

SLOBODAN M. JOVANOVIĆ¹
ALEKSANDRA B.
NASTASOVIĆ²

¹Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd

²IHTM – Centar za hemiju,
Beograd

NAUČNI RAD

678-13+541.8:539.217

NASTAJANJE POROZNE STRUKTURE PRI SINTEZI MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA NA BAZI GLICIDILMETAKRILATA

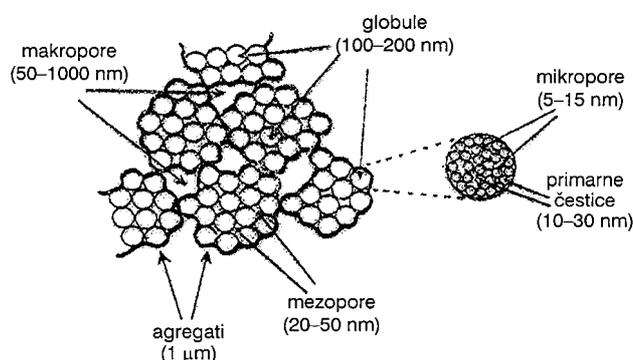
U okviru ovoga rada prikazani su rezultati dobijeni izučavanjem uticaja sastava inertne komponente i načina izvođenja reakcije kopolimerizacije glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikol dimetakrilata (EGDMA) na parametre porozne strukture sintetizovanog makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA). U svojstvu inertne komponente korišćena je smeša cikloheksanola i jednog alifatskog alkohola ili nejonske površinski aktivne supstance sa HLB vrednošću 5 ili 9. Reakcija kopolimerizacije je izvođena u suspenziji i u kalupu. Pokazano je da se izvođenjem kopolimerizacije GMA i EGDMA pri istom sastavu reakcione smeše u kalupu dobija poli(GMA-co-EGDMA) sa većom poroznošću nego pri suspenzionoj kopolimerizaciji. Pokazano je takođe da parametar rastvorljivosti inertne komponente ne može da se koristi kao jedini kriterijum koji određuje nastajanje porozne strukture makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA).

Makroporozni jako umreženi kopolimeri imaju poroznu strukturu i u čvrstom stanju za razliku od slabo umreženih kopolimera koji poroznu strukturu dobijaju tek posle bubrenja u nekom rastvaraču. Makroporozni umreženi kopolimeri se mogu dobiti samo u slučaju kada se reakcija kopolimerizacije dva ili više monomera od kojih bar jedan ima dve dvostruke veze, izvodi u prisustvu inertne komponente. U svojstvu inertne komponente se najčešće koriste jedna ili smeša dve ili tri niskomolekulske tečne supstance koje su nerastvorne u vodi, dobro se mešaju sa smešom monomera ali su nerastvarači za kopolimerizacijom nastali kopolimer. Posle završene kopolimerizacije inertna komponenta se uklanja iz kopolimera [1].

Makroporozni kopolimeri u obliku sfernih čestica, dobijeni suspenzionom kopolimerizacijom odgovarajućih monomera se direktno ili posle uvođenja funkcionalnih grupa koriste kao jonoizmenjivačke smole, adsorbenti, katalizatori, nosači klasičnih katalizatora ili biokatalizatora (enzima) i nosači stacionarne faze za neke tipove hromatografije [2]. Najveću primenu u navedenim oblastima još uvek imaju modifikovani makroporozni kopolimeri na bazi stirena i divinilbenzena.

Međutim, u poslednjih nekoliko godina na značaju dobijaju i makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), zato što se epoksidna grupa u GMA može jednostavno prevesti u hidroksilnu, keto, karbonilnu, karboksilnu ili amino grupu i tako svojstva ovih kopolimera prilagoditi različitim namenama [3,4].

D. Sherrington je na osnovu rezultata izučavanja morfologije umreženih kopolimera predložio model strukture makroporoznih kopolimera koji je prikazan na slici 1 [5].



Slika 1. Model strukture makroporoznih kopolimera po D. Scherrington-u

Figure 1. Scherrington's model of the structure of the macroporous copolymers

Prema ovom modelu makroporozni kopolimeri mogu da imaju tri nivoa strukturnih elemenata: primarne čestice, globule i agregate. Između primarnih čestica u okviru jedne globule se nalaze mikropore. Između globula u okviru jednog agregata se nalaze mezopore, a između agregata makropore. Prema ovome modelu proizilazi da ovi kopolimeri mogu da imaju mikro-, mezo- i makropore kao druga porozna tela, a da naziv "makroporozni kopolimeri" u ovome slučaju samo označava da se radi o jako umreženim kopolimerima koji imaju poroznu strukturu u čvrstom stanju.

