

Posvećeno 80. obljetnici života prof. dr. sc. Mladena Bravara  
 Dedicated to Prof. dr. sc. Mladen Bravar on his 80th birthday

Anita Ptiček, Zlata Hrnjak-Murgić, Jasenka Jelenčić,  
 Mirela Leskovic, Marica Mlinac Mišak\*  
 Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb  
 \*DIOKI d.d., Zagreb

# Sinteza cijepljenih kopolimera različite strukture na osnovi etilen/propilen/diena i polistirena

ISSN: 0351-1871

UDK: 678-13

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 28. 11. 2006.

Prihvaćeno / Accepted: 12. 2. 2007.

## Synthesis of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers of various structures

### Summary

To study the relationship of different structures on properties, ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene (EPDM-g-PS) copolymers, with different graft density were synthesized. For this purpose three different types of EPDM copolymers which differ by concentration of double bonds and propylene were used. The synthesis was carried out at 90 °C in toluene solution using dibenzoyl-peroxide as initiator. Variation of polymerization time was applied to obtain different structures of graft copolymers. Graft copolymers were extracted from mixture of polymers obtained by polymerization. The chain structure of the synthesized graft copolymers was followed by glass transition temperature ( $T_g$ ), by molecular masses, ( $M_n$ ,  $M_w$ ) and by surface energy. The results of glass transition temperature, of molecular masses and free surface energy show that with extended polymerization time and with various types of main chains of graft copolymers affect the concentration of side branches, which determines the structure and composition of graft copolymer.

### Uvod / Introduction

Cijepljeni kopolimeri nastaju cijepljenjem polimera ili monomera na gotovi polimer, a sastoje se od temeljnog lanca jedne polimerne vrste i bočnih lanaca druge vrste. Mogu se sastojati od dva kristalasta (semicrystalline), dva amorfnog ili jednoga kristalastog i jednoga amorfnog polimera. Najvažniji postupci sinteze cijepljenih kopolimera jesu: a) polimerizacija monomera jedne vrste u otopini polimera druge vrste, b) ugradnja funkcionalnih skupina na polimerom lancu, koje postaju aktivna mjesta polimerizacije drugog monomera, c) kopolimerizacija jedne vrste monomera s makromerom druge vrste.

a) *Reakcijom polimerizacije monomera u otopini polimera druge vrste*, uz reakciju homopolimerizacije, dolazi i do prijenosa lančane reakcije na polimer pa uz cijepljeni kopolimer nastaje manji udio homopolimera. Vrijednost konstante prijenosa lančane reakcije na polimer relativno je mala, pa je i stupanj cijepljenja, odnosno koncentracija bočnih grana na određenu duljinu temeljnog lanca također niska. Međutim, ako temeljni polimer sadržava lako reaktivna mjesta, kao što su dvostruke veze i tercijarni ugljikov atom, tada je reakcija prijenosa na polimer vrlo velika i lako nastaju cijepljeni kopolimeri.

### Sažetak

Kako bi se istražila mogućnost sinteze cijepljenih kopolimera različite strukture, sintetizirani su etilen/propilen/dien - cijepljeni polistiren (EPDM-g-PS) kopolimeri različite gustoće bočnih grana. Dobiven je kopolimer etilen/propilen/diena polistirena (EPDM-g-PS). Tijekom sinteze rabljena su tri različita EPDM-a koja se međusobno razlikuju s obzirom na sadržaj dvostrukih veza i propilena. Sinteza cijepljenih kopolimera provedena je pri temperaturi od 90 °C u toluenu, uz inicijator dibenzoil-peroksid (DBP). Vrijeme polimerizacije mijenjano je radi dobivanja različite strukture cijepljenih kopolimera. Cijepljeni kopolimeri izdvojeni su iz reakcijske smjese metodom prema Soxletu. Sintetizirani cijepljeni kopolimeri karakterizirani su određivanjem staklišta ( $T_g$ ), određivanjem prosjeka molekulskih masa ( $M_n$ ,  $M_w$ ) te određivanjem slobodne energije površine. Rezultati određivanja staklišta, prosjeka molekulskih masa kao i slobodne energije površina pokazuju da porast vremena polimerizacije i promjena temeljnog lanca cijepljenog kopolimera utječu na koncentraciju bočnih grana, koja određuje strukturu i sastav kopolimera.

### KLJUČNE RIJEČI:

cijepljeni kopolimer  
 EPDM  
 EPDM-g-PS  
 PS  
 struktura - svojstva  
 uvjeti sinteze

### KEYWORDS:

EPDM  
 EPDM-g-PS  
 graft copolymer  
 PS  
 structure-properties  
 synthesis condition

b) Klasični postupak pravljenja cijepljenih kopolimera je stvaranje funkcionalnih skupina na polimernim molekulama kao što su peroksidne ili azo skupine, koje zagrijavanjem stvaraju aktivna mjesta reakcije inicijacije.

c) Dobivanje cijepljenih kopolimera reakcijom kopolimerizacije uz sudjelovanje makromera i monomera noviji je postupak i sve se više primjenjuje. Makromeri su oligomeri ili polimeri relativno nižih molekularskih masa sa završnim funkcionalnim skupinama koje najčešće sadržavaju dvostruke veze.

U namjeri da se dobije različita struktura cijepljenih kopolimera, primjerice različita gustoća bočnih grana, rabe se različite vrste koagensa.<sup>1,2</sup> Tako prisutnost vrlo male koncentracije nekog koagensa može spriječiti cijepljenje na terciarni C-atom temeljnog lanca polimera, što će utjecati na sniženje gustoće bočnih grana.<sup>3</sup> Ako temeljni lanac sadržava različit udio dvostrukih veza ili različit udio terciarnih C-atoma, to također može znatno utjecati na konačnu strukturu cijepljenih kopolimera. Dobivene strukture cijepljenih kopolimera s većom gustoćom bočnih grana znatno se razlikuju od, primjerice, linearne strukture te zbog toga znatno utječu na kristalnost, mehanička i viskoelastična svojstva.<sup>4</sup> Kontrolirani uvjeti sinteze cijepljenih kopolimera omogućuju kreiranje ciljane strukture cijepljenih kopolimera željenih svojstava.

