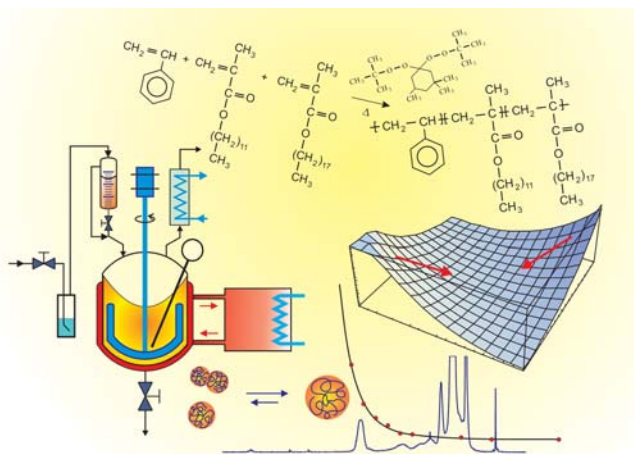


# O projektu *Optimiranje svojstava kopolimera u procesima usmjerenih radikalnih polimerizacija*

Priredio: Ante JUKIĆ

## Uvod

Znanstveni projekt *Optimiranje svojstava kopolimera u procesima usmjerenih radikalnih polimerizacija* (slika 1) provodi se od 2. siječnja 2007. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Novčanu potporu, a prema tome i nadzor, obavlja MZOŠ RH. Trajanje je projekta tri godine, uz mogućnost produljenja na rok od dvije godine uz uvjet pozitivne ocjene. Projekt je dio znanstvenog programa *Kemijsko inženjerstvo u naprednim tehnologijama*, a suradni projekti i njihove teme dostupni su elektronički na mrežnoj adresi <http://bib.irb.hr> (broj programa 125-1251963).



SLIKA 1 - Optimizacija procesa polimerizacije i svojstava polimera – od reakcijskih čimbenika do željenih primjenskih svojstava

## O projektu

Reakcije i procesi radikalnih polimerizacija temeljni su i najviše upotrebljavani tehnološki postupci dobivanja polimernih materijala. Imaju izrazite prednosti prema ionskim i koordinativnim polimerizacijama zbog jednostavnije tehničke provedbe i dobivanja polimernih materijala uravnoteženih svojstava. S obzirom na njihov mehanizam i kinetiku, nije, međutim, moguće istodobno postići veliku brzinu i doseg reakcije uz zahtijevanu visoku molnu masu nastalog polimera. Kako bi se nadišla ograničenja klasičnih mehanizama i poboljšala proizvodnost, u posljednje vrijeme obavljaju se opsežna istraživanja novih mehanizama radikalnih polimerizacija, posebice polimerizacija iniciranih nitroksidnim (stabilnim) radikalima i uz prisutnost kompleksa prijelaznih metala. Ipak, najveće mogućnosti primjene trenutačno pokazuju mehanizmi uz višefunkcionalne peroksidne inicijatore. Takvi inicijatori pri određenim procesnim uvjetima osiguravaju veliku brzinu polimerizacije, postizanje potpune konverzije monomera i visoke molne mase polimera uz razmjerno nisku polidisperznost. Dosad su, međutim, ispitivanja obavljena samo na homopolimerizacijskim sustavima, ponajprije stirena u masi.

Temeljna postavka istraživanja koja se provode u sklopu projekta jest da odabrani vinilni (stiren, n-alkil-metakrilati) i funkcionalni monomeri (dimetilaminoetil-metakrilat, tetrahidrofurfuril-metakrilat, anhidrid maleinske kiseline, N-fenil maleimid) uz diperoksidne

radikalne inicijatore, pod određenim uvjetima kopolimeriziraju reakcijom velike brzine i potpune konverzije monomera, uz nastajanje kopolimera posebnih, poboljšanih svojstava i strukturnih pravilnosti. Također, da se i cijepljene kopolimerizacije pojedinih monomera polarne strukture i poliolefina na temelju etilen/propilen i etilen/stiren kopolimera zbivaju na sličan način. Nastali statistički i cijepljeni kopolimeri imaju prestižna svojstva: visoke vrijednosti prosjeka molnih masa uz razmjerno nisku polidisperznost u usporedbi s onima dobivenima uobičajenim postupcima slobodnoradikalnih polimerizacija. Istraživanjem procesa do visokih konverzija, gdje se uobičajeno postupci slobodnoradikalnih polimerizacija u otopini provode složenim šaržnim postupcima u nekoliko stupnjeva, želi se dokazati da se proizvod istih, ili čak poboljšanih svojstava, može dobiti jednostavnim šaržnim postupkom uporabom diperoksidnih inicijatora. Dodatno, primjenom razvijenih kinetičkih modela i postupaka optimizacije omogućit će se upravljanje procesom i svojstvima proizvoda u složenim sustavima višekomponentnih kopolimerizacija.