Za uspešnu primenu makroporoznih kopolimera je neophodno parametre porozne strukture (poroznost, specifična zapremina, specifična površina i srednji prečnik pora) prilagoditi nameni. Za sada je poznato da se na parametre porozne strukture makroporoznih kopolimera može uticati izborom vrste i udela umreživača u smeši monomera, odnosno gustinom umrežavanja, vrstom i udelom inertne komponente, kao i načinom i uslovima izvođenja reakcije kopolimerizacije [2,6,7].

Kada je udeo umreživača u smeši monomera veći od kritičnog i kada su uslovi izvođenja polimerizacije konstantni porozna struktura makroporoznih kopolimera

Adresa autora: S.M. Jovanović, Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd

Rad primljen: Septembar 15, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 11, 2004

prevashodno zavisi od sastava i udela inertne komponente u reakcionoj smeši. Opšte je prihvaćeno da se uloga inertne komponente, koja je nerastvarač za nastajući kopolimer, sastoji u tome da u momentu kada pri reakciji kopolimerizacije nastali makromolekuli dostignu neku kritičnu molarnu masu oni postanu nerastvorni u reakcionoj smeši i izdvajaju se u obliku nove faze. Budući da je nastali kopolimer rastvoran u monomerima dolazi do njegove solvatacije monomerima i nastajanja gel čestica u kojima se dalje odigrava reakcija kopolimerizacije. Zbog površinskih pojava gel čestice imaju globularnu strukturu i približno sferni oblik. Kada broj i veličina globula dostigne neku kritičnu vrednost dolazi do njihovog kontakta i povezivanja i formiranja porozne strukture. Pri završetku reakcije kopolimerizacije gustina mreže treba da je dovoljno velika da pri uklanjanju inertne komponente i eventualno prisutnih tragova monomera iz nastalog kopolimera ne dođe do kolapsa već formirane porozne strukture.

U literaturi je objavljen veći broj radova u kojima su opisani rezultati dobijeni izučavanjem uticaja parametara rastvorljivosti inertne komponente na nastajanje porozne strukture makroporoznog kopolimera [8–12]. Parametar rastvorljivosti neke tečnosti, δ , prema Hildebrand–u predstavlja odnos kohezione energije jednog mola molekula neke tečnosti, E_{coh} , podeljenu sa molskom zapreminom, V , odnosno predstavlja gustinu kohezione energije: $\delta = (E_{coh}/M)^{1/2}$. Osnovni uslov za mešljivost dve tečnosti je da im razlika parametara rastvorljivosti bude jednaka nuli ($\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2 = 0$). Pri izučavanju rastvaranja polimera eksperimentalno je konstatovano da do rastvaranja može da dođe kada je razlika parametara rastvorljivosti rastvarača, δ_r , i polimera, δ_{pol} , manja od jedan ($|\delta_{pol} - \delta_r| < 1$). Međutim, eksperimentalno je konstatovano i da u nekim slučajevima ne dolazi do rastvaranja i ako je razlika parametara rastvorljivosti rastvarača i polimera manja od jedan i obrnuto. To je naročito izraženo kod polarnih polimera i rastvarača. Zbog toga se kao kriterijum za rastvaranje (mešljivost) koristi Hansen–ov parametar rastvorljivosti δ_T , koji je definisan kao vektorski zbir doprinosa disperzionih (δ_d), dipolnih (δ_p) i vodoničnih veza (δ_h):

$$\delta_T^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

Razlika parametara rastvorljivosti npr. jednog umreženog polimera i inertne komponente u troosnom koordinatnom sistemu (δ_d , δ_p , δ_h) se obično obeležava sa D_o i definiše sledećom jednačinom:

$$D_o = \sqrt{(\delta_{pol}^{sp} - \delta_d^{sk})^2 + (\delta_{pol}^{sp} - \delta_p^{sk})^2 + (\delta_{pol}^{sp} - \delta_h^{sk})^2} \quad (2)$$

U slučaju kada je inertna komponenta sastavljena od dve tečne supstance parametar rastvorljivosti za inertnu komponentu se izračunava po jednačini:

$$\delta_k = \phi_1 \delta_{1,i} + \phi_2 \delta_{2,i} \quad (3)$$

u kojoj su ϕ_1 i ϕ_2 zapreminski udeli supstanci 1 i 2, a $\delta_{1,i}$ i $\delta_{2,i}$ ($i = d, p$ i h) parametri rastvorljivosti istih supstanci.