Cijepljeni kopolimeri sintetiziraju se radi poboljšanja svojstava polaznih polimera da bi se dobila nova svojstva i proširilo njihovo područje primjene. Svojstva cijepljenih kopolimera ovise, osim o kemijskoj prirodi i udjelu dviju polimernih vrsta, i o gustoći mjesta cijepjenja te molekularskoj masi temeljnog i bočnog lanca. Budući da su temeljni i bočni lanac obično termodinamički nekompatibilni, većina cijepljenih kopolimera može se svrstati u višefazne heterogene polimerne sustave hibridnih svojstava prikladnih za mnoge primjene. Sintezom cijepljenih kopolimera mogu se dobiti elastoplastomeri (e. *thermoplastic elastomer* (TE), *thermoplastic rubber* (*deprecatad*)) kombiniranjem elastomera kao temeljnog lanca s krutim plastomerom, i obratno.<sup>5-7</sup> Tako, primjerice, sintezom polistirena kao krutog plastomera i EPDM-a kao temeljnog lanca nastaje EPDM-g-PS cijepljeni kopolimer. Polistiren je amorfni polimer, čvrst i tvrd, staklu sličan proziran materijal, visoka indeksa loma, dok je EPDM zasićeni ugljikovodik sa slučajnim redoslijedom ponavljanja monomernih jedinica, elastomernih svojstava. Svojstva cijepljenog kopolimera ovisit će o udjelu i gustoći bočnih grana, no očekuje se da će doći do sniženja elastičnosti u odnosu na EPDM i do poboljšanja žilavosti u odnosu na polistiren.

Cilj ovoga rada bio je sintetizirati različite EPDM-g-PS cijepljene kopolimere različite gustoće bočnih grana, koji su okarakterizirani kako bi se utvrdio odnos između njihove strukture i svojstava.

## Ekperimentalni dio / Experimental part

### Materijali / Materials

Za sintezu cijepljenih kopolimera upotrijebljeni su: etilen/propilen/dienstirena, EPDM Keltan 312, Keltan 578 (DSM) i Royalen 509 Uniroyal Chemical (svojstva navedena u tablici 1), stiren monomer, DIOKI, Zagreb, sadržaj polistirena 99,8 % masenih udjela dibenzoil-peroksid (DBP), Lucidel, LDL EMMERICH, sadržaj peroksida – 74,76 % masenih udjela; toluen p.a., Kemika, Zagreb i polistiren (PS), DIOKI, Zagreb.

### Sinteza cijepljenih kopolimera / Synthesis of graft copolymers

Cijepljeni kopolimeri EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS pripremljeni su polimerizacijom cijepljenja, dodatkom stirena (45,97 cm<sup>3</sup>) u otopinu EPDM-a (10 g) u toluenu (80 cm<sup>3</sup>). Kao inicijator reakcije polimerizacije upotrijebljen je dibenzoil-peroksid, DBP, (0,39 g), a sinteza je provedena pri temperaturi od 90 °C u vremenu od 7 sati u inertnoj atmosferi dušika. Cijepljeni kopolimer EPDM312-g-PS sintetiziran je u različitim vremenskim intervalima (1, 3, 5, 7 i 9 sati), a kao optimalno vrijeme polimerizacije uzeto je 7 sati te su stoga ostali cijepljeni kopolimeri sintetizirani u tom vremenu.

Nakon sinteze, iz polimerizacijske otopine cijepljeni kopolimeri izdvojeni su filtriranjem. Prethodnom ekstrakcijom u trajanju od 8 i 24 sata izdvojen je homopolimer polistiren. Utvrđeno je da je udio izdvojenog polistirena nakon ekstrakcije 8 i 24 sata približno jednak ( $\pm 1$  %). Dobivena smjesa polimera nadalje je razdvajana ekstrakcijom (8 sati) na odvojene komponente metodom prema Soxletu. Najprije je ekstrahirano homopolimer polistiren u smjesi otapala aceton/metil-etil-eton u omjeru 1:1, zatim je u heksanu ekstrahirano homopolimer EPDM, dok je EPDM-g-PS cijepljeni kopolimer odvojen ekstrakcijom u tetrahidrofuranu (THF). Preostali dio neotopljenog uzorka razmatran je kao gel.

### Izračunavanje konverzije / Calculation of conversion

Za sintetizirane EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS cijepljene kopolimere izračunata je konverzija prema jednadžbi:

$$\text{konverzija} / \% = \text{masa}_{\text{EPDM-g-PS}} / \text{masa}_{\text{monomera}}$$

### Karakterizacija uzoraka / Characterisation of specimens

#### Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) / Differential scanning calorimetry (DSC)

Staklišta ( $T_g$ ) sintetiziranih cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS određena su diferencijalnim pre-

TABLICA 1. Svojstva EPDM polimera  
TABLE 1. Properties of EPDM polymers

EPDM	Etilen, mas. % <i>Ethylene, mass %</i>	ENBa mas. % <i>mass %</i>	Viskoznost po Mooneyu <i>Mooney viscosity, MU</i>	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n / \bar{M}_w$
Keltan 312, DSM	55	4	36	95 000	313 000	3,3
Keltan 578, DSM	65	4	46	122 000	296 000	2,4
Royalen 509 Uniroyal Chemical	65	8	55	99 200	238 800	2,4

<sup>a</sup> etilidennorbornen / ethylidennorbornene

tražnim kalorimetrom *Perkin-Elmer DSC-4, Model 3600 Data Station*. Ispitne količine mase 5 – 10 mg zagrijavane su od 30 do 150 °C u atmosferi dušika brzinom od 5 °C/min, a zatim ohlađene na 30 °C, brzinom od 30 °C/min. Staklišta su zabilježena kod drugog zagrijavanja (engl. *second run*).