U posljednje vrijeme praktična primjena kompleksnih kopolimerizacijskih sustava u zamjetnom je usponu, jer i mali udjel određenoga funkcionalnog monomera može znatno utjecati na vrijednost željenog svojstva. Time je moguće materijalu poboljšati topljivost, hidrofilnost, odnosno hidrofobnost, adhezivnost, bojivost, umreživost, elektrostatičnost, smanjiti gorivost ili povećati mješljivost s drugim polimerima i tvarima u kompozitima. Predvidljivo, u posljednjem stupnju istraživanja bit će definirana inovativna rješenja za dobivanje prestižnih polimernih materijala. U prvom redu to su poboljšavala reoloških svojstava kapljevin (mineralnih motornih ulja), a zatim poboljšavala mješljivosti polimer/polimer smjesa i polimernih nanokompozita, konstrukcijskih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava, kao i poboljšavala podnošljivosti bioloških i sintetskih sustava posebice važnih u medicinskim primjenama.

U najkraćim crtama, istraživanja predviđena projektom mogu se opisati sljedećim ključnim riječima: dugolančani metakrilati, funkcionalni metakrilati, vinilni monomeri, kopolimerizacija, kopolimeri, terpolimerizacija, terpolimeri, diperoksidni inicijatori, kinetika, modeliranje, proces, optimizacija.

Važno je ovdje istaknuti da projekt ima čvrst temelj u dugoj tradiciji istraživanja u području polimerne kemije i polimerizacijskog inženjerstva, koje je uspostavio i vodio niz godina prof. dr. Zvonimir Janović. Tako se i današnji projekt može smatrati izravnim nastavkom prethodnih istraživanja obuhvaćenih projektima *Procesi radikalnih polimerizacija* (projekt 0125-020 MZOŠ RH) i *Funkcionalni monomeri i polimeri* (projekt 125-020 MZOŠ RH) voditelja prof. dr. Zvonimira Janovića, na čije se rezultate i iskustva znatno oslanja. U tim je istraživanjima proučavana kinetika i procesi reakcija kopolimerizacije većeg broja funkcionalnih bromiranih vinilnih monomera, kao i dugolančanih alkinilnih metakrilata, posebice u otopini i masi uz monoperoksidne radikalne inicijatore. Preliminarno je istražena uporaba diperoksidnih inicijatora (binarni sustavi metil-metakrilat/dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat; ternarni sustavi metil-metakrilat, stiren/dodecil-metakrilat/oktadecil-metakrilat) pri niskim konverzijama procesa polimerizacije. Dobiveni rezultati bili su vrlo povoljni za nastavak istraživanja. Određenim (ko)polimernim

sustavima istražena su molekularna međudjelovanja u modelnom otapalu (olefinski kopolimer/poli(alkil-metakrilat) homopolimer; polistiren/olefinski kopolimer, poli(alkil-metakrilat) homopolimer) i mineralnom ulju (olefinski kopolimer/poli(alkil-metakrilat) terpolimer) zbog vrijednosti rezultata za praktičnu primjenu.

## Istraživačke cjeline

Znanstvene aktivnosti u sklopu projekta podijeljene su u sljedeće cjeline:

- Istraživanja reakcijskog mehanizma i kinetike kopolimerizacijskih sustava vinilni monomer(i)/funkcionalni monomer uz mono- i diperoksidni inicijator, u području niskih i visokih konverzija:
  - binarnih smjesa monomera: stiren, metil-metakrilat, dugolančani (dodecil, oktadecil) alkil-metakrilat/dimetilaminoetil-metakrilat, tetrahidrofurfuril-metakrilat, N-fenil maleimid i derivati, anhidrid maleinske kiseline
  - ternarnih smjesa navedenih monomera
  - reakcija cijepljenih kopolimerizacija: poli(etilen-ko-propilen), etilen/stiren kopolimer/funkcionalni monomeri, polialifatski esteri (laktid, glikolid).
- Karakterizacija sintetiziranih polimernih produkata:
  - sastav: NMR, FTIR, elementarna analiza, selektivna ekstrakcija
  - raspodjela i prosjeci molnih masa: SEC (GPC)
  - fazni prijelazi i toplinsko-mehanička svojstva: DSC, TGA, DMA
  - svojstva u otopinama (molekularna međudjelovanja polimer/otapalo i polimer/polimer istovrsnih i raznorodnih polimera): DSV (kapilarna viskozimetrija)
  - specifična (primjenski usmjerena) svojstva; u otopinama: viskoznost, indeks viskoznosti, smična stabilnost, stinište; u čvrstom stanju: mješljivost, mehanička svojstva.
- Istraživanja odabranih kopolimerizacijskih sustava koja su od veće znanstvene i primjenske važnosti bit će proširena na uvećano laboratorijsko mjerilo radi potpunijeg uvida i optimiranja procesnih čimbenika.
- Modeliranje kinetike procesa složenim analitičkim i jednostavnim tendencijskim pristupom; termodinamički proračuni vrste i veličine molekularnih međudjelovanja.
- Optimizacija procesa i svojstava – matematički opis međuovisnosti: reakcijsko-procesni uvjeti/strukturna svojstva/primjenska svojstva (slika 1). Sinteza kopolimera željenih svojstava prema rezultatima postavljenih/razvijenih kinetičkih modela i postupaka optimiranja te provjera uspostavljenih matematičkih korelacija.

U prvoj godini provođenja projekta istražen je mehanizam i kinetika binarnih kopolimerizacijskih reakcija do niskih konverzija, sustava funkcionalni monomer/vinilni monomer: dimetilaminoetil-metakrilat, N-(2,4,6-tribromfenil)maleimid, anhidrid maleinske kiseline/metil-metakrilat, dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat, stiren. Utvrđen je utjecaj sastava smjese monomera na brzinu reakcije kopolimerizacije i izračunani su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti. Dobivenim kopolimerima određen je sastav, raspodjela i prosjeci molnih masa, polidisperznost, a većini uzoraka i temperature svojstvenih faznih prijelaza. Na temelju dobivenih kinetičkih konstanti istražena je azeotropnost ternarnih sustava. Također su eksperimentalno istraženi mehanizam i kinetika reakcija, kao i najvažnija strukturno/toplinska svojstva. Dobiveni podaci poslužit će, u nastavku istraživanja, osmišljavanju i provedbi ciljanih kopolimerizacija uz difunkcionalni inicijator do potpunih konverzija, u organskome modelnom otapalu i mineralnome baznom ulju, radi dobivanja kopolimera određenih sastava i strukture. Većina dobivenih rezultata u pripravi je za objavljivanje tijekom ove godine, a dio je već predstavljen na znanstvenim skupovima.

## Laboratoriji i oprema

Eksperimentalni dio projekta najvećim se dijelom provodi u laboratorijima *Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju* (glasnik *AMACIZ-a*, (2007)39, [www.fkit.hr/amaciz/files/glasnik/Glasnik39.pdf](http://www.fkit.hr/amaciz/files/glasnik/Glasnik39.pdf)) na *FKIT-u*. Oprema obuhvaća više reaktorskih linija s pripadnom opremom, posebice za postupno dodavanje monomera, inicijatora, održavanje izotermnih uvjeta i provođenje zadanih temperaturnih promjena, mjerila od 1 mL do 2 L, namijenjenih provedbi reakcija i procesa polimerizacije. Od analitičkih instrumentalnih metoda na raspolaganju je kromatografija isključenja po veličini (SEC/GPC), namijenjena karakterizaciji polimera i makromolekulnih tvari, tj. određivanju razdiobe molnih masa (slika 2). U sklopu Fakulteta također su na raspolaganju i druge instrumentalne metode, FTIR i UV/VIS spektroskopija, TGA, DSC i DMA. Dodatna karakterizacija monomera i polimera te pojedina posebna primjenska svojstva istražuju se u suradnji s vanjskim ustanovama: *Institutom Ruđer Bošković*, laboratorijima *INA-Industrija nafte d.d.* - Sektor istraživanja i razvoja, *Maziva Zagreb d.o.o.* i *Pliva d.d.*



SLIKA 2 - Dr. sc. Elvira Vidović mjeri raspodjelu molekularnih masa polimernog uzorka na kromatografskom uređaju *PL-GPC-20*