D. Rabelo i F. Coutinho su detaljno ispitivali uticaj većeg broja inertnih komponenata na poroznu strukturu kopolimera dobijenog kopolimerizacijom stirena i divinilbenzena [8–10]. Za korišćene inertne komponente odredili su vrednosti δ_{ik} i D_o i na osnovu tih vrednosti razvrstali ih u tri grupe: dobri rastvarači ($|\delta_{pol} - \delta_{ik}| < 1,0$ i $D_o < 10$), osrednji rastvarači ($|\delta_{pol} - \delta_{ik}| < 3$ i $D_o < 12,7$) i loši rastvarači ($|\delta_{pol} - \delta_{ik}| > 3$ i $D_o > 12,7$). Po ovim autorima pri izvođenju reakcije kopolimerizacije stirena i divinilbenzena u prisustvu inertne komponente koja spada u grupu dobrih rastvarača ne bi trebalo da se dobije makroporozni kopolimer. U slučaju kada se koriste inertne komponente koje spadaju u osrednje i loše rastvarače trebalo bi da se dobije makroporozni kopolimer čiji parametri porozne strukture se značajno menjaju sa porastom razlike parametara rastvorljivosti i vrednosti D_o . Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem parametara porozne strukture kopolimera stirena i divinilbenzena u prisustvu različitih inertnih komponenti ovi autori su konstatovali da se uvedeni kriterijumi ($\Delta\delta$ i D_o) mogu koristiti kao kvalitativni kriterijumi za izbor inertne komponente koja omogućava dobijanje makroporoznih kopolimera kada se radi o nepolarnim monomerima i inertnoj komponenti.

Druga ponuđena tumačenja nastajanja porozne strukture makroporoznih kopolimera omogućavaju da se bolje sagledaju dešavanja pri sintezi makroporoznih kopolimera ali ne omogućavaju potpuno tumačenje nastajanja porozne strukture i korektan izbor inertne komponente koja bi obezbedila nastajanje makroporoznog kopolimera željene poroznosti.

U okviru ovog rada prikazani su eksperimentalni rezultati dobijeni izučavanjem uticaja sastava inertne komponente i načina izvođenja reakcije kopolimerizacije GMA i EGDMA na parametre porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA). Izvršen je pokušaj da se parametri porozne strukture sintetizovanog poli(GMA-co-EGDMA) povežu sa parametrima rastvorljivosti korišćenih inertnih komponenata.

EKSPERIMENTALNI DEO

Korišćeni monofunkcionalni monomer GMA i umreživač EGDMA su proizvodi firme Röhm. Pre upotrebe nisu prečišćavani. U svojstvu inertne komponente korišćena je smeša cikloheksanola i jednog od alifatskih alkohola od metanola do heksadekanola ili smeša cikloheksanola i jedne nejonske površinski aktivne supstance (poliglukoletri masnih alkohola) sa različitim hidrofilno-lipofilnim balansom (HLB): GENAPOL O-020 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2\text{H}$] – (HLB=5) i GENAPOL O-050 [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_5\text{H}$] – (HLB=9). Obe površinski aktivne supstance su proizvodi firme Hechst. Inicijator – AIBN, kao i druge korišćene hemikalije su proizvodi firme Merck kvaliteta p.a. i pre upotrebe nisu dodatno prečišćavane.

Umreženi kopolimer poli(GMK-co-EGDMA) je sintetizovan izvođenjem suspenzione kopolimerizacije

GMA i EGDMA, kao i izvođenjem kopolimerizacije u kalupu. Suspenziono kopolimerizacija je izvođena u standardnom reaktoru zapremine 500 cm³. U reaktor se prvo unese 240 cm³ rastvora polivinilpirolidona (Kolidon 90) u vodi (1 mas.%) i zagreje do željene temperature. U reaktor se zatim unosi 80 g monomerne faze, koju čine smeša monomera (59 mas.% GMA + 40 mas.% EGDMA + 1 mas.% AIBN) i inertna komponenta. Odnos mase inertne komponente i monomerne faze je pri svim eksperimentima bio isti i iznosio je 1,31. Reakcija kopolimerizacije je uz mešanje reakcione smeše (200 o/min) trajala 2 časa na temperaturi od 70°C i 4 časa na temperaturi od 80°C. Nakon završetka reakcije nastali kopolimer u obliku čestica sfernog oblika je odvajan od vode. Iz pora kopolimera je uklanjana inertna komponenta ekstrakcijom sa etanolom. Kopolimer je zatim sušen u vakuum sušnici na temperaturi 40°C do konstantne mase. Pomoću odgovarajućih sita izdvojene su čestice sa prečnikom između 150 i 500 μm i korišćene za dalja ispitivanja.

