

# Sinteza i karakterizacija poli(vinil-alkohola) pripravljenog alkoholizom poli(vinil-acetata)

---

Jankov, Ivona

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:134569>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-21**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI(VINIL-ALKOHOLA) DOBIVENOG**  
**ALKOHOLIZOM POLI(VINIL-ACETATA)**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVONA JANKOV**

**Matični broj: 43**

**Split, rujan 2020.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ**  
**ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA**

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI(VINIL-ALKOHOLA) DOBIVENOG  
ALKOHOLIZOM POLI(VINIL-ACETATA)**

**ZAVRŠNI RAD**

**IVONA JANKOV**

**Matični broj: 43**

**Split, rujan 2020.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY**  
**MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(VYNIL-ALCOHOL) BY  
THE ALCOHOLYSIS OF POLY(VINIL-ACETATE)**

**BACHELOR THESIS**

**IVONA JANKOV**

**Parent number: 43**

**Split, September 2020.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski stručni studij kemijske tehnologije: Zaštita i uporaba materijala

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 25.09.2019.

**Mentor:** Doc. dr. sc. Miće Jakić

**Pomoć pri izradi:** Anita Jenjić i Katica Jurić, ing.

## SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLI(VINIL-ALKOHOLA) PRIPRAVLJENOG ALKOHOLIZOM POLI(VINIL-ACETATA)

Ivona Jankov, 43

### Sažetak:

U ovom radu sintetiziran je poli(vinil-alkohol) (PVAL) alkoholizom poli(vinil-acetata) (PVAC) te je napravljena karakterizacija sintetiziranog i izvornog (kupljenog) PVAL-a pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) koja je primijenjena za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAL-a alkoholizom poli(vinil-acetata), zatim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) koja daje uvid u toplinska svojstva PVAL-a i termogravimetrijskom analizom (TG) s kojom se dobije uvid u toplinsku razgradnju PVAL-a. Usporedbom FT-IR spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAL-a dobiven je koeficijent korelacije 89,5%. Te vrijednosti nisu dovoljno velike da bi potvrdile da se zaista radi o PVAL-u, međutim, prikazuju karakteristične vibracijske vrpce za čisti PVAL s blagim odstupanjem čime se dokazuje da je PVAL uspješno sintetiziran. DSC normaliziranim krivuljama potvrđeni su zaključci dobiveni FT-IR-om, ali temeljem vrijednosti staklišta, kristališta i tališta. Preklapanjem DTG krivulja dolazi se do istog zaključka, bliski rezultati u razgradnim stupnjevima potvrđuju da je sinteza PVAL-a alkoholizom PVAC-a uspješno provedena.

**Ključne riječi:** diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, poli(vinil-acetat), poli(vinil-alkohol), termogravimetrijska analiza

**Rad sadrži:** 61 stranica, 40 slika, 5 tablica i 47 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

### Sastav povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član – mentor

**Datum obrane:** 21. rujna 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of chemistry and tehnology Split**

**Undergraduate professional study of Chemical technology: Materials Protection and Recycling**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 28, September 25<sup>th</sup>, 2019

**Mentor:** Miće Jakić, assistant professor, Ph.D.

**Technical assistance:** Anita Jenjić and Katica Jurić, ing.

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(VYNIL-ALCOHOL) BY THE ALCOHOLYSIS OF POLY(VINIL-ACETATE)

**Ivona Jankov, 43**

#### **Abstract:**

In this paper poly(vinyl alcohol) (PVAL) was synthesized by the alcoholysis of poly(vinyl acetate) (PVAC) and characterization of synthesized and original (purchased) PVAL was performed using infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) which was applied to confirm the structure of the polymer or the success of the synthesis PVAL by the alcoholysis of PVAC, followed by differential scanning calorimetry (DSC) which gave an insight into the thermal properties of PVAL and thermogravimetric analysis which gives an insight into thermal decomposition of PVAL. By comparing FT-IR spectrograms of original and synthesized PVAL, correlation coefficient 89,5% was obtained. These values are not large enough to confirm that it is indeed PVAL however they show the characteristic vibration bands for pure PVAL with a slight deviation thus proving that PVAL has been successfully synthesized. DSC normalized curves confirm the conclusions obtained by FT-IR but based on the glass, crystal and melting point. By overlapping the DTG curves the same conclusion was reached, close results in the degradation steps confirm that the synthesis of PVAL by the alcoholysis of PVAC was successfully implemented.

**Keywords:** differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, poli(vinyl-acetate), poli(vinyl-alcohol), thermogravimetric analysis

**Thesiss contains:** 61 pages, 40 figures, 5 tabels and 47 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence Committee:**

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

**Defence date:** September 21<sup>st</sup> 2020.

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

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



## *ZAHVALA*

Zahvaljujem se mentoru doc.dr.sc. Mići Jakiću na predloženoj temi, korisnim savjetima i stručnoj pomoći koju mi je pružio tijekom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se i ostalim djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju, a posebice laboranticama Katici Jurić,ing. i Aniti Jenjić na ukazanoj pomoći tijekom provedbe eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem se i cijeloj svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili najveća podrška i potpora tijekom cijelog studiranja.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Sintetizirati poli(vinil-alkohol) alkoholizom poli(vinil-acetata).
2. Karakterizacija sintetiziranog poli(vinil-alkohola) primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG).
3. Zaključiti o uspješnosti sinteze poli(vinil-alkohola) alkoholizom poli(vinil-acetata).

## SAŽETAK

U ovom radu sintetiziran je poli(vinil-alkohol) (PVAL) alkoholizom poli(vinil-acetata) (PVAc) te je napravljena karakterizacija sintetiziranog i izvornog (kupljenog) PVAL-a pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) koja je primijenjena za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAL-a alkoholizom poli(vinil-acetata), zatim diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) koja daje uvid u toplinska svojstva PVAL-a i termogravimetrijskom analizom (TG) s kojom se dobije uvid u toplinsku razgradnju PVAL-a.

Usporedbom FT-IR spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAL-a dobiven je koeficijent korelacije 89,5%. Te vrijednosti nisu dovoljno velike da bi potvrdile da se zaista radi o PVAL-u, međutim, prikazuju karakteristične vibracijske vrpce za čisti PVAL s blagim odstupanjem čime se dokazuje da je PVAL uspješno sintetiziran. DSC normaliziranim krivuljama potvrđeni su zaključci dobiveni FT-IR-om, ali temeljem vrijednosti staklišta, kristališta i tališta. Preklapanjem DTG krivulja dolazi se do istog zaključka, bliski rezultati u razgradnim stupnjevima potvrđuju da je sinteza PVAL-a alkoholizom PVAc-a uspješno provedena.

**Ključne riječi:** diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, poli(vinil-acetat), poli(vinil-alkohol), termogravimetrijska analiza

## SUMMARY

In this paper we have synthesized poly(vinyl alcohol) (PVAL) by the alcoholysis of poly(vinyl acetate) (PVAC) and made characterization of synthesized and original (purchased) PVAL using infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) which was applied to confirm the structure of the polymer or the success of the synthesis PVAL by the alcoholysis of PVAC, followed by differential scanning calorimetry (DSC) which gave an insight into the thermal properties of PVAL and thermogravimetric analysis which gave us an insight into thermal decomposition of PVAL.

By comparing FT-IR spectrograms of original and synthesized PVAL, we obtained a correlation coefficient 89,5%. These values are not large enough to confirm that it is indeed PVAL however they show the characteristic vibration bands for pure PVAL with a slight deviation thus proving that PVAL has been successfully synthesized. DSC normalized curves confirm the conclusions obtained by FT-IR but based on the glass, crystal and melting point. By overlapping the DTG curves we come to the same conclusion, close results in the degradation steps confirm that the synthesis of PVAL by the alcoholysis of PVAC was successfully implemented.

**Keywords:** differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, poli(vinyl-acetate), poli(vinyl-alcohol), thermogravimetric analysis

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| UVOD.....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....   | 2  |
| 1.1. Polimeri.....  | 2  |
| 1.1.1. Podjela polimera.....  | 2  |
| 1.2. Procesi polimerizacije .....                                     | 7  |
| 1.2.1. Stupnjevite reakcije polimerizacije .....                      | 8  |
| 1.2.2. Lančana polimerizacija .....                                   | 9  |
| 1.3. Metode polimerizacije .....                                      | 12 |
| 1.3.1. Polimerizacija u homogenoj fazi.....                           | 12 |
| 1.3.2. Polimerizacija u heterogenoj fazi .....                        | 13 |
| 1.4. Poli(vinil alkohol) .....  | 16 |
| 1.4.1. Dobivanje .....  | 16 |
| 1.4.2. Svojstva i struktura.....                                      | 17 |
| 1.4.2. Primjena .....   | 17 |
| 1.5. Poli(vinil-acetat) .....   | 19 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....  | 21 |
| 2.1. Sinteza poli(vinil-alkohola) .....                               | 21 |
| 2.1.1. Aparatura.....   | 21 |
| 2.1.2. Postupak .....   | 21 |
| 2.2. Karakterizacija poli(vinil-alkohola).....                        | 22 |
| 2.2.1. Infracrvena spektroskopija .....                               | 22 |
| 2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....                   | 23 |
| 2.2.3. Termogravimetrijska analiza.....                               | 26 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA.....  | 29 |
| 3.1. Sinteza poli(vinil-alkohola) .....                               | 29 |
| 3.2. Karakterizacija poli(vinil-alkohola).....                        | 29 |
| 3.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ..... | 30 |
| 3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....                   | 35 |
| 3.2.3. Termogravimetrijska analiza.....                               | 40 |
| 4. ZAKLJUČCI .....  | 45 |
| 5. LITERATURA .....   | 46 |

## UVOD

Poli(vinil-alkohol) (PVAL) je u vodi topljiv sintetski polimer. Koristi se u adhezivima, kao premaz za papir, pročišćivač otpadnih voda i u primjeni biomedicine. Njegovo neotrovno svojstvo ga je učinilo podobnim kandidatom za premaz na bazi vode koji ne šteti okolišu.<sup>1</sup> PVAL ima odlična kemijska, mehanička i fizikalna svojstva posebno otopljen u vodi. Filmovi PVAL-a su poznati po velikoj vlačnoj i udarnoj čvrstoći, visokom vlačnom modulu i otpornosti na lužine, ulja i otapala.<sup>2</sup> Monomer vinil-alkohol postoji jedino u tautomernom obliku kao acetaldehid pa se priprema PVAL-a provodi hidrolizom, tj. alkoholizom poli(vinil estera) kao što je poli(vinil-acetat) (PVAC). Alkoholiza PVAL-a katalizirana lužinom izuzetno je brza kemijska reakcija i spada u skupinu autokatalitičkih reakcija.<sup>3,4</sup>

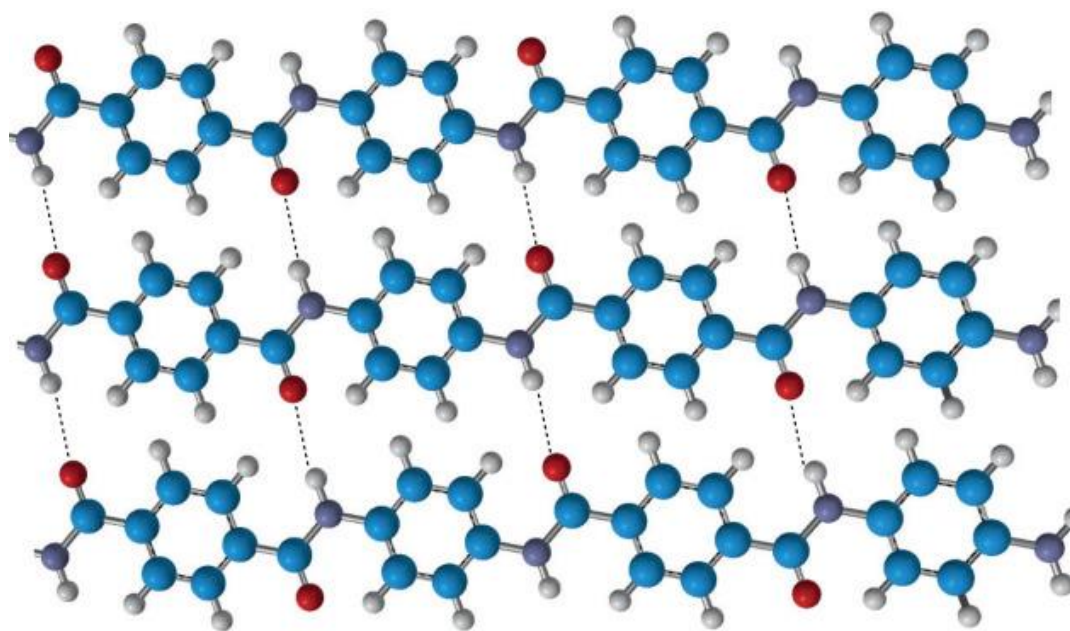
U ovom radu provedena je alkoholiza poli(vinil-acetata) s ciljem dobivanja poli(vinil-alkohola). Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize zaključeno je o uspješnosti sinteze poli(vinil-alkohola) alkoholizom poli(vinil-acetata). Također, poradi usporedbe, a i s ciljem karakterizacije PVAL-a dobivenog alkoholizom poli(vinil-acetata), u ovom radu provedena je i karakterizacija industrijski dobivenog PVAL-a (BDH Prolabo, Velika Britanija).