## Istraživači

Naravno, najveće jamstvo za uspješno provođenje projekta su istraživači. Uz voditelja projekta dr. sc. Antu Jukića, glavni istraživači su prof. dr. sc. Zvonimir Janović, dr. sc. Elvira Vidović (slika 2), dipl. ing. Ivana Šoljić (slika 3) i dr. sc. Azra Locke, svi sa *FKIT-a*. Zatim su tu i dr. sc. Ljubica Tomašek, laboratorij *MUP-a*, i mr. sc. Ana Kwokal, *Pliva d.d.*, koje ponajprije pružaju dodatnu analitičko-instrumentalnu podršku istraživanjima. Istraživači su proveli određeno vrijeme na usavršavanju u inozemstvu, gdje su stekli veliko iskustvo u postupcima sinteze i metodama karakterizacije polimernih sustava, u trenutačno istraživanima, najnovijim mehanizmima i tehnikama (ATRP, NMP, SRP, ROP), kao i srodnim temama (polimerni biomaterijali, nanostrukturirani i amfifilni bločni kopolimeri). U posljednje vrijeme bila je to istraživačka skupina prof. dr. sc. H. Höckera, *Rheine-Westphalian Institute of Technology*, Aachen / E. Vidović (2002. – 2004.), zatim skupina prof. dr. sc. K. Müllena, *Max Planck Institute for Polymer Research*, Mainz / A. Jukić (2003.), prof. dr. sc. K.-H. Reicherta, *TU Berlin* / Lj. Tomašek (2001.) te *Bayer AG, Research & Development Institute, Polymer Division* / Lj. Tomašek (2001.) i E. Vidović (2000.). Visokoj kvaliteti dosadašnjih istraživanja stalnom suradnjom pridonosi i prof. dr. sc. Marko Rogošić. U tijeku je suradnja i s dr. sc. Vladimirom Dananićem, u području kvantnog izračuna strukture i reaktivnosti pojedinih monomera, kao i s dr. sc. Nenadom Bolфом, oko primjene neuronskih mreža i softverskih senzora u polimerizacijskom inženjerstvu. Istraživači na projektu članovi su *Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa*, *Društva za plastiku i gumu*, *Hrvatskog društva za goriva i maziva*, *Hrvatskoga kemijskog društva*, *Sekcije za petrokemiju Znanstvenog vijeća za naftu HAZU*, a prof. dr. Z. Janović je i član emeritus *Hrvatske akademije tehničkih znanosti*.



SLIKA 3 - Znanstvena novakinja Ivana Šoljić, dipl. ing., provodi pokus terpolimerizacije u mineralnom baznom ulju

### Dodatne djelatnosti

Važno je napomenuti da znanja i iskustvo stečeni radom na projektu nalaze opravdanost i u suradnji s kemijskom industrijom i gospodarstvom općenito, odnosno pružanju usluga ekspertize, stručnih studija i mišljenja, elaborata itd. U posljednje vrijeme pretežno su to zagrebačke tvrtke *Dioki d.d.*, *ELKA d.d.*, *Maziva Zagreb d.o.o.* i varaždinski *Patting d.o.o.* (određivanje strukturne homogenosti i raspodjele molnih masa polimera, sastava polimernih izradaka, reoloških svojstava mazivih ulja uz polimerne aditive i međuovisnost njihove strukture i svojstava). Velik dio primjenskih istraživanja, posebice onih nastalih u suradnji sa stručnjacima iz navedenih tvrtki, objavljen je u domaćim časopisima, najviše u *Gorivima i mazivima*, a zatim *Kemiji u industriji*, *POLIMERIMA* i *Nafti*. Također, visoka stručnost istraživača na projektu ogleda se i u zastupljenom djelovanju u ocjenjivanju i vrednovanju znanstvenih i drugih projekata, kao i znanstvenih radova u međunarodnim i domaćim časopisima: *Polymer*, *Polymer Engineering and Science*, *European Polymer Journal*, *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, *POLIMERI*, *Goriva i maziva*, *Nafta* i *Kemija u industriji*.

### Popis radova

U 2007. godini istraživači na projektu održali su šest usmenih izlaganja i dva posterska priopćenja na međunarodnim skupovima, dva usmena izlaganja i četiri posterska priopćenja na domaćim skupovima te je objavljeno ili je u tisku sedam znanstvenih radova u časopisima i zbornicima:

1. Jukić, A., Rogošić, M., Janović, Z.: *Optimization of alkyl methacrylate terpolymer properties as lubricating oil rheology modifier*, Industrial and Engineering Chemistry Research 46(2007), 3321-3327.
2. Jukić, A., Rogošić, M., Vidović, E., Janović, Z.: *Terpolymerization kinetics of methyl methacrylate or styrene / dodecyl methacrylate / octadecyl methacrylate systems*, Polymer International 56(2007), 112-120.
3. Jukić, A., Vidović, E., Janović, Z.: *Alkyl methacrylate and styrene terpolymers as lubricating oil viscosity index improvers*, Chemistry and Technology of Fuels and Oils 43(2007), 386-394.
4. Vidović, E., Klee, D., Höcker, H.: *Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)-graft-[poly(D, L-lactide)/poly(D, L-lactide-co-glycolide)] hydrogels*, Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry 45(2007), 4536-4544.
5. Janović, Z., Sarić, K., Jukić, A., Jurjašević, S.: *Smjerovi razvoja proizvodnje pjenećeg polistirena*, Savjetovanje Polimerni materijali i dodaci polimerima, Čatić, I., Rujnić-Sokele, M. (ur.), Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2007., 1-14.
6. Janović, Z., Jukić, A., Radionov, S., Ranogajec, F., Jurjašević, S.: *Prirodni plin – izvor petrokemijskih proizvoda i ekološki čistih kapljevitih goriva*, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, u pripremi za tisak.
7. Vidović, E., Klee, D., Höcker, H.: *Degradation behavior of hydrogels from poly(vinyl alcohol)-graft-[poly(rac-lactide) / poly(rac-lactide-co-glycolide)] (PVA-g-(PL/GA)): Influence of structure and composition on material's stability*, Journal of Applied Polymer Science, u pripremi za tisak.

Također je 2007. u sklopu projekta izrađen jedan magistarski i dva diplomska rada:

Dabanović, I.: *Optimizacija svojstava kopolimera alkilnih metakrilata i anhidrida maleinske kiseline*, Magistarski rad (voditelj: Ante Jukić), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

Kuzmić, S.: *Radikalna polimerizacija stirena u otopini inicirana difunkcionalnim peroksidom*, Diplomski rad (voditelj: Ante Jukić), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

Martinković, D.: *Polimerni dodaci mineralnih mazivih ulja na temelju stirena i alkil metakrilata*, Diplomski rad (voditelj: Ante Jukić), Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.

Detaljniji uvid u postignute rezultate može se dobiti izravnim pristupom elektroničkim stranicama *Hrvatske znanstvene bibliografije*: bib.irb.hr (projekt 125-1251963-1980).

## Industrija plastike prepoznata kao perspektivna industrijska grana u petoljetki ministra Polančeca

Udruženje za plastiku i gumu Hrvatske gospodarske komore pravodobno je prepoznalo potrebu lobiranja za industriju plastike i gume te je s tim u svezi još 2005. godine uputilo prijedlog *Središnjem državnom uredu za strategiju* za uvrštenje te gospodarske grane u *Nacionalni razvojni plan RH*, jer u protivnom ta, u svijetu izrazito propulzivna industrijska grana ne bi mogla dobiti nikakva poticajna sredstva za razvoj. Isti je prijedlog upućen i 2006. godine. Rezultat provedenih aktivnosti *Udruženja* bio je vidljiv u prvom raspisanom natječaju *Ministarstva gospodarstva, rada i poduzetništva* za nepovratna sredstva namijenjena podizanju konkurentnosti malih i srednjih poduzeća, gdje je među industrijskim granama za koje je natječaj predviđen navedena i proizvodnja proizvoda od gume i plastike.

U uvjerenju kako proizvodnja polimernih materijala te polimernih i gumenih proizvoda treba biti jedan od strateških pravaca razvoja RH te je kao takvu treba prepoznati u njezinoj gospodarskoj po-

litici, *Udruženje* je početkom 2007. godine uputilo istomu *Ministarstvu* zamolbu za izradu *Strategije razvoja industrije polimera RH*. Strategija je važan dokument koji uz poticaje koje predviđa može omogućiti poduzetnicima veći izvoz i izradu novih proizvoda visoke dodane vrijednosti koji će bar jednim dijelom supstituirati nepotrebno velik uvoz polimernih proizvoda (uvoz polugotovih i gotovih proizvoda u 2007. iznosio je gotovo 900 milijuna USD). Aktivnosti *Udruženja* provedene su u pravo vrijeme jer je potkraj 2007. *Ministarstvo gospodarstva* započelo izradu tražene strategije, koja je u 2008. godini završena. Izrada strategije industrije RH uvjet je za ispunjavanje mjerila za zatvaranje poglavlja *Poduzetništvo i industrijska politika*. Stoga članak objavljen u *Jutarnjem listu* od 12. svibnja 2008. pod naslovom *Polančecova petoljetka* predviđa bolju budućnost industrije polimera.

Gordana PEHNEC-PAVLOVIĆ