Pri izvođenju kopolimerizacije GMA i EGDMA u kalupu korišćena je reakciona smeša istog sastava kao i pri suspenzionoj polimerizaciji. Pripremljena monomerne faza je unošena u kalup, koji se sastoji od dve staklene ploče razdvojene dihtungom od omekšanog PVC-a. Po zatvaranju kalup je unošena u termostat i reakcija kopolimerizacije je izvođena pri istom temperaturnom i vremenskom režimu kao i suspenziono kopolimerizacija. Sintetizovani kopolimer se dobija u obliku ploče, čija debljina je regulisana debljinom korišćenog dihtunga.

Uklanjanje inertne komponente iz kopolimera i sušenje je izvođeno pod istim uslovima kao i za kopolimer dobijen suspenzionom polimerizacijom.

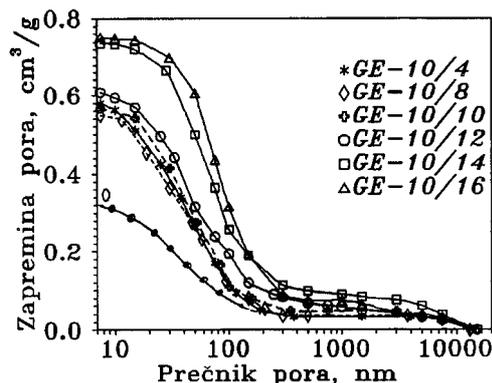
Zapremina pora i raspodela zapremine pora po veličini njihovih prečnika za sve uzorke su određivani pomoću komercionalnog živinog porozimetra firme Carlo Erba, model 2000.

Morfologija izabranih uzoraka sintetizovanih GMA-co-EGDMA je izučavana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa DSM-962 firme ZEISS.

REZULTATI I DISKUSIJA

Švec i saradnici su među prvima objavili radove u kojima su prikazali rezultate izučavanja uticaja sastava i udela inertne komponente na parametre porozne strukture makroporoznih kopolimera GMA i EGDMA [13,14]. U najvećem broju radova su u svojstvu inertne komponente koristili smešu cikloheksanola i dodekanola sa različitim udelima dodekanola. Na osnovu dobijenih rezultata su konstatovali da je cikloheksanol rastvarač za nastali kopolimer, a da je dodekanol nerastvarač i da se povećanjem udela dodekanola u inertnoj komponenti dobija proizvod sa većom specifičnom zapreminom i većim prečnikom pora.

U cilju izučavanja uticaja parametra rastvorljivosti inertne komponente na parametre porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA) izvršena je suspenziono kopolimerizacija GMA i EGDMA pri uslovima opisanim u



Slika 2. Kriva raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora uzoraka kopolimera GMA i EGDMA sintetizovanih suspenzionom polimerizacijom za slučaj kada je inertnu komponentu činio samo cikloheksanol (oznaka 0) i smeša od cikloheksanola i 10 mas.% jednog alifatskog alkohola sa 4, 8, 10, 12, 14 i 16 C-atoma.

Figure 2. Cumulative pore volume distribution curves for poly(GMA-co-EGDMA) copolymer samples synthesized by suspension copolymerization, when the inert component was pure cyclohexanol (designation 0) and a mixture of cyclohexanol and 10 wt % of aliphatic alcohol with 4, 8, 10, 12, 14 and 16 C-atoms

eksperimentalnom delu ovoga rada. Pri tim eksperimentima je menjan samo sastav inertne komponente tako što je udeo cikloheksanola u inertnoj komponenti bio konstantan i iznosio 90 mas.%, a dodekanol je u pojedinim eksperimentima kopolimerizacije zamenjivan sa istom količinom (10 mas.%) jednog od alifatskih alkohola sa 4, 8, 10, 14 ili 16 C-atoma. Na slici 2 su prikazane krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora tako sintetizovanih kopolimera dobijene metodom živine porozimetrije.

Na slici 2 mogu se direktno očitati vrednosti specifične zapremine, V_s , cm³/g, i vrednosti prečnika pora $d_{V/2}$, nm, koji odgovaraju polovini specifične zapremine. Specifična površina se izračunava po jednačini:

$$S_{s,H_2} = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \quad (4)$$

u kojoj je

$$\Delta S_i, \text{ m}^2/\text{g} = \frac{4000 (V_{i+1} - V_i)}{(d_i + d_{i+1})/2}$$

a V_i , cm³/g, očitana zapremina pora za vrednost prečnika pora d_i , nm [3].

Određene vrednosti V_s , S_{s,H_2} i $d_{V/2}$ su prikazane u tabeli 1.