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Polimeri

Makromolekule su kemijski spojevi velikih relativnih molekulskih masa u rasponu  $10^3$ - $10^6$  pa su i njihove dimenzije vrlo velike 10-1000 nm. Makromolekule su većinom sastavljene od istovrsnih ponavljajućih jedinica, mera. Mer je ponavljajuća jedinica u makromolekuli, a monomeri su najčešće bifunkcijske molekule čijim povezivanjem nastaju linearne ili razgranate makromolekule. Polimeri su kondenzirani sustav makromolekula. Polimeri se sastoje od makromolekula građenih od velikog broja malih, jednostavnih ponavljajućih jedinica-mera međusobno povezanih kovalentnim kemijskim vezama.<sup>5</sup>

Naziv polimer je grčkog podrijetla nastao od dvije riječi, *poli* što znači više i *meros* što znači dio, a prvi put ga je upotrijebio švedski kemičar J. J. Berzelius 1833. nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase.<sup>4</sup>



Slika 1. Sintetski polimer (kevlar)<sup>6</sup>

### 1.1.1. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti na nekoliko načina i skupina.

1.) Prema podrijetlu

- Prirodni polimeri: celuloza, škrob, vuna, svila, pamuk, kaučuk i biopolimeri.

Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi (bjelančevine, nukleinske kiseline, posebni polisaharidi, hormoni, fermenti, itd).

- Sintetski polimeri



Slika 2. Prirodni polimer - pamuk<sup>7</sup>

2.) Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja

- Stupnjeviti (postupni, kondenzacijski): poliesteri, poliamidi, poliuretani, epoksidni i formaldehidni polimeri.

- Lančani (adicijski):

- radikalni (PE-LD, PVC, PS, PMMA, PVAC, brojni kopolimeri)

- anionski (PBS, silikoni)

- kationski (POM, PIB, PTHF, poli(vinil-eteri))

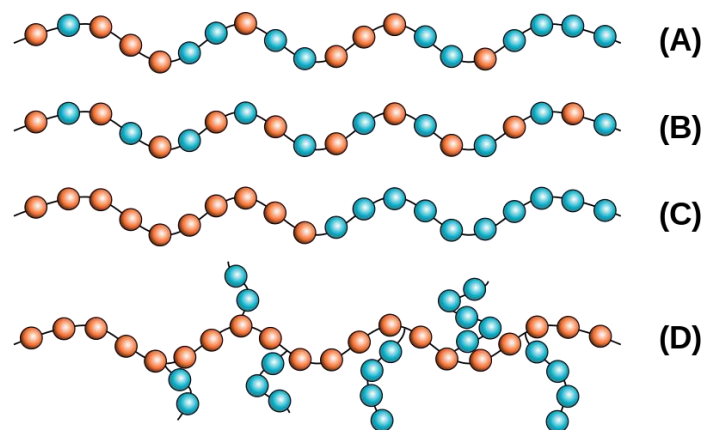
- koordinativni (PP, PE, EPDM, PBD)

3.) Prema vrsti ponavljanih jedinica

- Homopolimeri (imaju jednu vrstu ponavljajućih jedinica): PE, PET

- Kopolimeri (imaju dvije ili više ponavljajućih jedinica): poli(vinil-klorid/vinil acetat) PVC/VAC

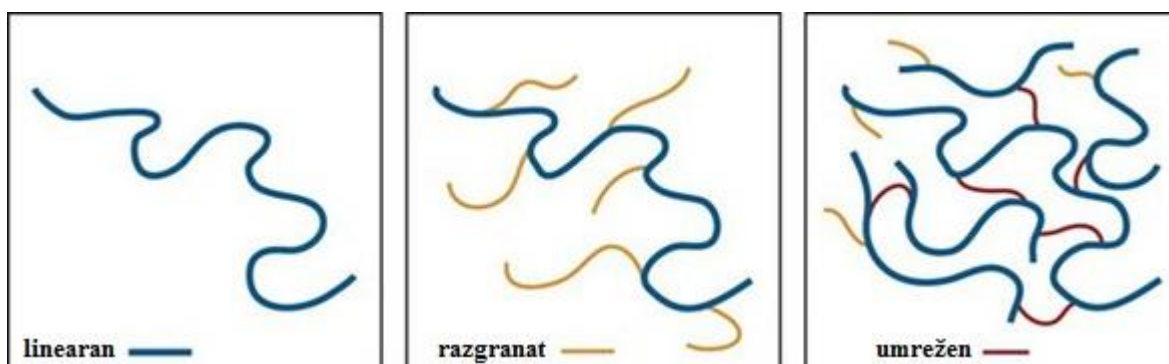




Slika 3. Statistički (A), alternirajući (B), blok (C) i cijepljeni kopolimeri (D)<sup>8</sup>

4.) Prema oblicima makromolekula

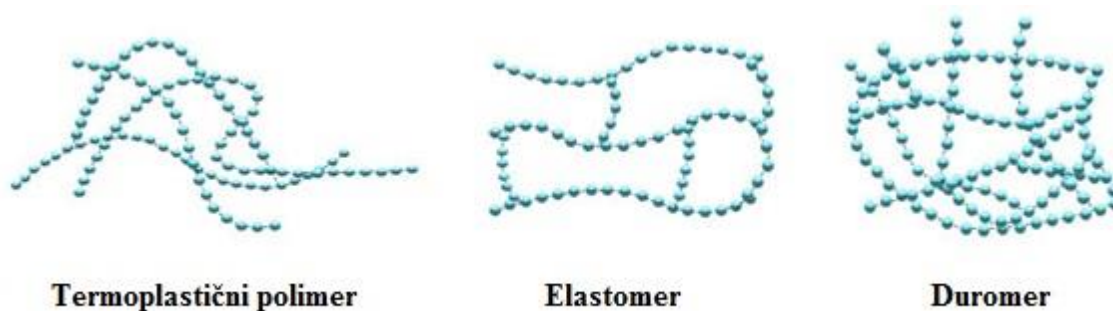
- linearni
- granati
- umreženi (trodimenzionalni)



Slika 4. Linearni, granati i umreženi polimer<sup>9</sup>

5.) Prema primjenskim svojstvima

- Poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)



Slika 5. Termoplastični polimer, elastomer i termoreaktivni polimer<sup>10</sup>

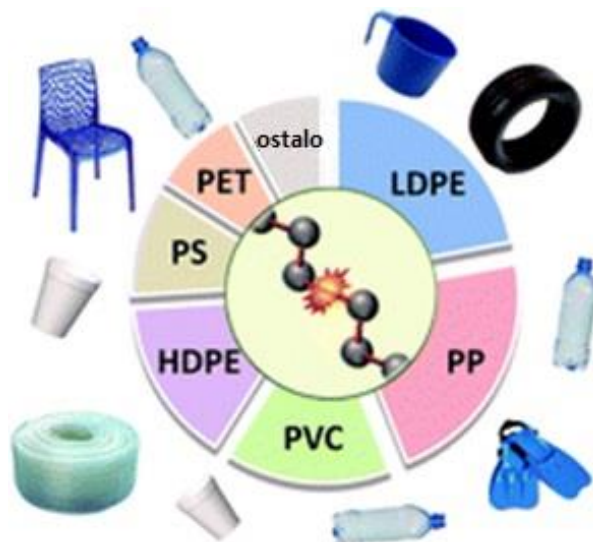
- Elastomeri
- Vlakna
- Premazi, ljepila, veziva, funkcijski polimeri (katalizatori, ionski izmjenjivači, poboljšavala viskoznosti, membrane, senzori itd.).<sup>4</sup>



Slika 6. Elastomer<sup>11</sup>

S obzirom na područje primjene polimerni materijali upotrebljavaju se kao:

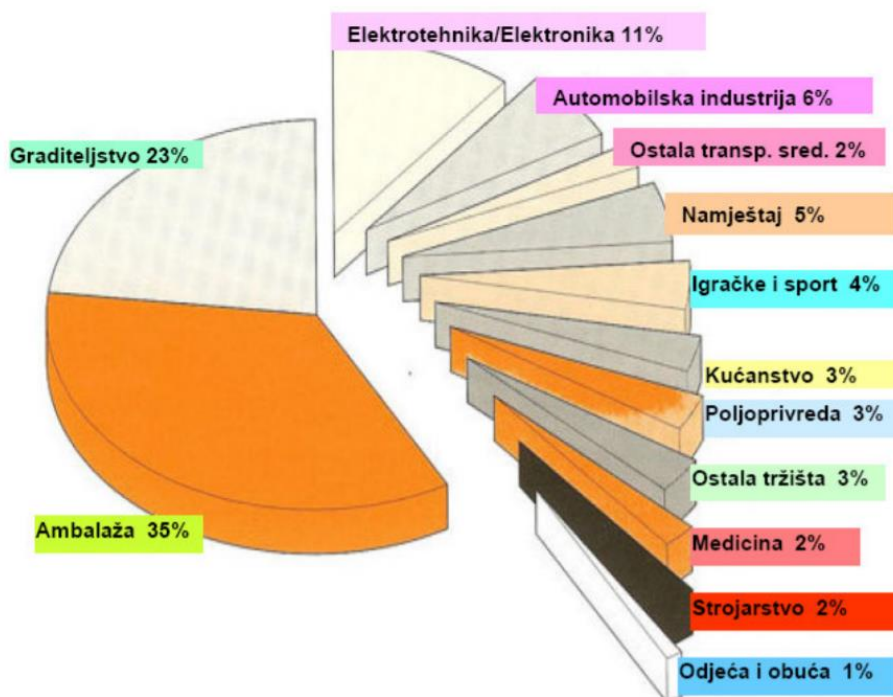
- ambalaža (PE, PP, PS, PET, PVC)
- konstrukcijski materijali (PA, PC, PET, ABS, PTFE, poliesterske i fenolne smole)
- visokotemperaturni materijali (aromatski poliamidi, PEEK, PES)
- vlakna (PA, PP, PET, PAN)
- ljepila (PVAC, PE, epoksidi)<sup>12</sup>