### Kromatografija na propusnom gelu (GPC) / Gel permeation chromatography (GPC)

Prosjeci molekulske masa (maseni prosjek molekulske masa ( $\overline{M}_w$ ) i brojni prosjek molekulske masa ( $\overline{M}_n$ ) sintetiziranih cijepjenih kopolimera EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS određeni su kromatografijom na propusnom gelu (GPC) s pomoću kromatografa *Polymer Laboratories PL-GPC 20*. Uzorci su pripremljeni kao otopine polimera u THF-u, koncentracije 10 mg/5 ml, a mjerenje je provedeno pri sobnoj temperaturi uz brzinu protoka od 1 ml/min.

### Mjerenja kontaktnog kuta / Contact angle measurements

Slobodna energija površina cijepjenih kopolimera EPDM312-g-PS, sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije (1, 3 i 7 sati), etilen-propilen-dien kaučuka, EPDM312 (*Keltan 312*, tablica 1) i polistirena (PS) određene su mjerenjem statičkoga kontaktnog kuta na uređaju *DataPhysics OCA 20, Instruments GmbH*. Za mjerenja su uporabljene sljedeće ispitne kapljive: voda (redistirana  $\lambda = 1,33 \text{ m}\cdot\text{Lcm}^{-1}$ ), formamid (p.a. 99,5 %, Fluka) i diiodometan (p.a. 99 %, Aldrich). Volumen kapi iznosio je 2  $\mu\text{L}$ , a mjerenja su provedena na filmovima istraživanih cijepjenih kopolimera i polimera pri temperaturi 23 °C  $\pm$  0,2. Kontaktni kut određen je 10 do 30 s nakon nanošenja kapljice na površinu filma (iz oblika kapi u skladu s Young-Laplaceovom jednadžbom). Kao rezultat iskazana je srednja vrijednost kontaktnog kuta, dobivena na osnovi pet mjerenja na različitim mjestima na površini pojedinog filma. Standardno odstupanje podataka iznosilo je manje od 2°.

Slobodna energija površine na filmovima istraživanih kopolimera i polimera proračunata je primjenom modela harmonijske sredine (Wu)<sup>8</sup>, jednadžba 1, i kiselo-baznog modela (Van Oss, Good, Chaudbury)<sup>9</sup>, jednadžba 2:

$$\gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta) = \frac{4 \cdot \gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \frac{4 \cdot \gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \quad (1)$$

gdje su  $\gamma_{lv}^d$  i  $\gamma_{lv}^p$  disperzna i polarna komponenta slobodne energije površine (napetosti površine), a  $\gamma_{lv}$  i  $\gamma_s$  su napetost površine kapljive i slobodna energija površine krutine, a  $\theta$  predstavlja kontaktni kut.

$$\gamma_{lv} (1 + \cos \theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_l^{LW}} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^-} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_l^+} \quad (2)$$

gdje su  $\gamma_{lv}^{LW}$  i  $\gamma_{lv}^{AB}$  Lifshitz-Van der Waalsova i kiselo-bazna komponenta, dok su  $\gamma_{lv}^+$  elektron-akceptorski ili kiseli (Lewis), a  $\gamma_{lv}^-$  elektron-donorski (Lewis) ili bazni parametar slobodne energije površine (napetosti površine).  $\gamma_{lv}$  i  $\gamma_s$  su napetost površine kapljive i slobodna energija površine krutine, a  $\theta$  predstavlja kontaktni kut.

Vrijednosti slobodne energije površine istraživanih cijepjenih kopolimera i polimera proračunate su s pomoću računalnog programa *SCA 20/Version 2.01 Data Physics, Instruments GmbH, 2001*.

Vrijednosti napetosti površine ispitnih kapljiva prikazane su u tablici 2 za model harmonijske sredine, a u tablici 3 za kiselo-bazni model.

TABLICA 2. Napetost površine ( $\gamma_{lv}$ ) i njezine vrijednosti disperzne ( $\gamma_{lv}^d$ ) i polarne ( $\gamma_{lv}^p$ ) komponente ispitnih kapljiva u skladu s modelom harmonijske sredine<sup>10,11</sup>

TABLE 2. Surface tension ( $\gamma_{lv}$ ) and its dispersive ( $\gamma_{lv}^d$ ) and polar ( $\gamma_{lv}^p$ ) components of test liquids, according to harmonic mean equation<sup>10,11</sup>

Ispitna kapljiva / Test liquid	Napetost površine / Surface tension (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_l^a$	$\gamma_{lv}^d$	$\gamma_{lv}^p$
Voda <sup>10</sup> / Water	72,8	21,8	51,0
Formamid <sup>11</sup> / Formamide	58,0	39,0	19,0
Diiodometan <sup>10</sup> / Diiodomethane	50,8	50,8	0,0

$$a) \gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Model harmonijske sredine zahtijeva mjerenja kontaktnog kuta s najmanje dvije kapljive (jedna polarna i jedna nepolarna) poznatih vrijednosti napetosti površine i njezine disperzne i polarne komponente, a rješavanjem dviju jednadžbi s dvije nepoznanice (jednadžba 1) proračunavaju se disperzna,  $\gamma^d$ , i polarna komponenta,  $\gamma^p$ , slobodne energije površine.

TABLICA 3. Napetost površine ( $\gamma_l$ ) i njezina Lifshitz-Van der Waalsova ( $\gamma_l^{LW}$ ) i kiselo-bazna ( $\gamma_l^{AB}$ ) komponenta i elektron-akceptorski ili kiseli ( $\gamma_l^+$ ) i elektron-donorski ili bazni ( $\gamma_l^-$ ) parametar ispitnih kapljiva, u skladu s kiselo-baznim modelom<sup>12</sup>

TABLE 3. Surface tension ( $\gamma_l$ ) and its Lifshitz-van der Waals ( $\gamma_l^{LW}$ ) and acid-base ( $\gamma_l^{AB}$ ) components and electron acceptor or acid ( $\gamma_l^+$ ) and electron donor or base ( $\gamma_l^-$ ) parameter of test liquids according to acid base model<sup>12</sup>

Ispitna kapljiva / Test liquid	Napetost površine / Surface tension (mJ/m <sup>2</sup> )				
	$\gamma^{LW}$	$\gamma^{AB}$ a)	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\gamma_l^b$
Voda <sup>12</sup> / Water	21,8	51,0	25,5	25,5	72,8
Formamid <sup>12</sup> / Formamide	39,0	19,0	2,28	39,6	58,0
Diiodometan <sup>12</sup> / Diiodomethane	50,8	0,0	-	-	50,8

$$a) \gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-}; \quad b) \gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

Kiselo-bazni pristup zahtijeva mjerenja kontaktnog kuta s najmanje tri kapljive, od kojih su dvije polarne (voda i formamid) i jedna nepolarna (diiodometan), poznatih vrijednosti napetosti površine i njezinih komponenta i parametara. Rješavanjem triju jednadžbi s tri nepoznanice određuju se tri komponente slobodne energije površine,  $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^+$  i  $\gamma^-$ .