Na slici 3 je prikazan snimak površine loma čestice uzorka (SGE-10/16) dobijenog pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Kao što se vidi struktura makroporoznog kopolimera GMA-co-EGDMA potpuno odgovara Scherrington-ovom modelu prikazanom na slici 1.

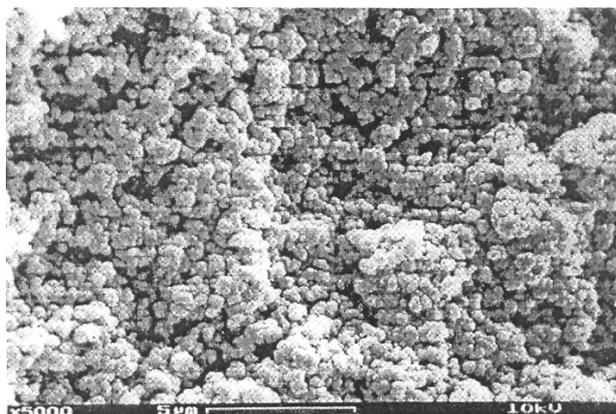
U jednom ranijem radu je pokazano na osnovu rezultata određivanja parametara porozne strukture makroporoznih kopolimera poli(GMA-co-EGDMA) iz niskotemperaturnih adsorpcionih izoterma azota i krivih

Tabela 1. Parametri porozne strukture odabranih uzoraka poli(GMA-co-EGDMA)

Table 1. Porosity parameters of the selected poly(GMA-co-EGDMA) samples

Uzorak*	$S_{s,Hg}$ m^2/g	V_s cm^3/g	$d_{v/2}$ nm
GE-10/4	70	0,58	44
GE-10/8	56	0,55	47
GE-10/10	53	0,56	48
GE-10/12	50	0,61	53
GE-10/14	47	0,74	68
GE-10/16	33	0,75	87
PGE-10/1	64	0,89	83
PGE-10/2	68	0,85	82
PGE-10/3	44	0,99	107
PGE-10/4	30	0,86	180
PGE-10/6	28	1,05	230
PGE-10/8	27	1,08	290
PGE-10/16	19	1,03	560

*Prvi broj u oznaci uzorka označava udeo alifatskog alkohola u inertnoj komponenti, a drugi, broj C-atoma u molekulu alifatskog alkohola.



Slika 3. Snimak izgleda površine loma čestice poli(GMA-co-EGDMA) (SGE-10/16) dobijenog pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa

Figure 3. SEM photograph of poly(GMA-co-EGDMA), sample SGE-10/16 (cross-section).

raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika pomoću metode živine porozimetrije da pri uslovima sinteze poli(GMA-co-EGDMA) ne nastaju primarne čestice pa samim tim nisu prisutne ni mikropore [15].

Ako se prihvati postavka D. Robelo-a i F. Coutinho-a, o najvećem uticaju parametra rastvorljivosti inertne komponente na nastajanje porozne strukture makroporoznih kopolimera, tada je teško objasniti eksperimentalne rezultate prikazane na slici 2 i u tabeli 1 [8-10].

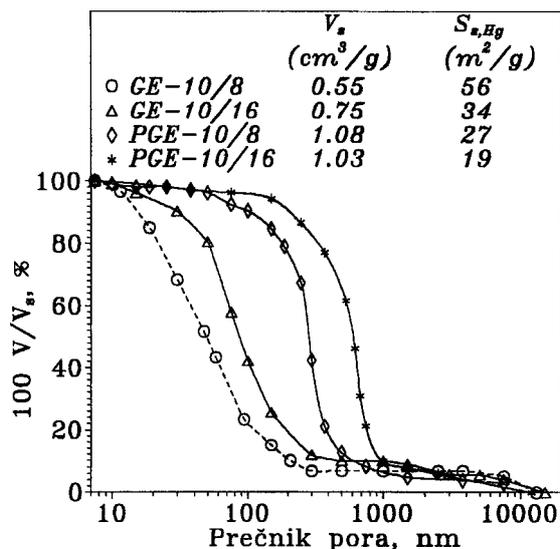
Prema literaturnim podacima parametar rastvorljivosti za cikloheksanol iznosi 23,3 ($MPa^{1/2}$), a poli(GMA-co-EGDMA) od 22 do 24 $MPa^{1/2}$. Prema kategorizaciji D.