Slika 7. Primjena nekih polimernih materijala<sup>13</sup>


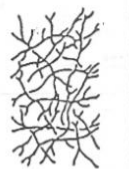

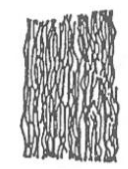





Slika 8. Primjena sintetskih polimera<sup>14</sup>



Slika 9. Područja primjene polimernih materijala<sup>15</sup>

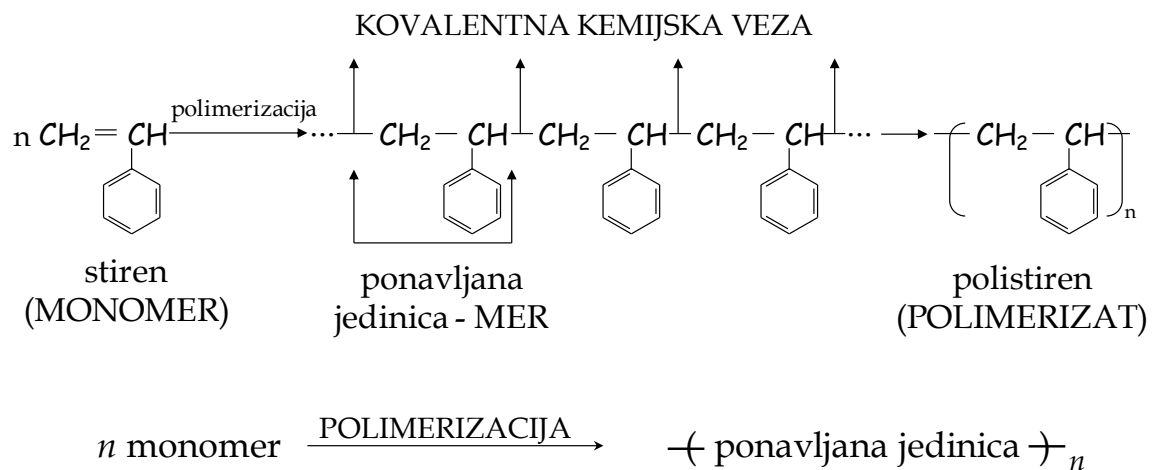
- Plastomeri: Izrađeni su od međusobno isprepletenih i sekundarnim vezama povezanih linearnih ili granatih makromolekula. Taljivi i topljivi. Plastomeri se proizvode i prerađuju u najvećim količinama (preko 80% svih vrsta polimera).
- Duromeri: Imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem makromolekula, netaljivi, netopljivi, praktično ne bubre.
- Elastomeri: Elastomeri su materijali sa sposobnošću vrlo velikih elastičnih deformacija. Istežu se najmanje dvostruko pri sobnoj temperaturi uz elastičan povrat deformacije nakon prestanka djelovanja vanjske sile.
- Elastoplastomeri: Elastoplastomeri su posebna skupina blok-kopolimera ili cijepljenih kopolimera kod kojih su jedne skupine mera plastomernog tipa, a druge skupine elastomernog tipa. Taljivi, topljivi i bubre.<sup>5</sup>

| Vrste polimera<br>Struktura | PLASTOMERI  |   |   |   | ELASTOMERI   |   | DUROMERI  |
|-----------------------------|---|---|---|---|--|---|---|
|                             | amorfni   |   | kristalasti   |   | elasto-plastomeri  | umreženi  |   |
|                             | linearna  | granata   | linearna  |   | rahlo umrežena   |   |   |
| shematski prikaz strukture  |  |  |  |  |  |  |  |
| strukturna svedenost        | amorfna   |   | djelomice kristalna, izotropna  | djelomice kristalna, anizotropna  | amorfna do slabo sredena   |   | amorfna   |

Slika 10. Podjela polimera<sup>15</sup>

## 1.2. Procesi polimerizacije

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri međusobnim povezivanjem kovalentnim (primarnim) kemijskim vezama preko funkcijskih skupina tvore makromolekule.<sup>16</sup>



Slika 11. Primjer polimerizacije; nastajanje polistirena<sup>16</sup>

Tehnička provedba procesa polimerizacije zahtijeva odgovarajuće pogonske uređaje u kojima je reaktor temeljni dio, a neophodno je djelotvorno odvođenje topline reakcije uz kontroliranu temperaturu procesa. Također su potrebna tehnološka rješenja potpune pretvorbe monomera u polimer i uklanjanje i malih količina ostatnog monomera iz nastalog polimera. Većinom su postrojenja izvedena s visokim stupnjem automatiziranosti, a razvrstavaju se na kontinuirane i diskontinuirane postupke. Kontinuiranim postupcima postižu se veća iskorištenja pa su niži i ukupni investicijski troškovi, a pri diskontinuiranim postupcima iskoristivost uređaja je oko 70%, ali im je prednost da se u istom uređaju može proizvoditi više vrsta proizvoda.<sup>4</sup>

Carothers i njegovi suradnici su prema strukturi monomera procese polimerizacije podijelili u dvije grupe: kondenzacijsku polimerizaciju i adicijsku polimerizaciju. Noviju podjelu predložio je P. Flory prema mehanizmu na: postupne (stupnjevite) i lančane polimerizacije. Pri tome sve kondenzacijske polimerizacije su postupne, ali sve postupne nisu kondenzacijske. Također su sve adicijske polimerizacije lančane, ali sve lančane ne moraju biti adicijske.<sup>3</sup>

### 1.2.1. Stupnjevite reakcije polimerizacije

Mehanizmom stupnjevite polimerizacije reagiraju monomeri koji sadrže najčešće karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcijske skupine. Općenito reagiraju dvije vrste molekula s tim da svaka sadrži po dvije istovrsne funkcijske skupine ili što je rjeđi slučaj, dvije se funkcijske skupine nalaze na istoj monomernoj

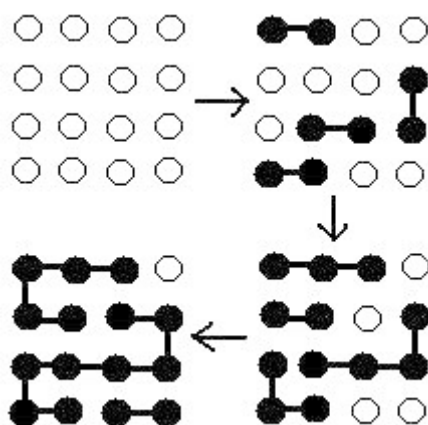
molekuli. Te vrste reakcija mogu se smatrati potpuno klasičnim organskim reakcijama, kojima nastaju linearne makromolekule kad reagiraju bifunkcijske makromolekule, monomeri, a molekulski umrežene makromolekule kad su monomeri smjese bifunkcijskih i polifunkcijskih molekula. Ukupna reakcija polimerizacije zbiva se nizom postupnih, elementarnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekulske vrste, od monomera do molekula vrlo velikih molekulskih masa.

monomer+monomer=dimer

dimer+monomer=trimer

dimer+dimer=tetramer

trimer+monomer=tetramer itd.



Slika 12. Generički prikaz stupnjevite polimerizacije<sup>17</sup>

Zato su osnovna svojstva reakcija stupnjevitih polimerizacija nestanak molekula monomera u kratkom vremenu nakon početka reakcije i postupni porast stupnja polimerizacije odnosno molekulske mase te konverzije s vremenom trajanja reakcije. Pri samom kraju tog procesa dolazi do naglog porasta stupnja polimerizacije koji postiže vrijednosti od 200 do 500 što je dovoljno za većinu praktičnih primjena polimera.<sup>4</sup>

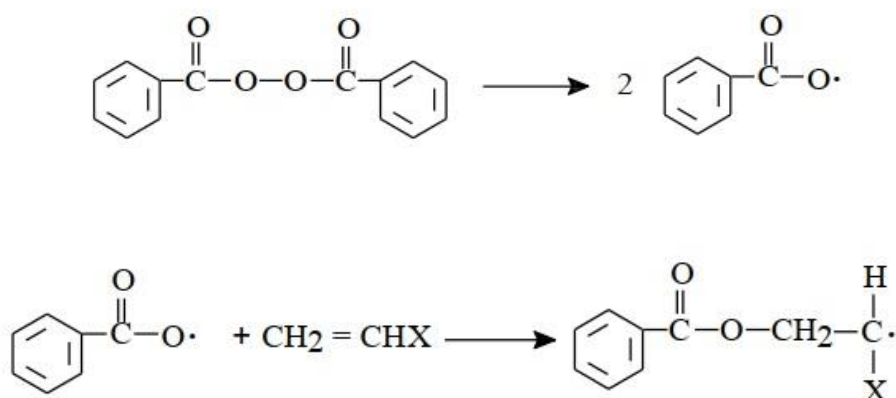
### 1.2.2. Lančana polimerizacija

Lančana polimerizacija je reakcija u kojoj se monomeri vežu jedan za drugi adicijom tvoreći duge lance. Monomer mora imati jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza. Da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom,

koja može biti slobodni radikal ili ion. Prema tome razlikuju se radikalna i ionska lančana polimerizacija.<sup>3</sup>

### 1.2.2.1. Radikalna lančana polimerizacija

Slobodni radikal obično nastaje raspadom relativno nestabilne tvari, inicijatora pod utjecajem topline ili nekog drugog oblika energije. Kao inicijatori najčešće se koriste organski peroksidi, hidroperoksidi, azo spojevi, neki redoks sustavi, itd. Na primjer, zagrijavanjem benzoilperoksida nastaju dva benziol radikala. Slobodni benzoil radikal adirat će se na nezasićeni monomer, npr. vinilmonomer, pri čemu će nastati novi radikal u vrlo kratkom vremenu. Na taj radikal sukcesivno se adiraju daljnje monomerni molekule i stvara se polimerni radikal, odnosno polimerni lanac raste. Konačno se u reakciji dvaju slobodnih radikala prekida njihov rast i nastaju jedna ili dvije inaktivne polimerne molekule.<sup>3</sup>



Slika 13. Primjer radikalne lančane polimerizacije<sup>3</sup>

### 1.2.2.2. Ionska lančana polimerizacija

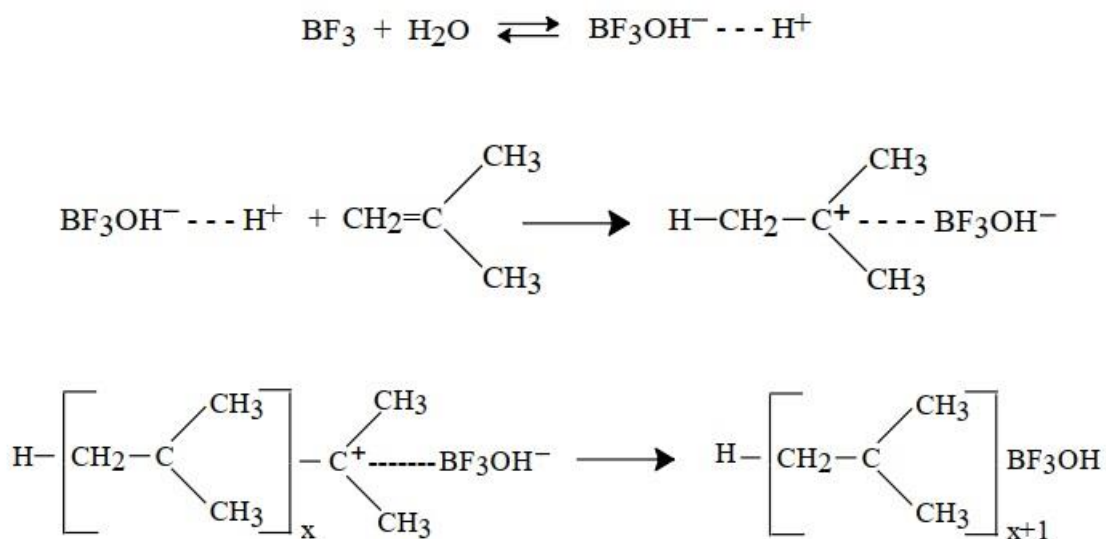
Kod ionske polimerizacije aktivni krajevi rastućih polimernih lanaca nose negativni ili pozitivni naboj pa je polimerizacije anionska ili kationska. Rast se u ovim lančanim reakcijama odvija sukcesivnim adicijama monomernih jedinica na nabijene ("reaktivne") krajnje skupine rastućih lanaca. Mehanizmi ovih polimerizacija manje su poznati nego mehanizam polimerizacije preko slobodnih radikala iz više razloga. Reakcijski sustavi najčešće su heterogeni budući da uključuju anorganski katalizator i organski monomer. Dobiveni polimeri imaju često vrlo velike molekulske mase, a reakcija se odvija velikom



brzinom, posebno pri niskim temperaturama te je teško pratiti kinetiku pa čak i postići reproducibilne rezultate. Iniciranje ionskih polimerizacija odvija se pomoću katalizatora koji se razlaže na ione. Nastali ion aktivira monomer uz stvaranje novog iona (aniona ili kationa).