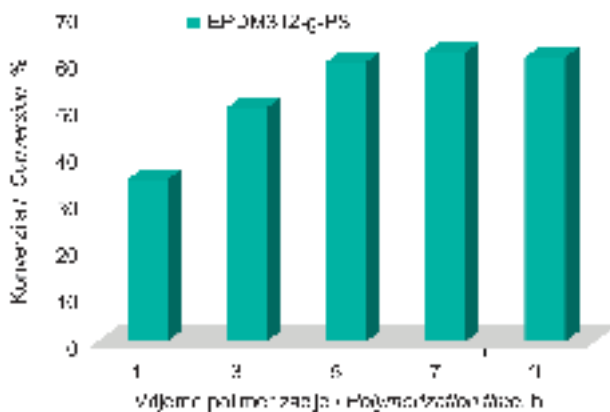
## Rezultati i rasprava / Results and discussion

### Utjecaj vremena polimerizacije na strukturu cijepjenog kopolimera EPDM312-g-PS / Influence of polymerization time on the EPDM312-g-PS structure

Cijepljeni kopolimeri nastaju reakcijom cijepjenja, pri čemu dolazi do stvaranja aktivnih radikalskih centara na EPDM lanca, zbog cijepanja dvostrukih veza monomera etilen-norbornena (ENB) i na tercijarnom C-atomu EPDM lanca, otpuštanjem atoma vodika. Poli-

merizacija cijepljena monomera stirena na lanac EPDM-a inicirana je radikalima inicijatora dibenzoil-peroksida (DBP) koji nastaju zbog toplinskog razlaganja. Nastali peroksidni radikali iniciraju reakciju cijepjenja stirena, ali i homopolimerizaciju stirena, što ovisi o zadanim reakcijskim uvjetima.<sup>6,13</sup>

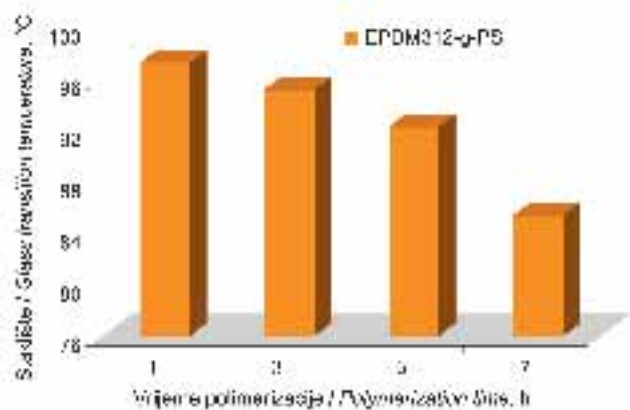
Kako je vrijeme polimerizacije cijepjenja jedan od parametara modifikacije strukture cijepljenih kopolimera, najprije je određeno optimalno vrijeme polimerizacije. Rezultati konverzije EPDM312-g-PS cijepljenog kopolimera pokazuju da s produljenjem trajanja polimerizacije konverzija raste sve do 7 sati, a nakon toga vrijednosti konverzije počinju polako opadati (slika 1) te se može zaključiti da je optimalno vrijeme polimerizacije 7 sati za definirane reakcijske uvjete.



SLIKA 1. Konverzija cijepljenog kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS) u ovisnosti o vremenu polimerizacije

FIGURE 1. Dependence of conversion of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymer (EPDM312-g-PS) on time of polymerization

Može se pretpostaviti da će polimeri koji se polimeriziraju u različitim vremenskim intervalima imati različitu gustoću bočnih grana, stoga su nakon svakog perioda polimerizacije (1, 3, 5 i 7 sati) okarakterizirani određivanjem staklišta ( $T_g$ ) i prosjeka molekularnih masa ( $\overline{M}_n, \overline{M}_w$ ). Na slici 2 vidljivo je sniženje staklišta s produljenjem polimerizacije, što upućuje na porast koncentracije bočnih grana.<sup>14</sup>



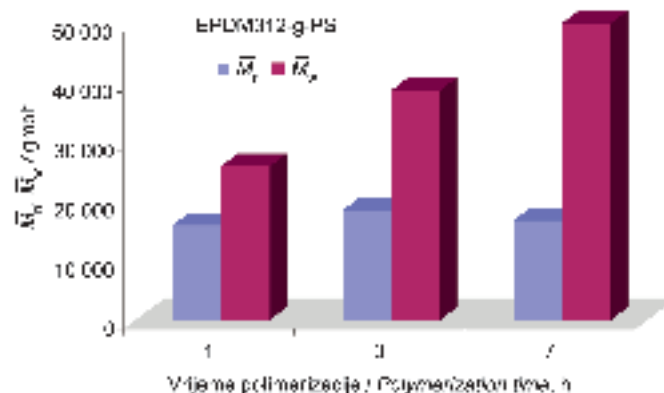
SLIKA 2. Ovisnost staklišta cijepljenog kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS) o vremenu polimerizacije

FIGURE 2. Dependence of glass transition temperature of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymer (EPDM312-g-PS) on polymerization time

Tako, primjerice, staklišta za ovaj cijepljeni kopolimer, sintetiziran 1 h, iznosi 97 °C, dok za cijepljeni kopolimer sintetiziran 7 h ta vrijednost iznosi 85 °C.