Robelo-a i F. Coutinho-a cikloheksanol spada u dobre rastvarače i ne bi trebalo da doprinosi nastajanju porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA). Parametri rastvorljivosti za butanol, oktanol, dekanol, dodekanol, tetradekanol i heksadekanol iznose 23,3, 21,1, 20,7, 20,5, 20,3 i 20,1, $MPa^{1/2}$ respektivno. Izračunavanjem parametra rastvorljivosti inertne komponente (90 mas.% cikloheksanola + 10 mas.% jednog od navedenih alifatskih alkohola) korišćenjem jednačine 3 proizilazi da se parametar rastvorljivosti inertne komponente vrlo malo menja i da sve one spadaju u grupu dobrih rastvarača za poli(GMA-co-EGDMA). Međutim, rezultati prikazani na slici 2 i u tabeli 1 pokazuju da suprotno očekivanju sa porastom broja C-atoma alifatskog alkohola u inertnoj komponenti dolazi do značajnog porasta specifične zapremine i prečnika pora, a smanjenja specifične površine ispitivanih uzoraka. Ovi rezultati ukazuju da parametar rastvorljivosti inertne komponente nije pouzdan kriterijum za procenu hoće li i koliko inertna komponenta dopriniti nastajanju porozne strukture pri kopolimerizaciji GMA i EDMA.

Parametri rastvorljivosti metanola, etanola i propanola imaju vrednosti 29,7, 26,0 i 24,3 $MPa^{1/2}$, respektivno. Prema tome, njihovo unošenje u inertnu komponentu trebalo bi da ima značajan uticaj na formiranje porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA). Međutim, suspenzionu kopolimerizaciju GMA i EGDMA nije moguće izvesti u prisustvu metanola, etanola i propanola u inertnoj komponenti zato što se neograničeno mešaju sa vodom. Zbog toga je izvedena serija eksperimenata kopolimerizacije GMA i EGDMA u kalupu. Pri kopolimerizaciji u kalupu je korišćena reakciona smeša (monomerna faza) istog sastava kao i pri suspenzionoj polimerizaciji, a inertna komponenta se sastojala od cikloheksanola (90 mas.%) i jednog od alifatskih alkohola sa 1, 2, 3, 8 i 16 C-atoma (10 mas.%).

Ilustracije radi, na slici 4 su prikazane normalizovane krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za uzorke poli(GMA-co-EGDMA) dobijenih suspenzionom kopolimerizacijom u prisustvu 10 mas.% oktanol (GE-10/8) i heksadekanola (GE-10/16) u inertnoj komponenti, kao i uzoraka dobijenih polimerizacijom u kalupu pri istom sastavu reakcione smeše (PGE-10/8 i PGE-10/16). Na slici 4 su prikazane i izračunate vrednosti V_s i S_s ovih uzorka. Parametri porozne strukture za uzorke PGE-10/1, PGE-10/2 i PGE-10/3 prikazani su u tabeli 1.

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1 može se konstatovati da metanol i etanol imaju skoro isti uticaj na parametre porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA) i pored toga što im se parametri rastvorljivosti značajno razlikuju. Rezultati prikazani na slici 4 ukazuju na značajan porast vrednosti V_s i $d_{1/2}$ i smanjenje vrednosti S_s kod uzoraka kopolimera sintetizovanih izvođenjem reakcije kopolimerizacije u kalupu u odnosu na uzorke sa istim sastavom reakcione smeše sintetizovane suspenzionom polimerizacijom. Uticaj broja C-atom ali-

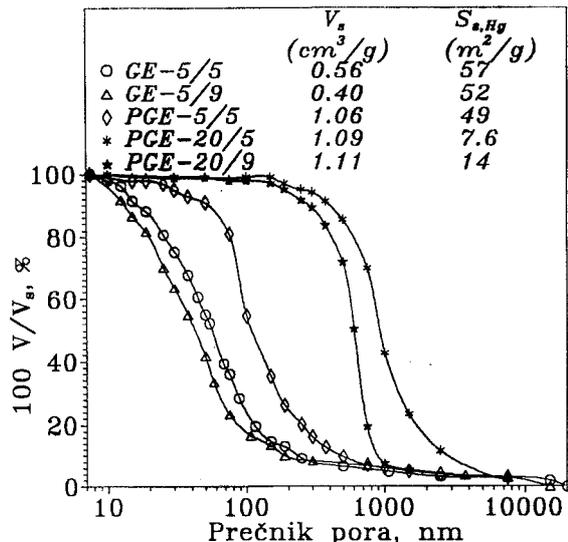


Slika 4. Kriva raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za kopolimere GMA i EGDMA sintetizovane suspenzionom kopolimerizacijom (uzorci sa oznakom GE) i polimerizacijom u kalupu (uzorci sa oznakom PGE)

Figure 4. Cumulative pore volume distribution curves for poly(GMA-co-EGDMA) copolymer samples synthesized by suspension copolymerization (samples designated GE) and copolymerization in a cast (samples designated PGE).