Za kationsku polimerizaciju tipični katalizatori su jake kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) ili Lewisove kiseline ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).

Mehanizam anionske polimerizacije sličan je mehanizmu kationske polimerizacije. Katalizator disocijacijom stvara anion, npr. kalijev amid stvara amidni ion koji napada monomer stvarajući negativni monomer ion. Taj anion reagira sa sljedećim monomerom, itd., odnosno lanac raste adicijom monomera na aktivni kraj rastućeg lanca sve dok ne dođe do završetka lanca. Tipični katalizatori za anionsku polimerizaciju su alkalijски metali u tekućem amonijaku (npr.  $\text{KNH}_2$ ), alkili alkalijских metala (npr. butil-litijum  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) te Grignard-ovi reagensi ( $\text{RMgX}$ ).<sup>3</sup>



Slika 14. Primjer kationske polimerizacije<sup>3</sup>

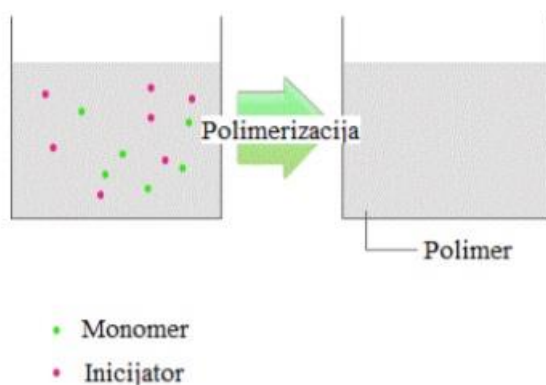


## 1.3. Metode polimerizacije

### 1.3.1. Polimerizacija u homogenoj fazi

#### 1.3.1.1. Homogena polimerizacija u masi

Polimerizacija u masi sastoji se u tome da se tekući monomer zagrijava pri povišenoj temperaturi pri čemu masa polimerizira prelazeći iz rijetke tekućine u viskozni sirup, koji u kasnijim fazama potpuno očvrstne. Veliku teškoću pri ovakvom načinu rada predstavlja odvođenje reakcijske topline, naročito zbog progresivnog povećanja viskoznosti napredovanjem stupnja konverzije. Dobiveni proizvodi su vrlo čisti, ne sadrže strane primjese i ostatke inicijatora, ali im je zbog neujednačenosti uvjeta polimerizacije raspodjela molekulskih masa vrlo široka.<sup>3</sup>



Slika 15. Polimerizacija u masi<sup>18</sup>

#### 1.3.1.2. Homogena polimerizacija u otopini

Nedostatak u kontroli temperature kod polimerizacije u masi u potpunosti je izbjegnut kod polimerizacije u otopini. Reakcijom oslobođena toplina ovdje je rasprostranjena u čitavom sustavu otopina-otopljena tvar, a gornja temperaturna granica je određena vrelištem otapala, što isključuje mogućnost pregrijavanja i osigurava ravnomjeran tijek reakcije. Postupak je sam po sebi jednostavan, otopina monomera i katalizatora zagrijavaju se dok se ne postigne određeni stupanj konverzije. Ostatak monomera i otapalo mogu se ukloniti ili destilacijom s vodenom parom ili u vakuumu. Polimer se može također odvojiti od otapala dodatkom tekućina koje djeluju kao sredstva za taloženje polimera.<sup>3</sup>

## **1.3.2. Polimerizacija u heterogenoj fazi**

### **1.3.2.1. Heterogena polimerizacija u masi**

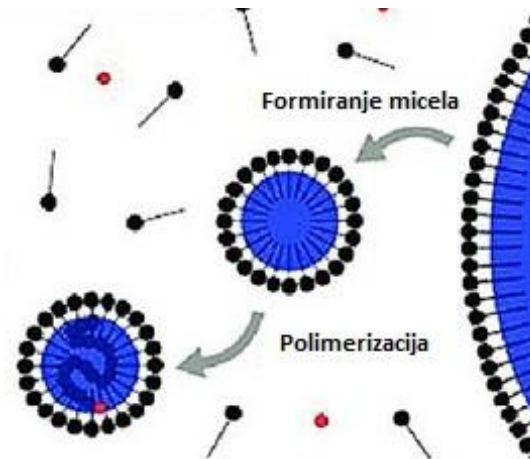
Provodi se ako nastali polimer nije topljiv u vlastitom monomeru. U tom slučaju i kod malih konverzija dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer pa se naziva i "precipitirajuća" polimerizacija. Tada su brzina polimerizacije i molekulska masa nastalog polimera veće nego kod odgovarajućih homogenih polimerizacija zbog smanjene brzine reakcije terminacije.<sup>4</sup>

### **1.3.2.2. Heterogena polimerizacija u otopini**

Ako je monomer topljiv u određenom otapalu, a nastali polimer netopljiv, tada se reakcija provodi u heterogenim uvjetima. Prednost te vrste polimerizacije u odnosu na homogene procese je relativno mala viskoznost nastale smjese što omogućuje brže miješanje i brzi prijenos topline. Uobičajeno se dobiva polimer u obliku odvojenih čestica suspendiranih u smjesi.<sup>4</sup>

### **1.3.2.3. Emulzijska polimerizacija**

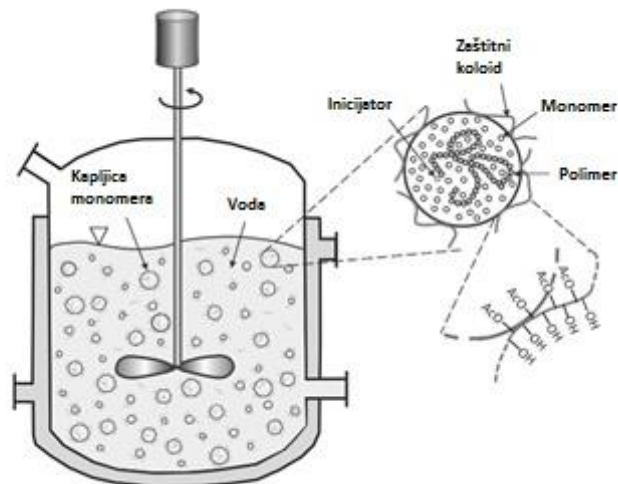
Slabosti prethodnih postupaka polimerizacije, teška kontrola topline kod polimerizacije u masi, produkti male molekulske mase, spora reakcija i prisustvo tragova otapala kod polimerizacije u otopini, uspješno su prevladane polimerizacijom jednog ili više monomera u emulzijskoj fazi. Tekući monomeri koji su inače netopljivi u vodi dovedu se u stanje emulzije pomoću bilo kojeg uobičajenog emulgatora i pojavljuju se u emulziji kao sferične čestice veličine 1-10  $\mu\text{m}$ . Za vrijeme polimerizacije pod utjecajem topline i prikladnog katalizatora srednja veličina čestica smanji se za 1/10 početne veličine, a polimer se obično dobiva u formi vrlo stabilne emulzije nazvane lateks. Reakcija teče vrlo brzo u usporedbi s polimerizacijom u masi i polimerizacijom u otopini, a srednja molekulska masa dobivenog polimera je znatno veća nego kod produkata dobivenih u sličnim uvjetima jednom od dvije prije navedene metode.<sup>3</sup>



Slika 16. Emulzijska polimerizacija<sup>19</sup>

#### 1.3.2.4. Suspenzijska polimerizacija

Suspenzijska (*perl*) polimerizacija izvodi se u tako da se monomer suspendira u nekom mediju, obično vodi, bez primjene emulgatora. Monomer se snažnim miješanjem razbije u loptice (perle) promjera 0,5 – 3 mm, koje tijekom polimerizacije potpuno očvrsku. Po završenoj polimerizaciji očvrsele se perle lako odvoje od tekućine, operu i osuše. Najdjelotvorniji katalizatori *perl* polimerizacije su peroksidi, koji su netopivi u monomeru. Suspenzijska polimerizacija daje produkte daleko čišće od emulzijske.<sup>3</sup>



Slika 17. Suspenzijska polimerizacija<sup>19</sup>

### **1.3.2.5. Polimerizacija u plinskoj fazi**

Uobičajeno se primjenjuje u proizvodnji poliolefina i kopolimera niskotlačnim postupkom pri temperaturama koje su 20-50°C ispod omekšavališta polimera. Reakcija se provodi u reaktoru s fluidiziranim česticama vrlo aktivnih inicijatora, uobičajeno tipa Ziegler-Natta na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom. Monomer se tako dozira da se čestice polimera uvijek održavaju u fluidiziranom obliku, što osigurava i izotermne uvjete reakcije. Neprореagirani monomer se reciklira, a praškasti polimer odvaja i koristi bez posebnog čišćenja.<sup>4</sup>

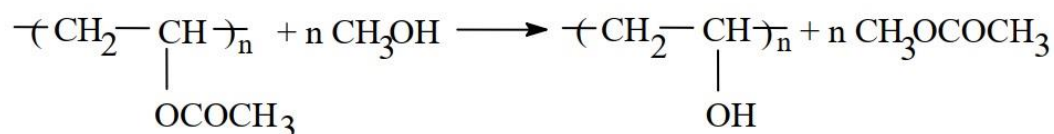
### **1.3.2.6. Međupovršinske polikondenzacije**

Temeljna odlika međupovršinske polikondenzacije je vrlo velika brzina reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa. Najpoznatije međupovršinske polikondenzacije teku Schotten-Baumannovom reakcijom kiselinskih klorida koja je vrlo brza i pri niskim temperaturama uz konstantu brzine reakcije za red veličine veći od odgovarajućih reakcija dikiselina ili diestera s diolima, koje se zato moraju provoditi pri visokim temperaturama. Najpoznatije međupovršinske polikondenzacije su reakcije poliestifikacije i poliamidacije.<sup>4</sup>

## 1.4. Poli(vinil alkohol)

### 1.4.1. Dobivanje

Monomer vinil-alkohol postoji jedino u tautomernom obliku kao acetaldehid pa se priprava poli(vinil-alkohola) (PVAL) provodi hidrolizom, tj. alkoholizom poli(vinil estera) kao što je poli(vinil-acetat) (PVAC). Iako se ova reakcija može voditi u kiselom mediju, lužnati mediji je bolji u prisustvu alkohola (alkoholiza).<sup>3</sup> Navedena reakcija može se prikazati na sljedeći način:



Nusprodukt ove reakcije je metil-acetat.

