kojih je kopolimerizacija provedena do niskih konverzija.

Omjere reaktivnosti prema Tidwell-Mortimerovoj metodi, potrebno je odrediti pomoću prikladnog programskog jezika (npr. MatLAB ili Wolfram Mathematica). Dolje je naveden primjer proračuna provedenog u MatLAB-u.

U MatLAB-u je potrebno prvo definirati funkciju:

```

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 | |

```

Nakon toga u glavnom programu potrebno je unijeti poznate vrijednosti za sastav monomera u pojnoj smjesi, zatim izračunate vrijednosti sastava kopolimera te inicijalne vrijednosti omjera reaktivnosti (npr. izračunate prema jednoj od linearnih metoda).

Da bi došli do rješenja za parametre  $r_1$  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.

```

>> xdata=[0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1];
>> ydata=[0 0.05 0.09 0.11 0.12 0.15 0.18 0.21 0.25 0.31 1];
>> x0=[10, 10];
>> [x, resnorm]=lsqcurvefit(@myfun, x0, xdata, ydata)
Optimization terminated successfully:
  Relative function value changing by less than OPTIONS.TolFun

x =

   -0.0401    4.6230

resnorm =

    0.0054

>> |

```

Na temelju određenih vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti ( $r_1, r_2$ ) za zadani kopolimerni sustav treba izračunati teorijski sastav kopolimera ( $F_{\text{teor}}$ ) te ga usporediti s eksperimentalnim vrijednostima ( $F_{\text{eksp}}$ ). Rezultate proračuna prikazati računski i grafički.

## VJEŽBA 5. ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE VISKOZIMETRIJOM RAZRIJEĐENIH POLIMERNIH OTOPINA

**ZADATAK:** Primjenom kapilarne viskozimetrije, odrediti i izračunati viskozimetrijske parametre razrijeđenih polimernih otopina. Odrediti vrijednosti relativne, specifične i reducirane viskoznosti otopljenog ataktnog polistirena (PS) u toluenu kao otapalu pri 25 °C. Na temelju dobivenih rezultata izračunati vrijednost viskoznog prosjeka relativne molekulske mase ( $\overline{M}_v$ ) otopljenog polistirena.

### 7.1. Viskoznost polimernih otopina

Viskoznost otapala i razrijeđenih polimernih otopina određuje se najčešće kapilarnim viskozimetrima, mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilarni dio staklenog viskozimetra. U proučavanju razrijeđenih polimernih otopina umjesto apsolutne vrijednosti viskoznosti koristi se tzv. **relativna viskoznost**:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (7.1)$$

gdje je  $t$  vrijeme protjecanja otopine,  $t_0$  vrijeme protjecanja otapala,  $\eta$  viskoznost otopine, a  $\eta_0$  viskoznost otapala. **Specifična viskoznost** otopine je porast viskoznosti (zbog prisutnosti polimera) podijeljena s viskoznošću čistog otapala:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (7.2)$$

**Reducirana viskoznost** je omjer specifične viskoznosti i koncentracije:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma} \quad (7.3)$$

Relativna, specifična i reducirana viskoznost razrijeđenih polimernih otopina rastu s porastom masene koncentracije polimera. Utjecaj koncentracije otklanja se određivanjem granične vrijednosti viskoznosti, prema:

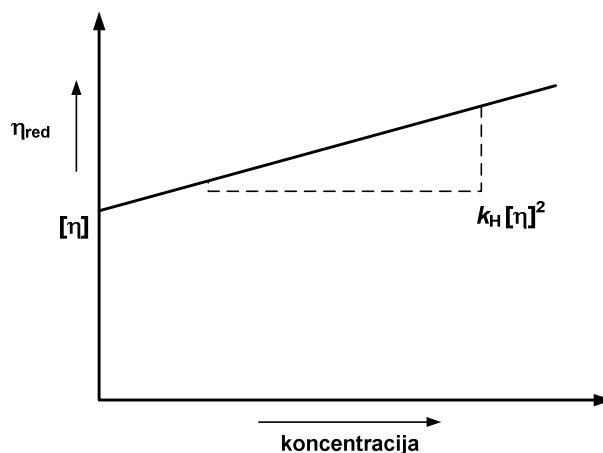
$$[\eta] = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta_{sp} / \gamma = \lim_{\gamma \rightarrow 0} (\ln \eta_r / \gamma) \quad (7.4)$$

gdje je  $[\eta]$  granični viskozni broj ili intrinzična viskoznost (viskoznost pri beskonačnom razrjeđenju). S povećanjem koncentracije raste i viskoznost polimerne otopine, a ovisnost viskoznosti o masenoj koncentraciji opisuje se pojednostavljenim oblikom Hugginsove jednadžbe:

$$\eta_{sp} / \gamma = [\eta] + k_H [\eta]^2 \gamma \quad (7.5)$$

gdje je  $k_H$  Hugginsova konstanta.