fatskog alkohola u inertnoj komponenti je u oba slučaja isti, sa povećanjem broja C-atoma raste specifična zapremina i opada specifična površina. Prečnik pora uzoraka sintetizovanih kopolimerizacijom u kalupu je značajno veći od odgovarajućih prečnika pora uzoraka dobijenih suspenzionom kopolimerizacijom. Budući da je jedina razlika u sintezi ovih kopolimera u tome što pri izvođenju kopolimerizacije u kalupu reakciona smeša ne dolazi u kontakt sa vodom, to se može konstatovati da voda rastvorena u reakcionoj smeši, kao i deo reakcione smeše rastvoren u vodi ima značajan uticaj na parametre porozne strukture poli(GMA-co-EGDMA). Prisustvo vode u reakcionoj smeši praktično onemogućava izračunavanje parametra rastvorljivosti inertne komponente.

Rezultati prikazani na slikama 2 i 4 se ne mogu objasniti uzimanjem u obzir samo uticaja promene parametra rastvorljivosti inertne komponente na poroznost sintetizovanog kopolimera poli(GMA-co-EGDMA). Poznato je da su alifatski alkoholi površinski aktivni i da u zavisnosti od molarne mase mogu spontano da grade micelle. Da bi proverili da li ovo svojstvo alifatskih alkohola ima uticaja na formiranje makroporozne strukture poli(GMA-co-EGDMA) u okviru ovoga rada je izvedena serija eksperimenata kopolimerizacije GMA i EGDMA u kojima su umesto alifatskih alkohola u inertnu komponentu dodavane površinski aktivne supstance sa definisanim HLB vrednostima. U svojstvu površinski aktivnih supstanci korišćeni su poliglikoletri masnih alkohola sa trgovačkim nazivom Genapol O-020 (HLB = 5) i Genapol O-050 (HLB = 9). Na slici 5 su prikazane normalizovane krive raspodele zapremine pora po veličini



Slika 5. Krive raspodele zapremine pora po veličini prečnika pora za kopolimere GMA i EGDMA sintetizovane suspenzionom kopolimerizacijom (uzorci sa oznakom GE) i kopolimerizacijom u kalupu (uzorci sa oznakom PGE) u prisustvu nejonских PAM sa različitim HLB – vrednostima u inertnoj komponenti

Figure 5. Cumulative pore volume distribution curves for poly(GMA-co-EGDMA) copolymer samples synthesized by suspension copolymerization (samples designated GE) and copolymerization in a cast (samples designated PGE), in the presence of non-ionic surfactants with different HLB values in the inert component

prečnika pora dobijene živinom porozimetrijom za dva uzorka poli(GMA-co-EGDMA) sa oznakama GE-5/5 i GE-5/9 dobijena suspenzionom kopolimerizacijom i tri uzorka makroporoznog kopolimera sa oznakama PGE-5/5, PGE-20/5 i PGE-20/9, koji su dobijeni polimerizacijom u kalupu. Svi drugi uslovi polimerizacije su bili konstantni i isti kao i pri kopolimerizaciji GMA i EGDMA kada je u inertnoj komponenti pored cikloheksanola bio neki alifatski alkohol.

Na slici 5 su takođe prikazane i brojne vrednosti specifične zapremine, V_s , i specifične površine, $S_{s,Hg}$, sintetizovanih uzoraka.

Ekperimentalni rezultati prikazani na slici 5 pokazuju da na parametre porozne strukture uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) sintetizovanih suspenzionom kopolimerizacijom značajan uticaj, pored količine ima i HLB vrednost površinski aktivnih supstanci unetih u inertnu komponentu umesto alifatskih alkohola. Sa povećanjem HLB vrednosti površinski aktivne supstance od 5 na 9 dobija se pri istom udelu površinski aktivnih supstanci u inertnoj komponenti (5 mas.%) makroporozni kopolimer sa manjom specifičnom zapreminom i površinom. I u ovoj seriji eksperimenata je potvrđeno da se izvođenjem kopolimerizacije u kalupu (bez kontakta reakcione smeše sa vodom) dobijaju makroporozni kopolimeri sa znatno većom poroznošću, koju nije moguće ostvariti izvođenjem reakcije kopolimerizacije u suspenziji. Dobijeni rezultati nedvosmisleno ukazuju da za tu-

mačenje nastajanja porozne strukture pri sintezi makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) nije dovoljno uzeti u obzir samo vrednost parametra rastvorljivosti inertne komponente i nastalog kopolimera, već se moraju uzeti u obzir i druga svojstva inertne komponente koja direktno zavise od molekulske građe supstanci koje čine inertnu komponentu.