S molekulske točke gledišta,  $T_g$  je temperatura iznad koje se dugolančani segmenti (20 - 50 monomernih jedinica u polimernom lancu) pokreću i na taj način omogućuju različita konformacijska pregrađivanja lanaca. Na pokretljivost polimernog lanca utječe nekoliko faktora: pokretljivost mreže, tzv. viseće skupine različitih oblika (udica, sidro, koljeno) koje se nalaze na polimernom lancu.<sup>15,16</sup> Što je polimerni lanac fleksibilniji, to će se polimer više kretati i snižavati staklišta. U ispitivanom EPDM312-g-PS cijepljenom kopolimeru, lanac EPDM-a vrlo je pokretljiv s niskim staklištem ( $T_g$  za čisti EPDM iznosi -50 °C). No već nakon jednog sata vođenja polimerizacije, novonastali cijepljeni kopolimer ima  $T_g = 97$  °C, što je gotovo jednako staklištu čistog polistirena ( $T_g = 100$  °C). Očito je da već mali udio visećih skupina sprječava pokretljivost EPDM lanca budući da se one «prilijepe» na najbližu molekulu prilikom pomicanja lanca. Također se takve «viseće» skupine mogu povezati, što utječe na klizanje polimernog lanca koji se onda kreće znatno sporije i na taj način povišuje staklišta. S druge strane, sniženje staklišta primijećeno je s porastom vremena polimerizacije te se može pretpostaviti da su cijepljene grane polistirena gušće i da se ponašaju poput velikih nakupina visećih skupina. Na taj način ograničavaju polimerne lance da se približe, a što je udaljenost između osnovnih lanaca veća, bolja je i njihova pokretljivost, što utječe na sniženje staklišta zbog povećanja slobodnog volumena polimera.

Rezultati određivanja prosječnih molekularnih masa ( $\overline{M}_n, \overline{M}_w$ ) sintetiziranoga cijepljenog kopolimera EPDM312-g-PS pokazuju da vrijednosti masenih prosjeka molekularnih masa ( $\overline{M}_w$ ) rastu tijekom reakcije (slika 3), tj. linearno su proporcionalne s vremenom konverzije.<sup>17</sup>



SLIKA 3. Prosjeci molekularnih masa cijepljenog kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS) u ovisnosti o vremenu polimerizacije

FIGURE 3. Dependence of molecular masses of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymer (EPDM312-g-PS) on polymerization time

Povećani maseni prosjeci molekularnih masa ( $\overline{M}_w$ ) upućuju na povišenje koncentracije bočnih grana u cijepljenom kopolimeru, čime se mijenja struktura lanca i kemijski sastav te se povećava slobodni volumen molekula. Brojčani prosjek molekularnih masa ( $\overline{M}_n$ ), slika 3, neznatno se mijenja, što upućuje na pretpostavku da tijekom sinteze dolazi do djelomičnog cijepanja temeljnog lanca cijepljenog kopolimera.

**Utjecaj temeljnog lanca na strukturu cijepljenih kopolimera / Influence of backbone chain on the structure of graft copolymers**

Za dobivanje različite strukture sintetiziranih cijepljenih kopolimera važni parametri su struktura i sastav temeljnog lanca EPDM-a. Poznato je iz literature<sup>18</sup> da je EPDM zasićen ugljikovodik, koji se sastoji od malog udjela diena (etilen-norbornen) koji povećava reaktivnost, pa se pretpostavlja da će viša koncentracija dvostrukih veza

povećati djelotvornost cijepljenja. U ovom radu korištena su tri tipa EPDM polimera (EPDM312, EPDM578 i EPDM509) koja sadržavaju dien u udjelu od 4 i 8 masenih udjela (tablica 1). Iz rezultata prikazanih na slici 4 može se vidjeti da dolazi do neznatnog sniženja konverzije sa sniženjem udjela dvostrukih veza (EPDM509 i EPDM578).



SLIKA 4. Konverzija cijepljenih kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS i EPDM578-g-PS), 7 sati polimerizacije

FIGURE 4. Conversion of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS and EPDM578-g-PS), 7 hours of polymerization

Viša konverzija EPDM312-g-PS u odnosu na EPDM509-g-PS objašnjava se većim udjelom propilena, tj. tercijarnog C-atoma u EPDM312. Razlika između EPDM312 i EPDM509 je i u vrijednosti Mooneyeve (MU) viskoznosti, koja je posljedica raspodjele molekularnih masa, a niže vrijednosti imaju širu raspodjelu molekularnih masa i omogućuju lakše cijepljenje. Isti zaključak može se izvesti iz omjera molekularnih masa  $M_w / M_n$ , koji definira disperznost polimernog sustava (tablica 1).

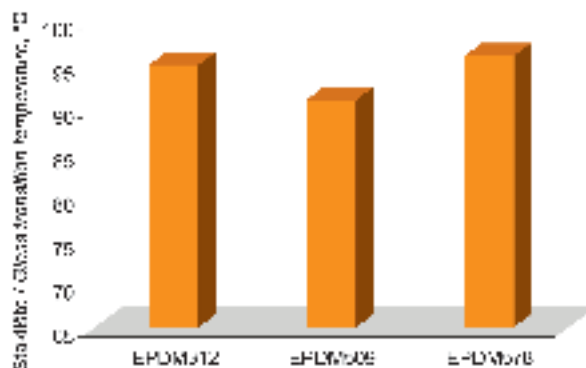
Parametar modifikacije cijepljenih kopolimera jest i udio propilena u EPDM kopolimeru (45 i 35 masenih udjela), koji izravno određuje broj aktivnih mjesta cijepjenja na tercijarnom C-atomu budući da je strukturna jedinica propilena oblika  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , koja ujedno time definira EPDM kopolimer kao razgranati polimer. Razgranati zasićeni polimeri podliježu reakciji cijepanja glavnog lanca na tercijarnom C-atomu, što može znatno skratiti duljinu glavnog lanca EPDM-a, što ima za posljedicu stvaranje polimernih radikala koji u ovom slučaju predstavljaju dodatna mjesta cijepjenja.