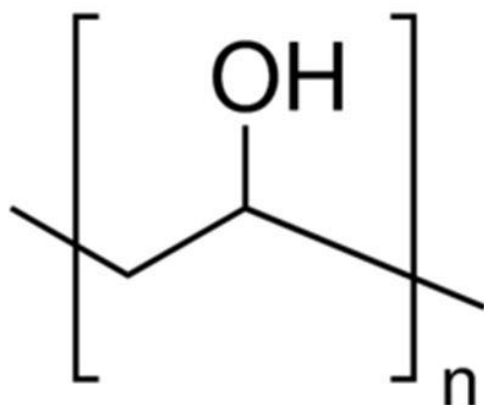
Brzina reakcije ( $R_H$ ) ovisi o koncentraciji reaktanata:

$$R_H = k [\text{NaOH}] [\text{PVAC}]$$

a ne ovisi o molekularnoj masi PVAC-a. Stupanj hidrolize i molekularna masa određuju i svojstva PVAL-a. Tijekom industrijske priprave PVAL-a nastali metil-acetat izolira se destilacijom kao azeotropna smjesa metanola i metil-acetata. Alkoholiza PVA katalizirana lužinom izuzetno je brza kemijska reakcija i spada u skupinu autokatalitičkih reakcija. Pri normalnim uvjetima rada doseg reakcije je oko 90%. Obično se reakcija zaustavlja pri konverziji od 85-90% acetatnih u hidroksilne skupine jer je potpuno hidroliziran proizvod vrlo slabe topljivosti zbog jakih međumolekulskih vodikovih veza. Zato ima relativno visoko staklište (80 °C) u usporedbi s PVAC-om (32 °C).<sup>4</sup> Za postizanje 100%-tne konverzije potrebni su posebni uvjeti rada. Djelomičnu alkoholizu je teško postići zbog velike brzine reakcije. Djelomice hidroliziran, komercijalni PVAL, topljiv je u hladnoj vodi i razrijeđenim otopinama hidroksida stvarajući viskozne otopine iz kojih lako nastaju vlakna ili filmovi.<sup>3</sup>

### 1.4.2. Svojstva i struktura

PVAL je u vodi topljiv sintetski polimer. Ima odlična kemijska, mehanička i fizikalna svojstva posebno otopljen u vodi. Filmovi PVAL su poznati po velikoj vlačnoj i udarnoj čvrstoći, visokom vlačnom modulu i otpornosti na lužine, ulja i otapala. Zbog njegovih mehaničkih svojstava i dobre ionske vodljivosti ima tehnološke prednosti u elektrokromatskim uređajima i gorivim ćelijama. Međutim, njegov nedostatak je što ima kompaktnu kristalnu strukturu pa je u svom izvornom obliku nestabilan. Hidrofilna priroda PVA je pogodna za njegovo nanošenje, ali je ograničavajući faktor u njegovoj karakterizaciji jer su njegove molekule povezane vodikovim vezama s polihidroksilnim skupinama.<sup>2</sup>



Slika 18. Strukturna formula poli(vinil-alkohola)<sup>20</sup>

### 1.4.2. Primjena

Koristi se u adhezivima, kao premaz za papir, pročišćivač otpadnih voda i u primjeni biomedicine. Njegovo neotrovno svojstvo ga je učinilo podobnim kandidatom za premaz na bazi vode koji ne šteti okolišu.<sup>1</sup> PVAL se najčešće upotrebljava za izradu filmova, premaza, vlakana i kao modifikator viskoznosti različitih vodenih sustava (npr. kozmetički preparati). Filmovi na bazi PVAL i soli dikromata mogu se umrežiti izlaganjem ultraljubičastom zračenju. Ovo svojstvo je pronašlo primjenu kod graviranja fotografija i sličnim poljima. PVAL plastificiran glicerolom ili etil-acetamidom rabi se kao ambalaža za kozmetiku, a u obliku vlakana u tekstilnoj proizvodnji.<sup>3</sup>



Slika 19. PVA vreća za rublje topljiva u vodi<sup>21</sup>



Slika 20. PVA kapi za oči<sup>22</sup>



Slika 21. PVA primjena u adhezivima<sup>23</sup>

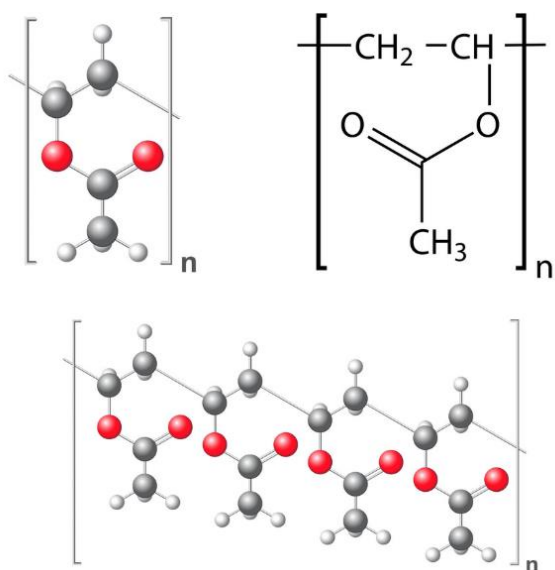
### 1.5. Poli(vinil-acetat)

Poli(vinil-acetat) (PVAC) se dobiva polimerizacijom vinil-acetata uglavnom postupkom u emulziji (>90 %), a manjim djelom u masi, otopini ili suspenziji. Najviše se upotrebljava izravno u obliku emulzije, s masenim udjelom polimerne tvari do 50%, prije svega kao ljepilo za drvene izrađevine i papir, a zatim kao osnova kvalitetnih građevinarskih bojila. Niskog je staklišta ( $T_g = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pa se pri nižim temperaturama ponaša kao plastomer, a pri višim temperaturama kao elastomer. PVAC je toplinski relativno nestabilan polimer jer se pri temperaturama višim od  $150^\circ\text{C}$  naglo razgrađuje uz nastajanje octene kiseline. Svojstva mu se poboljšavaju kopolimerizacijom vinil-acetata s brojnim drugim vinilnim monomerima. PVAC se otapa u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima.

Emulzijskom polimerizacijom nastaje polimer vrlo velikih molekulskih masa koje se smanjuju dodavanjem prijenosnika lančane reakcije, od kojih su najčešći: aldehidi, tioli i ugljikov tetraklorid. Prijenos lančane reakcije na monomer, posebice preko acetatnih skupina naglo raste porastom koncentracije polimera odnosno konverzije monomera. Procesom u otopini smanjuje se granatost makromolekula PVAC-a jer su otapala najčešće i prijenosnici lančane reakcije. Za proizvodnju poli(vinil-alkohola) najčešće se koristi



poli(vinil-acetat) dobiven suspenzijskom polimerizacijom. PVAC se otapa u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima.<sup>4</sup>

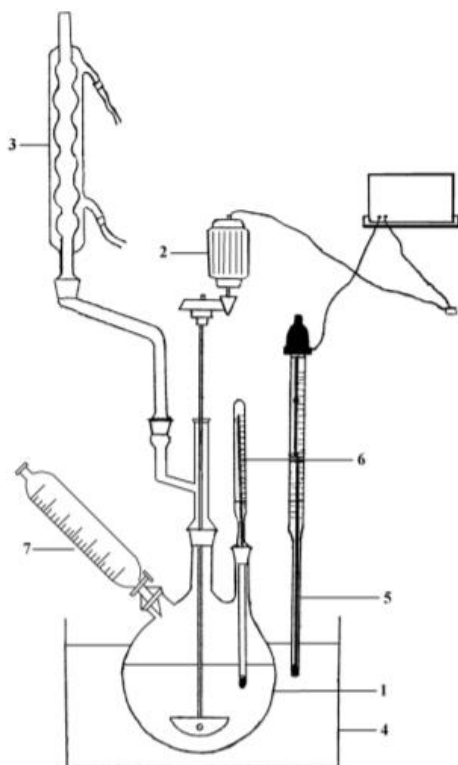


Slika 22. Struktura poli(vinil-acetata)<sup>24</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Sinteza poli(vinil-alkohola)

#### 2.1.1. Aparatura



1. reaktor (1L)
2. miješalo
3. povratno hladilo
4. uljna kupelj
5. kontaktni termometar
6. termometar
7. lijevak za dopunjavanje (125 mL)

Slika 23. Aparatura za sintezu poli(vinil-alkohola)<sup>3</sup>

Tablica 1. Kemikalije i materijali<sup>25</sup>

| Kemikalije                           | Materijali |
|--------------------------------------|------------|
| 10 g poli(vinil-acetata)             | pH papir   |
| 1 litra bezvodnog metanola           |            |
| 0,5 g bezvodnog kalijevog hidroksida |            |
| deionizirana voda                    |            |

#### 2.1.2. Postupak

1. U tarioniku se oprezno i brzo samelje 0,5 g bezvodnog kalij hidroksida u fini prah te se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL i u nju ulije 100 mL metanola. Začepi se

Erlenmeyerova tikvica i promućka kako bi se otopio kalij hidroksid te se ostavi sa strane za daljnji rad.

2. U trogrlu tikvicu od 250 mL opremljenu s miješalom, povratnim hladilom i lijevkom za dokapavanje doda se 10 g poli(vinil-acetata) i 100 mL bezvodnog metanola. Pusti se voda u povratno hladilo, uključi se miješalo (intenzivno miješanje) te započne zagrijavanje uz refluks otapala dok se polimer ne otopi. Zatim se grijanje postepeno smanjuje dok se ne postigne umjerena brzina refluksiranja te se doda 20 mL otopine kalij hidroksida u metanolu preko lijevka za dokapavanje (kap po kap). Brzina reakcije može se mijenjati, ako je potrebno, dodavanjem većeg volumena metanola ili snižavanjem temperature kupelji na način da se temperatura reakcijske smjese održava ispod 60 °C.

3. Nakon što se reakcija usporila potrebno je nastaviti zagrijavanje uz refluks još 2 sata (napomena 1).

4. Ohladiti trogrlu tikvicu te ukloniti mast za podmazivanje sa svih podmazanih spojeva tikvice. Filtracijom pomoću Büchnerovog lijevka izdvojiti poli(vinil-alkohol) iz reakcijske smjese. Poli(vinil-alkohol) ispirati s metanolom sve dok filtrat metanola razrijeđen s deioniziranom vodom ne pokaže  $\text{pH} < 7,5$  (dok se ne ukloni sva lužina).

5. Sakupiti produkt s Buchnerovog lijevka i sušiti na zraku dok produkt nije vizualno suh. Konačno sušenje produkta do konstante mase može se provesti u vakuumskom eksikatoru ili vakuumskom sušioniku.

Napomena 1. PVAL nije topljiv u metanolu pa pri njegovom nastanku dolazi do trenutne precipitacije. Ponekad se tijekom pripreve stvara gel umjesto praha. Nakon hlađenja takav gel može se usitniti u mikseru uz dodatak metanola i upotrijebiti za daljnji rad.<sup>25</sup>

## **2.2. Karakterizacija poli(vinil-alkohola)**

### **2.2.1. Infracrvena spektroskopija**

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) primijenjena je za potvrdu strukture polimera, odnosno uspješnosti sinteze PVAL-a alkoholom poli(vinil-acetata). U tu svrhu upotrijebljen je FT-IR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) u području valnih brojeva  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  uz rezoluciju od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . FT-IR

spektrogrami snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

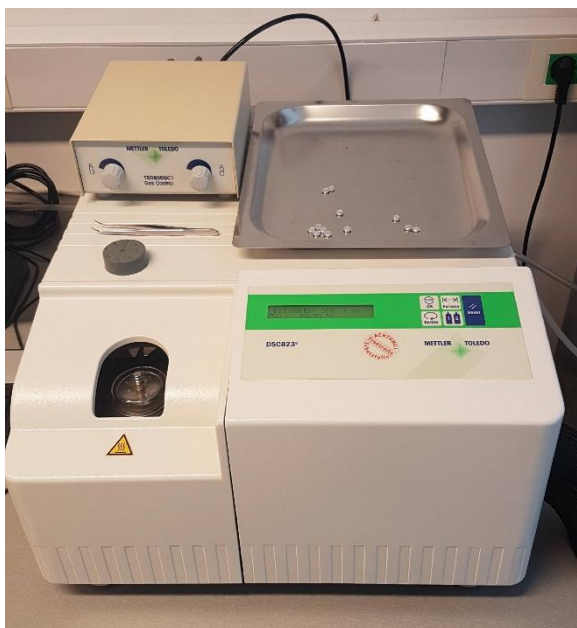


Slika 24. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin-Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom<sup>26</sup>

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca. Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.