Na osnovu do sada objavljenih eksperimentalnih rezultata i prikupljenih saznanja, moguće je za ograničen broj parova monomer/umreživač izvršiti izbor inertne komponente i uslova izvođenja reakcije kopolimerizacije pri kojima se mogu sintetizovati makroporozni kopolimeri sa željenim parametrima porozne strukture. Međutim, ova saznanja nisu dovoljna da se u potpunosti razjasni mehanizam nastajanja porozne strukture makroporoznih kopolimera. Da bi se to ostvarilo neophodno je pri izučavanju sinteze makroporoznih kopolimera uzeti u obzir prisustvo vode u reakcionoj smeši, kao i da nova faza nastaje u reakcionoj smeši, čiji jedan deo čini inertna komponenta, pa samim tim samo razlika parametara rastvorljivosti inertne komponente i nastalog kopolimera ne može biti dovoljan kriterijum za nastajanje nove faze. Ceo problem posebno komplikuje činjenica da se ovde radi o hemijski indukovanom faznom prelazu što ima za posledicu da se sastav reakcione smeše menja tokom odigravanja reakcije kopolimerizacije.

ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih rezultata prikazanih u ovome radu pokazano je da razlika parametara rastvorljivosti inertne komponente i nastalog kopolimera ne može da se koristi kao jedini kriterijum koji određuje nastajanje porozne strukture pri sintezi makroporoznog

poli(GMA-co-EGDMA). Na osnovu određenih razlika u parametrima porozne strukture uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) sintetizovanog suspenzionom kopolimerizacijom i kopolimerizacijom u kalulu pokazano je da pri izvođenju suspenzione kopolimerizacije dolazi do stvaranja vode u reakcionoj smeši i njenog značajnog uticaja na parametre porozne strukture nastalog kopolimera.

LITERATURA

- [1] J. Seidl, J. Malinsky, D. Dušek, W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.*, **5** (1967) 113
- [2] D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds.), *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*, Wiley, New York 1988
- [3] L.D. Beljakova, *Usp. Khim.*, **60** (1991) 374
- [4] F. Švec, J. Hradil, J. Čoupek, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, **48** (1975) 135
- [5] D.C. Scherrington, *Uspehi Chimii*, **60** (1991) 1494
- [6] F. Švec, J.M. Frčht, *Chem. Mater.*, **7** (1995) 707
- [7] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, *Materials Science Forum*, **214** (1996) 155
- [8] D. Rabelo, F.M.B. Coutinho, *Polymer Bulletin*, **33** (1994) 479
- [9] D. Rabelo, F.M.B. Coutinho, *Polymer Bulletin*, **33** (1994) 487
- [10] D. Rabelo, F.M.B. Coutinho, *Polymer Bulletin*, **33** (1994) 493
- [11] I. Küçük, A. Kuyulu, O. Okay, *Polymer Bulletin*, **35** (1995) 511
- [12] J. Kiefer, J.L. Hedrick, J.G. Hilborn, *Adv. Polym. Sci.*, **147** (1999) 162
- [13] D. Horak, F. Švec, M. Bleha, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, **95** (1981) 135
- [14] D. Horak, Z. Pelzbauer, F. Švec, J. Labsky, M. Bleha, *Angew. Makromol. Chem.*, **117** (1983) 129
- [15] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, Z. Savić, *Angew. Makromol. Chem.*, **219** (1994) 161

SUMMARY

ON THE FORMATION OF POROUS STRUCTURE DURING THE SYNTHESIS OF MACROPOROUS COPOLYMERS BASED ON GLYCIDYL METHACRYLATE

(Scientific paper)

Slobodan M. Jovanović¹, Aleksandra B. Nastasović²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,

²CTM – Centre for chemistry, Belgrade

The results obtained during the investigation of the influence of the inert component composition and the type of copolymerization reaction on the porosity parameters of the macroporous copolymer of glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGMA) [abbreviated poly(GMA-co-EGDMA)] are presented. A mixture of cyclohexanol and aliphatic alcohol or non-ionic surfactants with hydrophilic-lipophilic balance values (HLB) of 5 or 9 was used as the inert component. The copolymerization was performed in suspension and in a cast. It was shown that poly(GMA-co-EGDMA) samples with enhanced porosity were obtained in the case of copolymerization in a cast, compared with samples obtained by suspension copolymerization. Also, it was concluded that the inert component solubility parameter cannot be used as the only criterium which determines the formation of the macroporous structure in poly(GMA-co-EGDMA).

Key words: Macroporous copolymer • Inert component • Solubility parameter •

Ključne reči: Makroporozni kopolimer • Inertna komponenta • Parametar rastvorljivosti •