Rezultati konverzije cijepljenih kopolimera (slika 4) pokazuju da je viša konverzija postignuta za EPDM312, što se objašnjava činjenicom većeg udjela propilena kod EPDM312 (45 masenih udjela) nego kod preostala dva EPDM polimera, kod kojih je udio propilena 35 masenih udjela. Razlika u stupnju konverzije između EPDM578 i EPDM509 je neznatna, a objašnjava se različitim udjelom dvostrukih veza te dodatnom činjenicom, različitom vrijednošću MU.

Provedena je karakterizacija EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS cijepljenih kopolimera, sintetiziranih u optimalnom vremenu polimerizacije, tj. 7 sati. Na slici 5 prikazane su usporedne vrijednosti staklišta EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS cijepljenih kopolimera, sintetiziranih u optimalnom vremenu polimerizacije, tj. 7 sati.

Niže vrijednosti staklišta (slika 5) cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS (85 °C) i EPDM509-g-PS (92 °C) u odnosu na EPDM578-g-PS upućuju na višu gustoću bočnih grana.

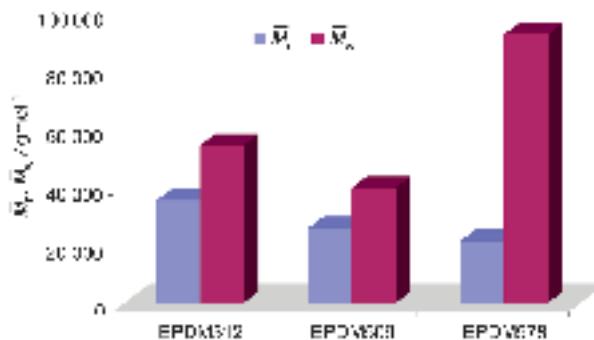
Rezultati su u skladu s karakteristikama EPDM312 (45 % propilena i 4 % dvostrukih veza) i EPDM509 polimera (35 % propilena i 8 % dvostrukih veza). Usporedbom EPDM312 i EPDM509 cijepljenih kopolimera, EPDM312 ima nešto nižu vrijednost staklišta, što je također u skladu s karakteristikama navedenih polimera (tablica 1).



SLIKA 5. Staklišta cijepljenih kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS i EPDM578-g-PS), 7 sati polimerizacije

FIGURE 5. Glass transition temperature of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS and EPDM578-g-PS), 7 hours of polymerization

Iz rezultata određivanja prosječnih molekularnih masa cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS i EPDM578-g-PS, sintetiziranih tijekom 7 sati polimerizacije, prikazanih na slici 6, vidljive su neke razlike. Usporedbom vrijednosti brojčanih prosjeka molekularnih masa čistog EPDM polimera (tablica 1) i sintetiziranih cijepljenih kopolimera (slika 6), vidljivo je da polimerizacijom cijepljenjem dolazi do sniženja brojčanog prosjeka molekularnih masa u odnosu na početne EPDM polimere. Različita koncentracija nastalih polimernih radikala temeljnog lanca, koja predstavlja dodatna mjesta cijepjenja, imat će za posljedicu različite vrijednosti masenih prosjeka molekularnih masa.



SLIKA 6. Prosjeci molekularnih masa cijepljenih kopolimera etilen/propilen/diena s polistirenom (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS i EPDM578-g-PS), 7 sati polimerizacije

FIGURE 6. Molecular masses of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers (EPDM312-g-PS, EPDM509-g-PS, and EPDM578-g-PS), 7 hours of polymerization

S namjerom da se utvrde promjene u strukturi cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS, sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije (1, 3 i 7 sati), karakteristike površina, odnosno slobodne energije površina određene su mjerenjem kontaktnog kuta. Radi usporedbe, određivane su slobodne energije površina ishodišnih polimera etilen/propilen/diena, EPDM312 (*KelTan 312*), i polistirena (PS). Za proračun vrijednosti slobodne energije površina upotrijebljena su dva pristupa: model harmonijske sredine<sup>8</sup> i kiselo-bazni model.<sup>9</sup>

Vrijednosti disperzne ( $\gamma_s^d$ ) i polarne ( $\gamma_s^p$ ) komponente, kao i ukupne ( $\gamma_s$ ) slobodne energije površine cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS-1, EPDM312-g-PS-3 i EPDM312-g-PS-7 i polimera

EPDM312 i polistirena (PS), proračunate primjenom modela harmonijske sredine, prikazane su u tablici 4.

Usporedbom vrijednosti ishodišnih polimera, EPDM312 i polistirena, i cijepljenih kopolimera vidljivo je da nakon prvog sata polimerizacije (EPDM312-g-PS-1 u tablici 4) dolazi do porasta vrijednosti disperzne komponente i ukupne slobodne energije površine cijepljenog kopolimera u odnosu na ishodišni EPDM312 polimer, dok je vrijednost slobodne energije površine bliska vrijednosti slobodne energije površine homopolimera polistirena. Takav rezultat upućuje na preferirano obogaćivanje površine cijepljenog kopolimera polistirenom. Porastom vremena polimerizacije (EPDM312-g-PS-3 i EPDM312-g-PS-7 u tablici 4) snižavaju se vrijednosti disperzne komponente, dok vrijednosti polarne komponente rastu i slične su vrijednostima polarne komponente polistirena, što može upućivati na obogaćenje površine cijepljenih kopolimera polistirenom i potvrđuje promjene u strukturi.