### 2.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

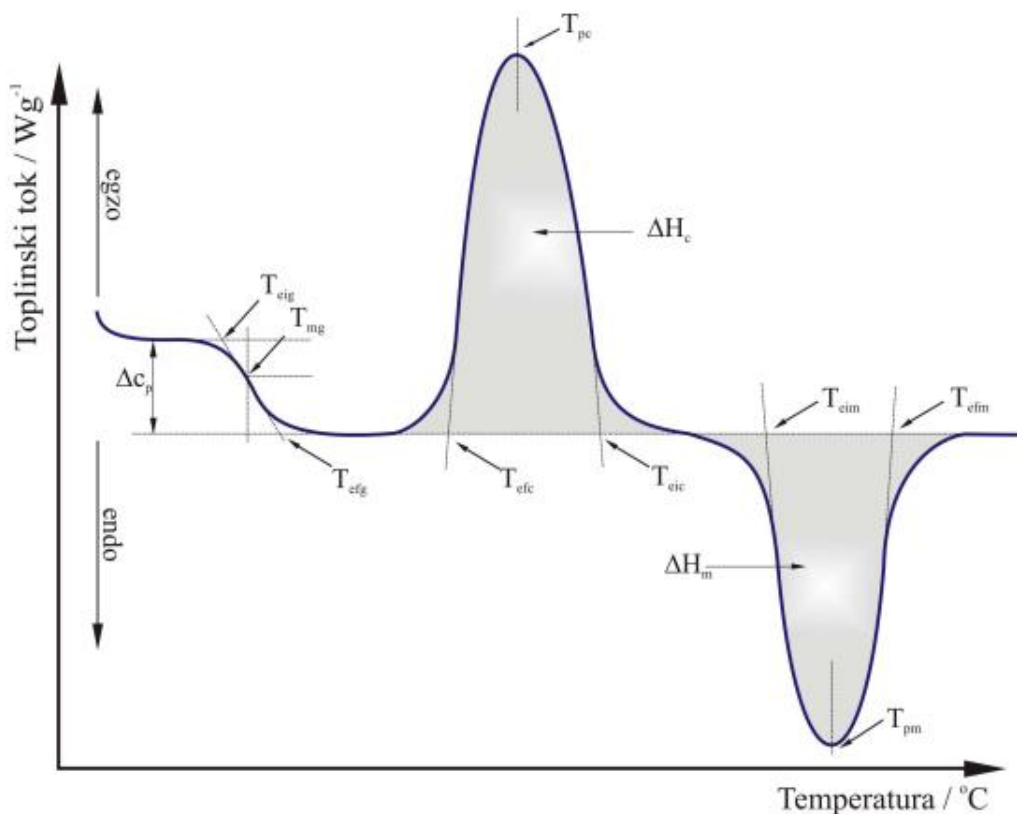
Određivanje toplinskih svojstava pripremljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823<sup>o</sup> (Metler Toledo, Švicarska) u struji dušika ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  brzinom od  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



Slika 25. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823<sup>e</sup> (Mettler Toledo)

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STARe software-a.

Na slici 26 prikazan je opći DSC termogram na kojem su zabilježene sve moguće toplinske promjene u uzorku i iz kojeg se izravno mogu očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka te djelomična ili ukupna entalpija. Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji, a površina ispod endoternog ili egzoternog pika proporcionalna je količini utrošene ili oslobođene toplinske energije zbog čega je DSC uređaj u biti kalorimetar.<sup>27</sup>



Slika 26. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti<sup>28</sup>

Tablica 2. Određivanje značajki DSC krivulja prema normama HRN EN ISO 11357-2:2013<sup>29</sup> i HRN EN ISO 11357-3: 2011<sup>30</sup>

| Značajka    | Oznaka   |
|-------------|--|
| Staklište   | $T_{eig}$ - ekstrapolirana početna temperatura / °C                        |
|             | $T_{mg}$ - midpoint temperatura / °C                                       |
|             | $T_{efg}$ - ekstrapolirana konačna temperatura / °C                        |
|             | $\Delta c_p$ - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $Jg^{-1}C^{-1}$ |
| Talište     | $T_{eim}$ - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C               |
|             | $T_{pm}$ - temperatura u minimumu taljenja / °C                            |
|             | $T_{efm}$ - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C               |
|             | $\Delta H_m$ - toplina taljenja / $Jg^{-1}$                                |
| Kristalište | $T_{eic}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C         |
|             | $T_{pc}$ - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C                     |
|             | $T_{efc}$ - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C         |
|             | $\Delta H_c$ - toplina kristalizacije / $Jg^{-1}$                          |

### 2.2.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja sintetiziranog PVAL-a provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (PerkinElmer, SAD) (slika 27) u struji dušika ( $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je  $(10 \pm 0,5) \text{ mg}$ . Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području  $(50-600) \text{ }^\circ\text{C}$  pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

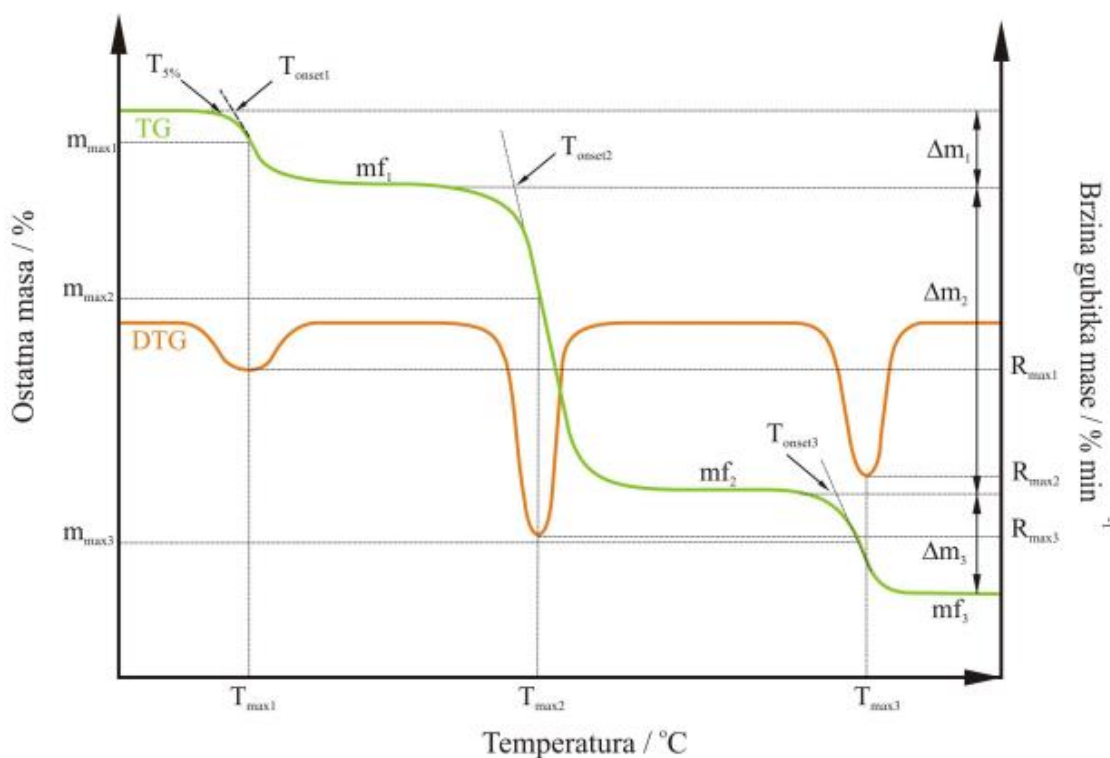


Slika 27. Termogravimetar Pyris TGA

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

Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvori.

Rezultat dinamičke TG razgradnje je TG krivulja ovisnosti gubitka mase uzorka o temperaturi, kao i odgovarajuća derivirana termogravimetrijska (DTG) krivulja, ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi, slika 28.



Slika 28. Određivanje značajki TG/DTG krivulja<sup>28</sup>

Iz TG/DTG krivulja na slici 28 određene su sljedeće značajke:

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

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više

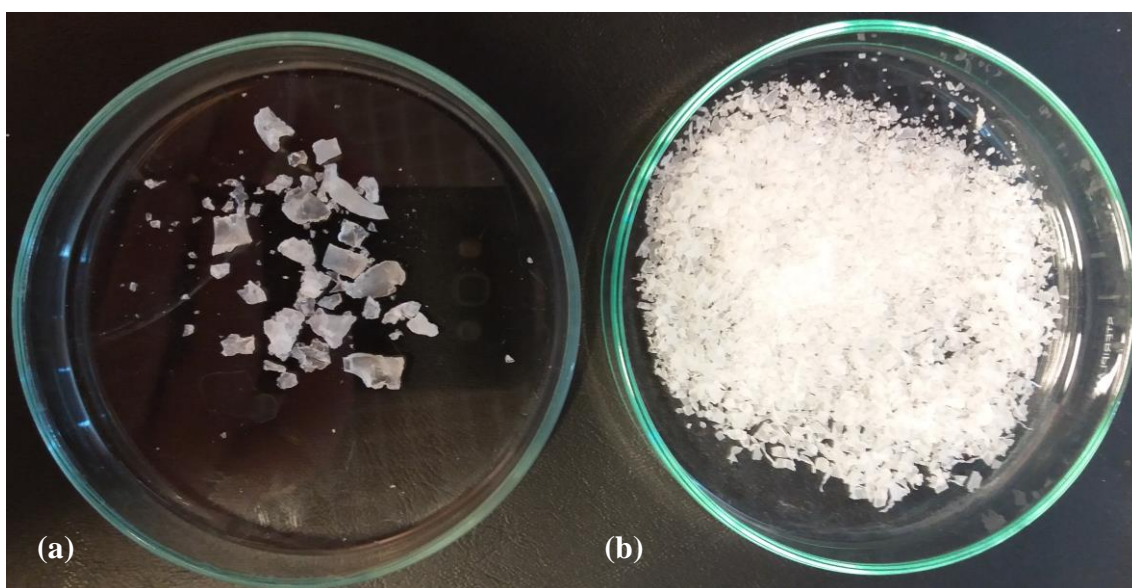


minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Sinteza poli(vinil-alkohola)

Nakon sušenja, rezultat alkoholize poli(vinil-acetata), provedene prema postupku rada opisanom u eksperimentalnom dijelu rada, je bijeli polimer u obliku tvrdih grumenčića prikazan na slici 29(a).