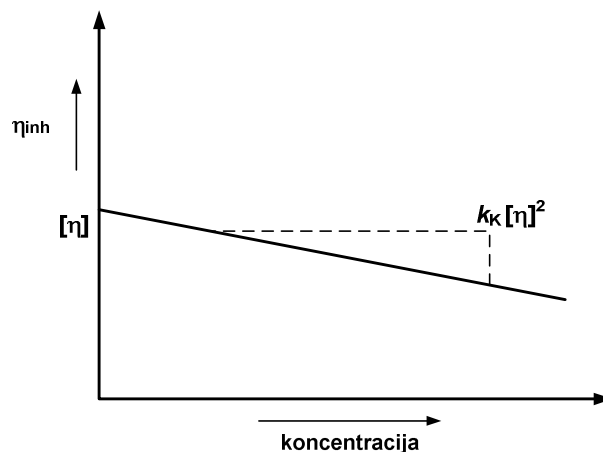
Eksperimentalnim određivanjem i poznavanjem linearne ovisnosti reducirane viskoznosti i masene koncentracije, grafički se mogu odrediti vrijednosti viskozimetrijskih parametara. Intrinzična viskoznost na grafu predstavlja odsječak na y-osi, a iz nagiba pravca može se odrediti vrijednost Hugginsove konstante koja se iskustveno povezuje s termodinamičkom kvalitetom otapala (**Slika 27**).



**Slika 27.** Ovisnost reducirane viskoznosti polimerne otopine o masenoj koncentraciji.

Nagib Hugginsovog pravca mjeri je međudjelovanja polimer / polimer, a vrijednost intrinzične viskoznosti mjeri je međudjelovanja polimer / otapalo te je izravno razmjerna veličini hidrodinamičkog klupka polimerne molekule u otopini i znatno ovisi o molekulskoj masi otopljenog polimera. Kod određivanja intrinzične viskoznosti dobro je upotrijebiti pored Hugginsove jednadžbe i drugu metodu koja uključuje izračunavanje **inherentne viskoznosti** prema izrazu:

$$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / \gamma \quad (7.6.)$$



**Slika 28.** Ovisnost inherentne viskoznosti polimerne otopine o masenoj koncentraciji.

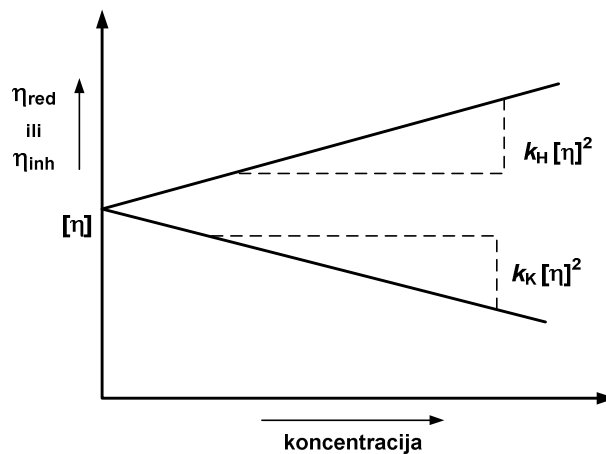
Inherentna viskoznost polimerne otopine linearno je zavisna o masenoj koncentraciji prema Kraemerovoj jednadžbi:

$$\eta_{\text{inh}} = [\eta] + k_K [\eta]^2 \gamma \quad (7.7.)$$

gdje je  $k_K$  – Kraemerova konstanta.

Tada se vrijednost intrinzične viskoznosti može odrediti grafički kao odsječak na y-osi samo što je u ovom slučaju nagib pravca izražen kao  $k_K \cdot [\eta]^2$  (Slika 28).

Uobičajeno je da se intrinzična viskoznost eksperimentalno odredi na dva prethodno opisana načina jer ako je eksperiment dovoljno precizno proveden, dobivaju se dva pravca suprotnih nagiba koji se sijeku s ordinatom u istoj točki (vidi Sliku 29).



**Slika 29.** Ovisnost reducirane i inherentne viskoznosti polimerne otopine o masenoj koncentraciji.

Suma Hugginsove i Kraemerove konstante iznosit će tada 0,5 i to je izvrstan način da se kontrolira provedba eksperimenta s obzirom da i vrlo mala pogreška mjerenja znatno može utjecati na vrijednost odsjeka pravca te u protivnom niste sigurni u ispravnost dobivene vrijednosti  $[\eta]$ .