TABLICA 4. Slobodne energije površina ( $\gamma_s$ ) i njihova disperzna ( $\gamma_s^d$ ) i polarna ( $\gamma_s^p$ ) komponenta EPDM i PS polimera i EPDM312-g-PS cijepljenih kopolimera, sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije, proračunate prema modelu harmonijske sredine

TABLE 4. Surface free energies ( $\gamma_s$ ) and their dispersive ( $\gamma_s^d$ ) and polar ( $\gamma_s^p$ ) components of EPDM and PS homopolymers and EPDM312-g-PS graft copolymers synthesized during different time of polymerization, calculated according to harmonic mean equation

Ispitak / Sample	Slobodna energija površine / Surface free energy (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
EPDM	29,12	2,81	32,03
PS	36,13	7,02	43,15
EPDM312-g-PS-1 <sup>a</sup>	40,43	2,78	43,22
EPDM312-g-PS-3 <sup>b</sup>	22,70	12,02	34,73
EPDM312-g-PS-7 <sup>c</sup>	23,53	6,69	30,22

<sup>a</sup> - 1 sat polimerizacije / 1 hour of polymerization  
<sup>b</sup> - 3 sata polimerizacije / 3 hours of polymerization  
<sup>c</sup> - 7 sati polimerizacije / 7 hours of polymerization

Vrijednosti Lifshitz-Van der Waalsove ( $\gamma_s^{LW}$ ) i kiselo-bazne ( $\gamma_s^{AB}$ ) komponente i elektron-akceptorskog ( $\gamma_s^+$ ) i elektron-donorskog ( $\gamma_s^-$ ) parametra, kao i ukupne ( $\gamma_s$ ) slobodne energije površine cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS-1, EPDM312-g-PS-3 i EPDM312-g-PS-7 i polimera EPDM312 i polistirena (PS), proračunate primjenom kiselo-baznog modela, prikazane su u tablici 5.

Usporedbom vrijednosti proračunatih u skladu s modelom harmonijske sredine (tablica 4), vidljivo je da su primjenom kiselo-baznog modela (tablica 5) dobivene nešto više vrijednosti slobodne energije površine. Takvi rezultati posljedica su primjene različitih pristupa proračunavanja slobodne energije površine.

Vrijednosti slobodne energije površine cijepljenih kopolimera (tablica 5) pokazuju trend porasta s porastom vremena polimerizacije, što je potvrda promjena u strukturi cijepljenih kopolimera.

Vidljivo je da su vrijednosti Lifshitz-Van der Waalsove komponente ( $\gamma_s^{LW}$ ) (tablica 5) cijepljenih kopolimera slične vrijednostima polimera polistirena. Rezultati upućuju na mogućnost da se površina preferirano obogaćuje polistirenom.

TABLICA 5. Slobodne energije površine ( $\gamma_s$ ) i njihove Lifshitz-Van der Waalsove ( $\gamma_s^{LW}$ ) i kiselo-bazne ( $\gamma_s^{AB}$ ) komponente i elektron-akceptor

( $\gamma_s^+$ ) i elektron-donor ( $\gamma_s^-$ ) parametri EPDM i PS polimera i EPDM312-g-PS cijepljenih kopolimera, sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije, proračunate prema kiselo-baznom modelu

TABLE 5. Surface free energy ( $\gamma_s$ ) and their Lifshitz-van der Waals ( $\gamma_s^{LW}$ ) and acid-base ( $\gamma_s^{AB}$ ) components and electron acceptor or acid ( $\gamma_s^-$ ) and electron donor or base ( $\gamma_s^+$ ) parameter of EPDM and PS polymers and EPDM312-g-PS graft copolymers synthesized during different time of polymerization, calculated according to acid-base model

Ispitak / Sample	Slobodna energija površine / Surface free energy (mJ/m <sup>2</sup> )				
	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$
EPDM	33,29	1,30	9,95	7,20	40,49
PS	38,77	0,84	7,95	5,17	43,94
EPDM312-g-PS-1 <sup>a</sup>	42,78	5,34	2,00	6,56	49,34
EPDM312-g-PS-3 <sup>b</sup>	41,71	2,32	5,68	7,26	48,97
EPDM312-g-PS-7 <sup>c</sup>	43,50	3,17	7,59	9,75	53,31

<sup>a</sup> - 1 sat polimerizacije / 1 hour of polymerization  
<sup>b</sup> - 3 sata polimerizacije / 3 hours of polymerization  
<sup>c</sup> - 7 sati polimerizacije / 7 hours of polymerization

Dobiveni rezultati određivanja slobodne energije površine cijepljenih kopolimera u odnosu na ishodišne polimere EPDM312 i polistiren (PS) upućuju na promjene u strukturi s promjenom sastava cijepljenih kopolimera sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije, kao i na mogućnost da se površina preferirano obogaćuje polistirenom.

### Zaključak / Conclusion

Iz rezultata istraživanja vidljivo je da su sintetizirani EPDM312-g-PS, EPDM578-g-PS i EPDM509-g-PS cijepljeni kopolimeri različite strukture i sastava. Različita struktura cijepljenih kopolimera može se stvoriti mijenjanjem vremena polimerizacije, zbog čega dolazi do porasta koncentracije bočnih grana. Temeljni lanac cijepljenog kopolimera također utječe na konačnu strukturu i sastav kopolimera. Određivanja slobodne energije površine cijepljenih kopolimera EPDM312-g-PS potvrdila su promjene u strukturi cijepljenih kopolimera sintetiziranih tijekom različitih vremena polimerizacije.

### LITERATURA / LITERATURE

- Mitra, S., Ghanbari-Siahkali, A., Kingshott, P., Rehmeier, H. K., Abildgaard, H., Almdal, K.: *Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part II. Effect of peroxide crosslinking in the presence of a coagent*, Polym. Degrad. Stab., 91(2006), 81-93.
- Dikland, H. G., Ruardy, T., Van der Does, L., Bantjes, A.: *New coagents in peroxide vulcanization of EPM*, Rubber. Chem. Technol., 66(1993), 693-711.
- Dikland, H. G., Hulskotte, R. J. M., Van der Does, L., Bantjes, A.: *The mechanism of EPDM peroxide vulcanisations in the presence of triallylcyanurate as a coagent*, Kautsch. Gummi. Kunstst., 46(1993), 608-613.
- Schulz, G. O., Milkovich, R.: *Graft polymers with macromonomers. I. Synthesis from methacrylate-terminated polystyrene*, J. Appl. Polym. Sci., 27(1982), 4773-4786.
- Janata, M., Masaà, B., Toman, L., Vlček, P., Látalová, P., Brus, J., Holler, P.: *Synthesis of novel types of graft copolymers by a grafting-from method using ring-opening polymerization of lactones and lactides*, React. Funct. Polym., 57(2003), 137-146.
- Sen, A. K., Mukherjee, B., Bhattacharyya, A. S., De, P. P., Bhowmick, A. K.: *Functionalization of polyethylene and ethylene propylene diene terpolymer*