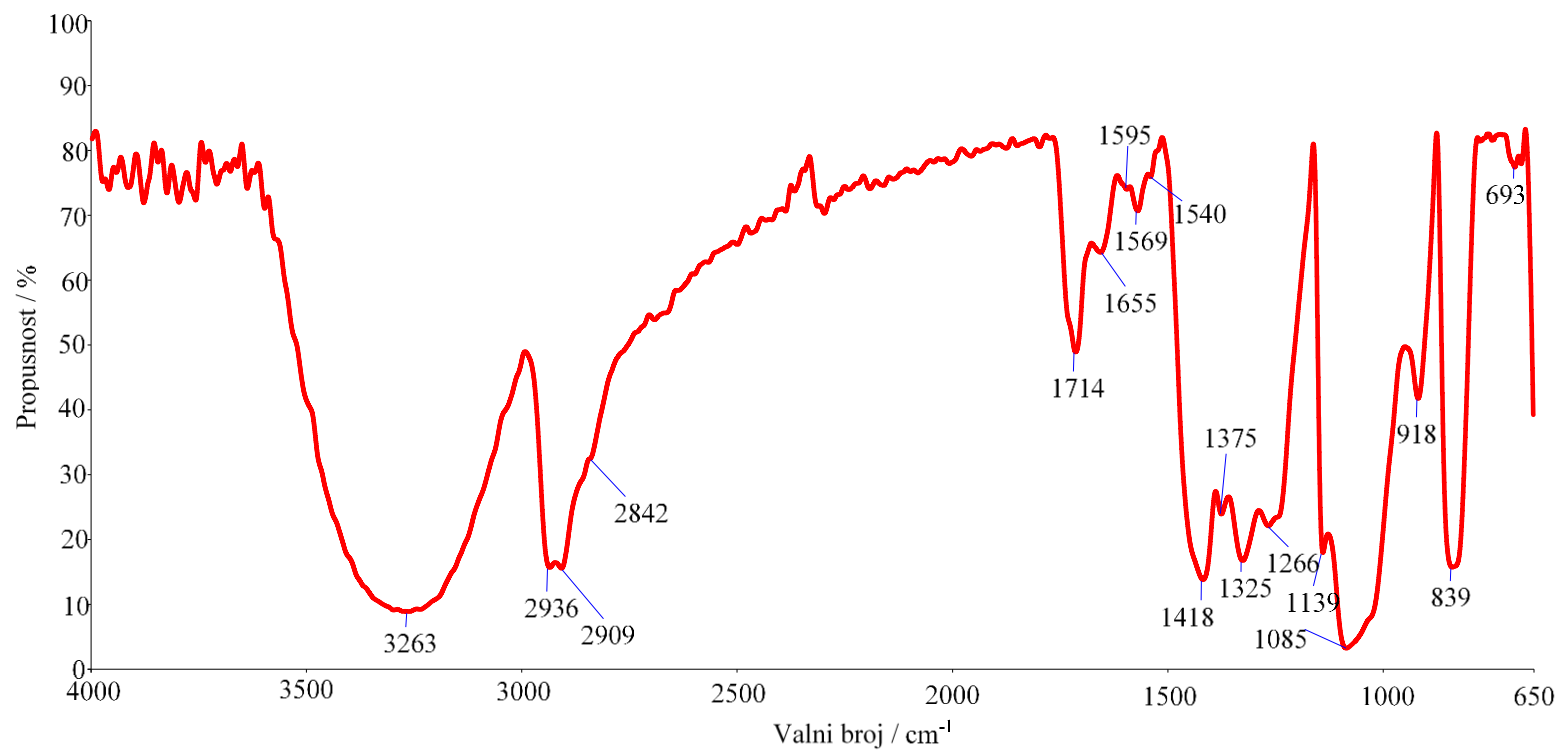
Slika 29. Sintetizirani (a) i izvorni (b) PVAL

#### 3.2. Karakterizacija poli(vinil-alkohola)

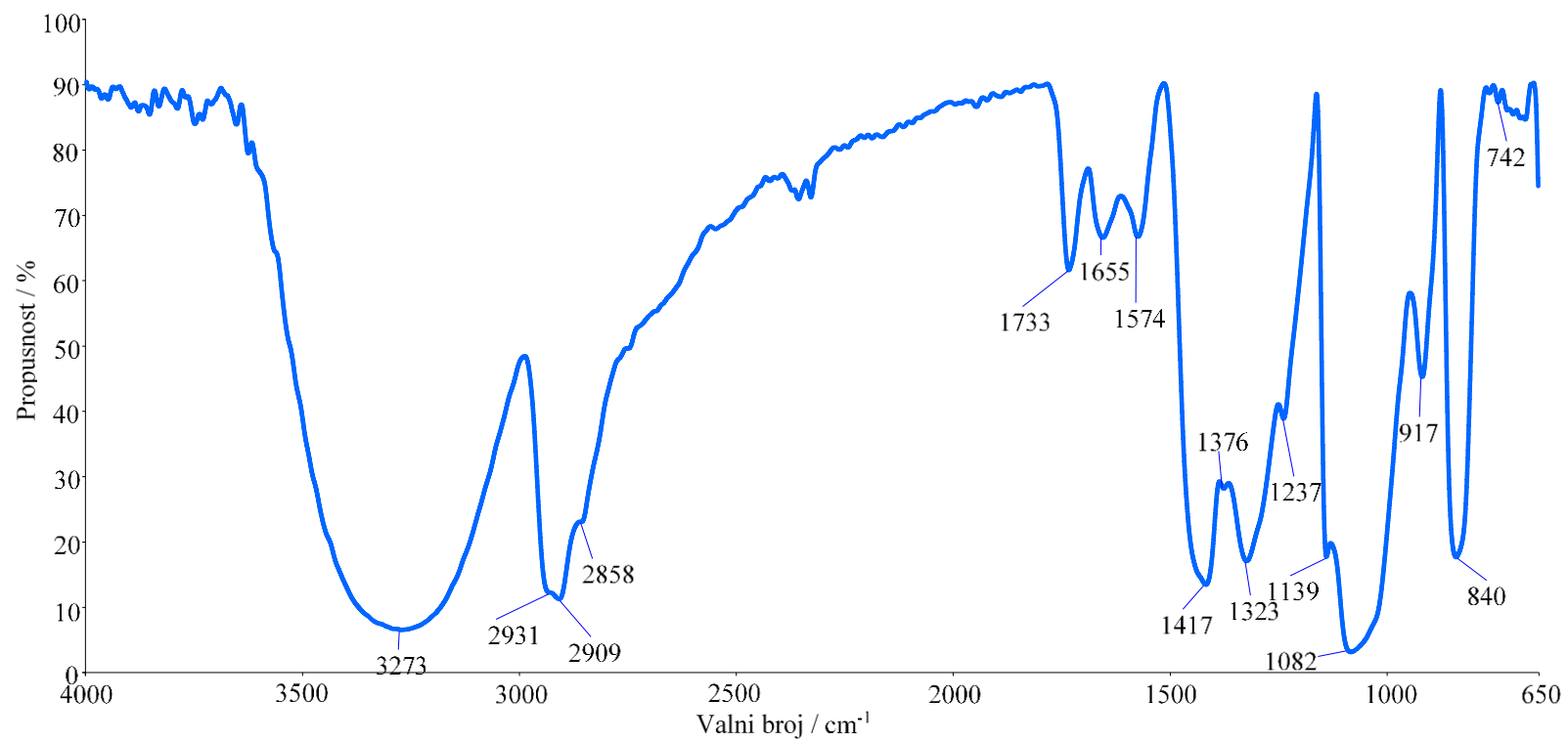
Poradi usporedbe, a i s ciljem karakterizacije PVAL-a dobivenog alkoholizom poli(vinil-acetata), u ovom radu, provedena je i karakterizacija industrijski dobivenog PVAL-a u obliku tankih listića (slika 29(b)), kupljenog od proizvođača BDH Prolabo (Velika Britanija) molekulske mase  $22\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  i stupnja hidrolize  $> 98\%$ . U daljnjem tekstu PVAL dobiven alkoholizom poli(vinil-acetata) u ovom radu označavati će se kao „sintetizirani PVAL“, dok će industrijski dobiveni imati oznaku „izvorni PVAL“.

### 3.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

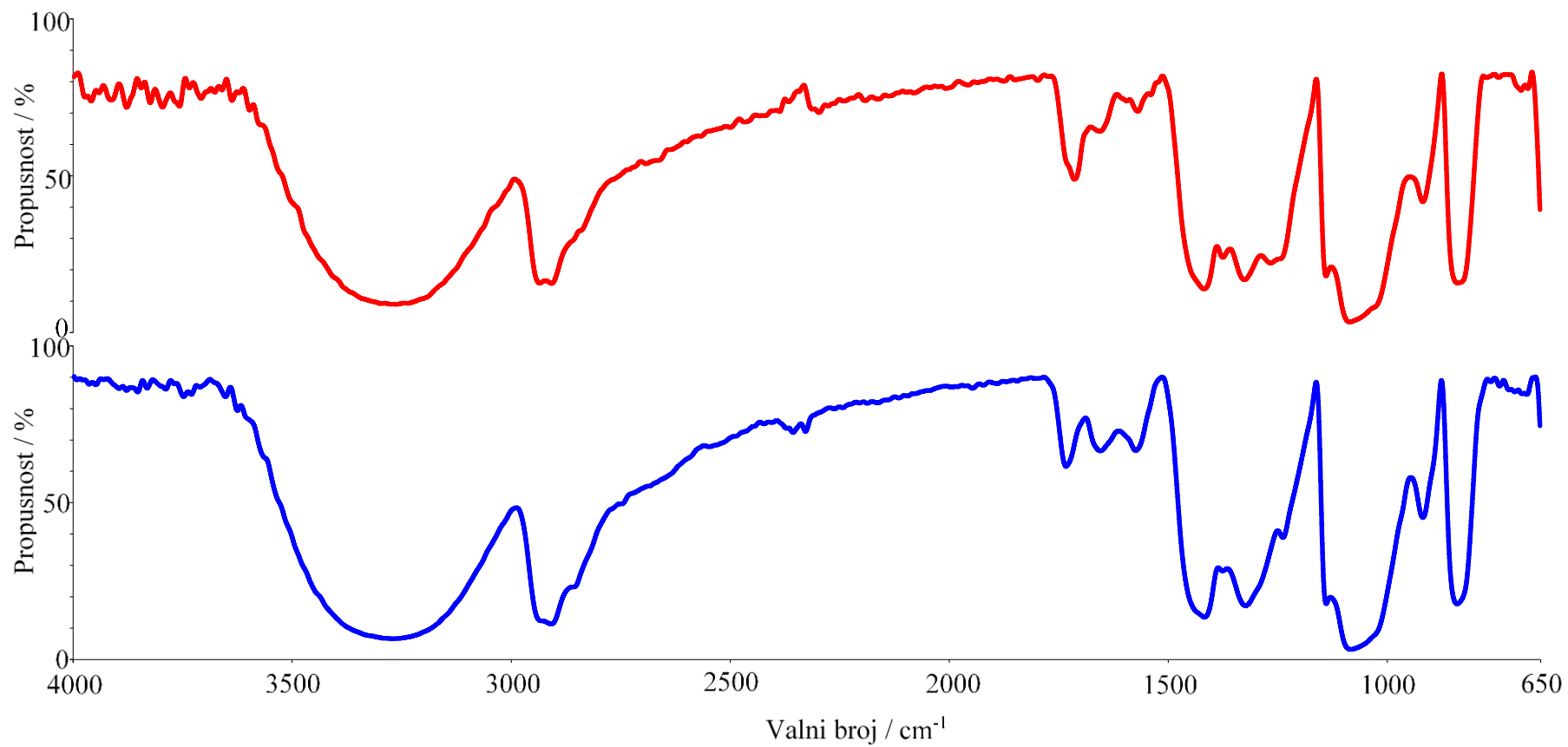
FT-IR spektrogrami izvornog i sintetiziranog PVAL-a prikazani su na slikama 30 i 31, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpca dani su u tablici 3. Analiza FT-IR spektara izvornog i sintetiziranog PVAL-a provedena je kako bi se moglo zaključiti o uspješnosti sinteze poli(vinil-alkohola) alkoholizom poli(vinil-acetata). IR-spektroskopija je vrlo česta metoda karakterizacije polimera, a između ostalog omogućava informacije o kemijskoj strukturi (identifikaciji polimera). Konačna potvrda o kemijskoj strukturi postiže se usporedbom dobivenog IR-spektra sa spektrom pretpostavljenog spoja, navedenim u literaturi (bazi podataka) ili bazi podataka u računalu. Računalo pretražuje područje preklapanja frekvencija i intenziteta eksperimentom određenih apsorpcijskih vrpca s vrpcama iz pohranjenih spektara i daje ime spoja ili spojeva najvećeg koeficijenta (%) sličnosti (korelacije).<sup>27</sup> Pretraživanjem baze podataka (IR Search) može se zaključiti da je riječ o PVAL-u s koeficijentom korelacije 73,7% (sintetizirani), odnosno 89,0% (izvorni). Međusobnom usporedbom dobivenih FT-IR spektrograma koeficijent korelacije iznosi 89,5%. Iako razlika u vrijednosti koeficijenta korelacije izvornog i sintetiziranog PVAC-a nije zanemariva, vrijednosti izračunatih koeficijenata korelacije nisu dovoljno velike (> 98%) kako bi se sa sigurnošću moglo potvrditi da su izvorni i sintetizirani polimeri u biti PVAL. Razlog ovoj činjenici može biti primjena HATR tehnike koja zahtijeva izrazito bliski kontakt uzorka s ZnSe kristalom. Oblik i konzistencija istraživanih uzoraka očigledno ne omogućuju kvalitetnije spektroskopiranje. Stoga se pristupilo pretraživanju odgovarajuće znanstvene literature. Na spektru izvornog PVAL-a (slika 30) jasno se uočavaju karakteristične vibracijske vrpce povezane s hidroksilnom i acetatnom skupinom. Intenzivna i široka vrpca u području valnih brojeva  $3500-3200\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se rastezanju O-H uslijed intermolekularne i intramolekularne vodikove veze.<sup>31-34</sup> Vibracijske vrpce uočene u području valnih brojeva  $2936-2842\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju rastezanju simetričnim i asimetričnim vibracijama rastezanja C-H iz alkilne skupine, dok se vrpca pri  $1714\text{ cm}^{-1}$  pripisuje vibraciji rastezanja C=O i C-O iz acetatne skupine, zaostale nakon alkoholize poli(vinil-acetata).<sup>31-36</sup> Ostale karakteristične vrpce izvornog PVAL-a sumirane su u tablici 3.