Izraz koji povezuje molekulsku masu polimera s viskoznošću polimernih otopina preko intrinzične viskoznosti, prema autorima je poznat i kao Mark-Houwinkova jednadžba:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a \quad (7.8.)$$

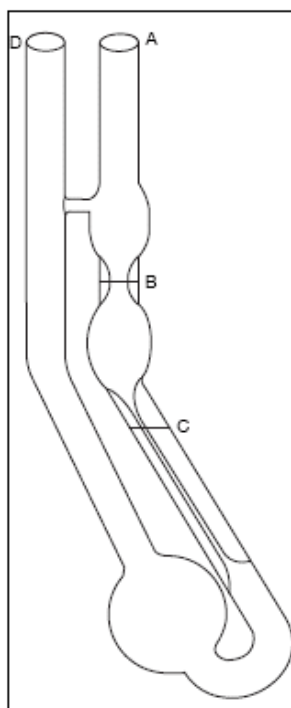
gdje je  $\bar{M}_v$ , viskozni prosjek relativnih molekulskih masa, a  $K$  i  $a$  su eksperimentalno određene konstante koje se za većinu homopolimera i otapala mogu pronaći u specijaliziranim priručnicima (Tablica 6).

**Tablica 6.** Mark-Houwinkovi parametri  $K$  i  $a$  za različite polimere i otapala.

Polimer	Otapalo	Temperatura / °C	$K / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$a$
Ataktni polistiren	Benzen	25	34,00	0,65
Ataktni polistiren	Toluen	25	8,48	0,75
Ataktni polistiren	Cikloheksan	28	108,00	0,48
Poli(izobutilen)	Benzen	25	83,00	0,53
Poli(izobutilen)	Toluen	25	87,00	0,56
Poli(izobutilen)	Cikloheksan	25	40,00	0,72
Ataktni polipropilen	Benzen	25	27,00	0,71
Ataktni polipropilen	Toluen	30	21,80	0,73
Ataktni polipropilen	Cikloheksan	25	16,00	0,80
Poli(vinil alkohol)	Voda	25	0,20	0,76

## 7.2. Eksperimentalni postupak

Potrebno je prirediti 1,0 mas. %-tnu otopinu ataktnog polistirena u toluenu s masom homopolimera od 1 gram. Tako pripremljenu otopinu treba ostaviti 1-2 dana miješajući na magnetskoj miješalici. Nakon toga treba u tikvicama od 10 mL prirediti pet razrijeđenih polimernih otopina u rasponu masenih koncentracija od 0,001 do 0,005 g cm<sup>-3</sup>. Tako pripremljene razrijeđene polimerne otopine treba također ostaviti 1-2 dana miješajući. Nakon što su se priređene otopine homogenizirale, provode se eksperimentalna mjerenja kapilarnim viskozimetrom. S obzirom da se radi o prozirnim uzorcima čije su kinematičke viskoznosti u mjernom području od 0,5 do 20000 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, za navedena mjerenja primijenit će se Cannon-Fenskeova izvedba viskozimetra (**Slika 30**).



**Slika 30.** Cannon-Fenskeov stakleni viskozimetar za prozirne kapljevine.

Prije izlijevanja priređenih otopina u čist i suhi viskozimetar, potrebno je termostatirati vodenu kupelj na 25 °C. Nakon što se temperatura vodene kupelji ustalila, potrebno je uspravno postaviti i uroniti viskozimetar s otopinom i ostaviti ga u kupelji oko 10-ak minuta kako bi se postigla temperatura ispitivanja. Zatim se prelazi na mjerenje vremena protjecanja priređene razrijeđene polimerne otopine kroz kapilarni dio staklenog viskozimetra. Prvo se pomoću propipete s 3 ventila ispitivana kapljevina „podigne“ iz spremišnog prostora na dnu viskozimetra iznad točke B nakon čega se pusti kapljevina da pod djelovanjem sile gravitacije teče prema dolje. Zatim se štopericom mjeri vrijeme koje je potrebno da ispitane kapljevine (čisto otapalo (toluen) i svih pet priređenih otopina ) prijeđu put od točke B do točke C (vidi **Sliku 30**). Za svaki uzorak, mjerenja je potrebno ponoviti više puta, a za daljnji proračun koristi se srednja vrijednost triju mjerenja koja se ne razlikuju za više od 0,2 sekunde. Dobivena vremena u sekundama za sve ispitane polimerne otopine potrebno je unijeti u **Tablicu 7**. Također, izračunate vrijednosti relativne, specifične, reducirane i inherentne viskoznosti u ovisnosti o masenoj koncentraciji potrebno je unijeti u **Tablicu 8**.