- in the bulk through dibutyl maleate grafting, *Ang. Macrom. Chem.*, 191(1991), 15-30.
7. Sheng, J., Hu, J.: *Graft Polymerization of Styrene onto Random Ethylene-Propylene Diene Monomer*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60(1996), 1499-1503.
  8. Wu, S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, *J. Adhesion*, 5 (1973) 39-55.
  9. Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J.: *Monopolar surfaces*, *Adv. Colloid Interface. Sci.*, 28(1987), 35-64.
  10. Ström, G., Fredriksson, M. and Stenius, P.: *Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface*, *J. Colloid Interf. Sci.* 119 (2) (1987), 352-361.
  11. Van Oss, L. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J.: *Estimation of the Polar Parameters of the Surface Tension of Liquids by Contact Angle Measurements on Gels*, *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989), 313-319.
  12. Good, R. J.: *Contact angle, wetting and adhesion a critical review in Contact Angle Wettability and Adhesion* (Mittal, K. L., Ed.), VSP, Utrecht, The Netherlands, (1993), 3-36.
  13. Ptiček, A., Petrinc, Ž., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J.: *Study of optimal conditions of in-situ polymerization of graft copolymer EPDM-g-PS and its role in polymer blends*, Conference proceedings MATRIB 2003, Vela Luka, 2003, 215-221.
  14. Behera, G. C., Ramakrishnan, S.: *Controlled Variation of Spacer Segment in Hyperbranched Polymers: From Densely Branched to Lightly Branched Systems*, *Macromolecules*, 37(2004), 9814-9820.
  15. Pastztor, A. J.: *Thermal Properties* u: Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, John Wiley & Sons, 16(1989), 107-117.
  16. www.psrc.usm.edu
  17. Narrainen, A. P., Pascual, S., Haddleton, D. M.: *Amphiphilic diblock, triblock, and star block copolymers by living radical polymerization: Synthesis and aggregation behavior*, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, 40(2002), 439-450.
  18. Coran, A. Y.: *Vulcanization* u: Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, John Wiley & Sons, 17(1989), 666-698.

## DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Anita Ptiček  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju  
Savska cesta 16/II  
HR-10 000 Zagreb, Hrvatska / Croatia  
Tel.: +385-1-45-97-121, faks: 385-1-45-97-142  
E-mail: apticek@fkit.hr

## VIJESTI

# ININI stručnjaci na INOVI 2006

Na hrvatskom salonu inovacija, manifestaciji održanoj 31. put u Rijeci, uspješno je predstavljen rad *Ininih* inovatora. Pod nazivom *INOVA 2006*, salon je održan 15. - 18. studenoga u *Hrvatskom kulturnom domu* na Sušaku. Kako je riječ o vrlo uglednom sajmu i jednoj od tri najstarije takve izložbe u Europi, ovogodišnju je *INOVU* otvorio predsjednik Republike Hrvatske Stjepan MESIĆ.

*INA* je u Rijeci nastupila s timom inovatora, koji su svoje radove prikazali na 16 postera. O zapaženosti svjedoči podatak o više dobivenih priznanja. Zlatne medalje *INOVE 2006* dobili su Smiljan Prskalo (*Seizmologija i seizmika u istraživanju podzemlja*), zatim Ljiljana Pedišić, Irena Polenus i Anđelko Lepušić (*INA Rezanol TCG*), Jasenka Petran, Ivan Popović i Nadan Baričević (*Jednostupnjeviti postupak izdvajanja elementarne žive i živinih spojeva iz plinskog kondenzata i derivata rafinerijske prerade nafte*), Vlasta Srića, Jelena Parlov Vučković, Branka Špehar i Slavica Marinović (*Analiza motornih benzina <sup>1</sup>H NMR spektrometrijom*) te Igor Gregurić (*Baza laboratorijskih značajki za otpremu proizvoda*). Srebrne medalje dobili su Melita Živković i Velimir Zgorelec (*Mogućnost privođenja proizvodnji slobnog plina stranim naftnim bušotinama iz ležišta Bujavica*).

Brončanu medalju dobio je Božidar Lončarić (*Suvremena metoda određivanja oštećenja ležišta*).

Dodijeljeno je i više priznanja, koja se dobili Fila Bekavac-Lokmer, Ivanka Mihalić i Josip Mance (*IS tehnička dokumentacija INE*), Tomislav i Irma Belamarić (*PV-TLab*), Milica Kopic, Jasenka Petran, Vinko Rukavina i Zoran Marić (*Preesterifikacija otpadnog jestivog ulja u akrilne estere masnih kiselina – biodizel*). Grozdana Bogdanić, Ana Erceg Kuzmić, Marko Radošević i Radivoje Vuković dobili su priznanje za rad *Predviđanje svojstava plinskih kondenzata metodama doprinosa atomskih skupina*, a Dražen Brajković, Krešimir Krizmanić i Boris Donevski za rad *Kompjutorski program za odredbu peludnih svojti s ključem i bazom podataka*. Priznanja su dobili i Smiljan Prskalo za radove *Seizmika tijekom bušenja* i *Mikro seizmički signali u ležištu ugljikovodika* te Stjepan Bukvić i Zoran Varunek (*Primjena proširive lajner vješalice i proširenog lajnera tijekom izrade bušotina*). Za svog obilaska *INOVE*, *ININ* izložbeni prostor posjetio je i predsjednik Mesić te se u kraćem razgovoru zadržao s inovatorima hrvatske naftne kompanije.

Gordana BARIĆ