**Tablica 7.** Vremena protjecanja čistog otapala i polimernih otopina u ovisnosti o masenoj koncentraciji.

$\gamma / \text{g cm}^{-3}$	$t_1 / \text{s}$	$t_2 / \text{s}$	$t_3 / \text{s}$	$t_{\text{sr}} / \text{s}$
0,000*				
0,001				
0,002				
0,003				
0,004				
0,005				

\*čisto otapalo (toluen)

**Tablica 8.** Relativne, specifične, reducirane i inherentne viskoznosti polimernih otopina u ovisnosti o koncentraciji.

$\gamma / \text{g cm}^{-3}$	$\eta_{\text{rel}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\eta_{\text{sp}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\eta_{\text{red}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\eta_{\text{inh}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
0,001				
0,002				
0,003				
0,004				
0,005				

Grafički prikaži ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera. Primjenom Hugginsove (7.5) i Kraemerove jednadžbe (7.7), izračunaj sljedeće viskozimetrijske parametre: intrinzičnu viskoznost, nagib pravca, Hugginsovu konstanta, Kraemerovu konstantu kao i pripadajuće koeficijente linearne regresijske analize, a dobivene vrijednosti unesi u **Tablicu 9**.

**Tablica 9.** Izračunati viskozimetrijski parametri: intrinzična viskoznost, nagib pravca, Hugginsova i Kraemerova konstanta i pripadajuće koeficijente linearne regresijske analize.

$[\eta] / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$b / \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$	$k_H$	$k_K$	$R_H^2$	$R_K^2$

Na temelju dobivenih rezultata, a primjenom Mark- Houwinkove jednadžbe i pripadajućih parametara potrebno je izračunati vrijednost viskoznog prosjeka ( $\bar{M}_v$ ) relativne molekulske mase otopljenog polistirena . Dobivenu vrijednost  $\bar{M}_v$  usporediti s masenim prosjekom molekulskih masa  $\bar{M}_w$ , eksperimentalno određenu SEC metodom te prokomentirati.



## **LITERATURA:**

### **Temeljna literatura:**

1. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
2. G. Odian: *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
3. C. Mc Greavy (Ed.): *Polymer Reaction Engineering*, Chapman & Hall, New York, 1993.
4. K.H. Reichert, W. Geiseler (Eds.): *Polymer Reaction Engineering*, Hanser, Munich, 1983.
5. J.A. Beisenberger, D.H. Sebastian: *Principles of Polymerization Engineering*, Wiley, New York, 1983.
6. A.E. Hamielec, H. Tobita, H. Gerrens: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polymerization processes*, 5th Edition, VCH Publishers, New York, 1992.
7. P. Rempp, E.W. Merrill: *Polymer Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
8. G.C. Eastmond: "The Kinetic of free radical polymerization of vinyl monomers in homogenous solutions", Ch.1, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 14A, C.H. Bamford and C.F.H. Tipper (Eds.), Elsevier, New York, 1976.
9. G. Moad, D.H. Solomon: *The Chemistry of Free radical Polymerization*, Elsevier, New York, 1996.
10. G.E. Ham: *Copolymerization*, Inter. Sci. Publ., New York, 1974.
11. C. Hagiopol: *Copolymerization: Toward a Systematic Approach*, Delmar Publishers, New York, 2003.
12. M. Bohdanecký, J. Kovář: *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
13. H. Moravetz: *Macromolecules in Solution*, 2<sup>nd</sup> Ed., Interscience, New York, 1975.
14. P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, London, 1953.
15. P. Munk: *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
16. E.M. McCaffery: *Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry*, McGraw-Hill Inc., New York, 1970.

### **Znanstvena literatura:**

17. M. Rogošić, H.J. Mencer, Z. Janović: *Polimeri* **16** (1995) 102.
18. M. Finemann, S. Ross: *J. Polym Sci (A)* **2** (1964) 1687.
19. A.R. Mahdavian, M. Abdollahi, L. Mokhtabad, F. Ziaee: *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* **43** (2006) 1583.
20. T. Kelen, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci. (A)* **9** (1975) 1.
21. T. Kelen, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci. (A)* **16** (1981) 1238.
22. P.W. Tidwell, G.A. Mortimer: *J. Polym. Sci. (A)* **3** (1965) 369.
23. E. Vidović, K. Sarić, Z. Janović: *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 769.
24. M.L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 116.
25. A. Jukić, M. Rogošić, E. Vidović, Z. Janović: *Polym. Int.* **56** (2007) 112.
26. I. Šoljić, A. Jukić, Z. Janović: *Polym. Int.* **58** (2009) 1014.
27. I. Šoljić, A. Jukić, Z. Janović: *Polym. Eng. Sci.* **50** (2010) 577.