Slika 30. FT-IR spektrogram uzorka izvornog PVAL-a



Slika 31. FT-IR spektrogram uzorka sintetiziranog PVAL-a



Slika 32. Usporedni prikaz FT-IR spektrograma uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAL-a

Tablica 3. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci uzoraka izvornog i sintetiziranog PVAL-a, izraženi u  $\text{cm}^{-1}$

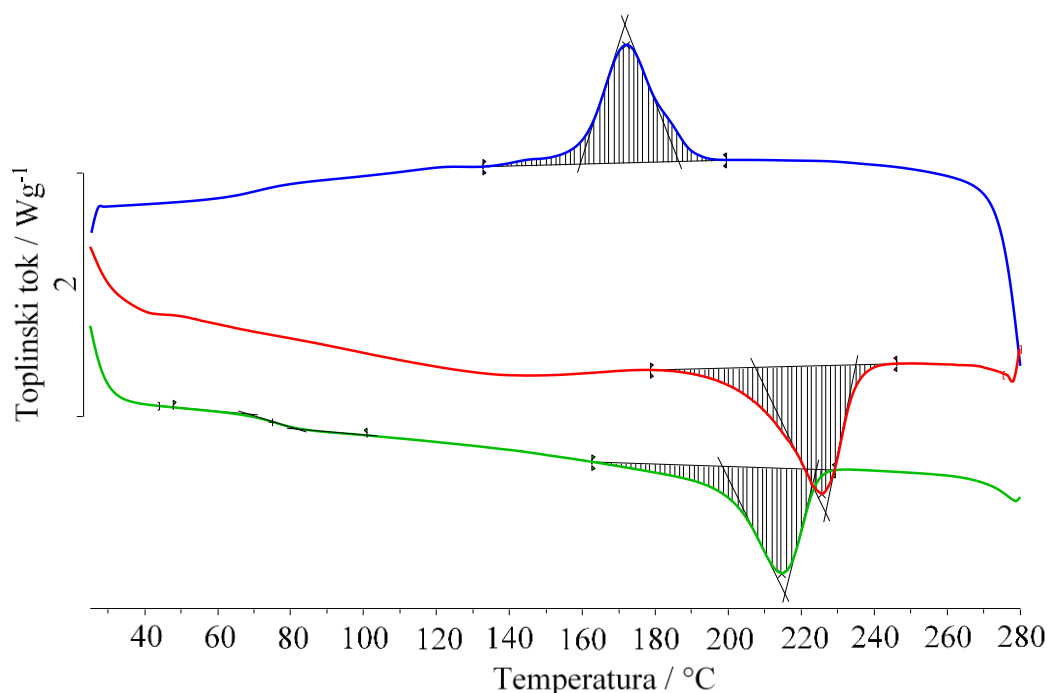
| Izvorni | Sintetizirani | Značajka   | Literatura   |
|---------|---------------|--|--|
| 3263    | 3273          | O-H inter- i intramolekularne vodikove veze                          | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Lee et al. <sup>32</sup> ;<br>Awada and Daneault <sup>33</sup> ;<br>Zanela et al. <sup>34</sup> |
| 2936    | 2931          | asimetrično rastezanje $\text{CH}_2$                                 | Patel and Sureshkumar <sup>35</sup>  |
| 2909    | 2909          | simetrično rastezanje $\text{CH}_2$                                  | Jipa et al. <sup>36</sup>  |
| 2842    | 2858          | simetrične i asimetrične vibracije rastezanja C-H iz alkilne skupine | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Lee et al. <sup>32</sup> ;<br>Awada and Daneault <sup>33</sup> ;<br>Zanela et al. <sup>34</sup> |
| 1714    | 1733          | C=O, ostatak VAc skupina   | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Lee et al. <sup>32</sup> ;<br>Zanela et al. <sup>34</sup>                                       |
| 1569    | 1574          | vibracija savijanja OH   | Patel and Sureshkumar <sup>35</sup>  |
| 1418    | 1417          | vibracija savijanja $\text{CH}_2$                                    | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Jipa et al. <sup>36</sup>   |
| 1266    | 1237          | C-C-O nehidrolizirane skupine zaostalnih vinil-acetata               | Lee et al. <sup>32</sup>   |
| 1139    | 1139          | C-O kristalnost, rastezanje rame                                     | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Jipa et al. <sup>36</sup>   |
| 1085    | 1082          | C-O-C; rastezanje C=O i savijanje OH amorfna faza PVAL               | Mansur et al. <sup>31</sup> ;<br>Jipa et al. <sup>36</sup>   |
| 918     | 917           | $\text{CH}_2$ asimetrično njihanje u ravnini ( <i>rocking</i> )      | Jipa et al. <sup>36</sup>  |

Na spektrogramu sintetiziranog PVAL-a, prikazanom na slici 31, također se uočavaju vibracijske vrpce karakteristične za čisti PVAL. Detaljnim pregledom vrijednosti valnih brojeva u tablici 3 može se uočiti kako nema većih odstupanja, odnosno razlika u vrijednostima valnih brojeva najznačajnijih vibracijskih vrpce uzoraka izvornog i sintetiziranog PVAL-a. Eventualno uočene razlike u valnim brojevima mogu se pripisati uvjetima polimerizacije, odnosno alkoholize poli(vinil-acetata) u laboratorijskim uvjetima. Primjerice, karakteristična vrpca pri  $1714\text{ cm}^{-1}$  (izvorni) odnosno pri  $1733\text{ cm}^{-1}$  (sintetizirani) koja odgovara vibraciji rastezanja C=O i C-O iz acetatne skupine, zaostale nakon alkoholize poli(vinil-acetata). Naime, komercijalni PVAL dostupan je u više stupnjeva hidrolize, uglavnom iznad 98,5%, kao i djelomično hidroliziranom obliku (80,0 – 98,5%). Stupanj hidrolize, odnosno sadržaj acetatnih skupina u PVAL-u, značajno utječe na kemijska svojstva, a posebno na topljivost i kristalnost PVAL-a.<sup>31</sup> Na slici 32 može se jasno uočiti kako je intenzitet vrpce pri  $1733\text{ cm}^{-1}$  manji (sintetizirani PVAL) u odnosu na izvorni PVAL pri  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Intenzitet spomenute vrpce moguće je povezati sa stupnjem hidrolize, odnosno manji intenzitet znači da je zaostalo manje acetatnih skupina (iz PVAC) na polimernom lancu PVAL-a što za posljedicu ima veći stupanj hidrolize (acetatne skupine zamjenjuju se s hidroksilnim).<sup>31</sup> Konačno, temeljem usporednog prikaza spektrograma izvornog i sintetiziranog PVAL-a prikazanih na slici 32, kao i karakterističnih vrpce danih u tablici 3 može se zaključiti da je sinteza PVAL-a, odnosno alkoholiza poli(vinil-acetata) s ciljem dobivanja PVAL-a uspješno provedena.

### 3.2.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

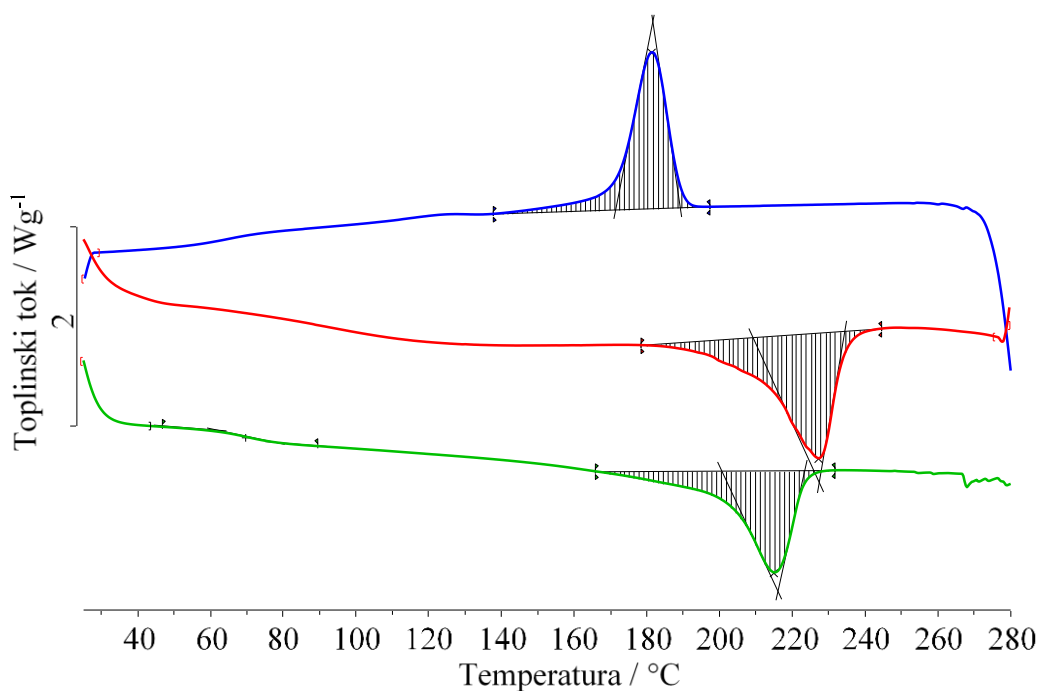
Normalizirane DSC krivulje izvornog (kupljenog) i sintetiziranog PVAL-a snimljene u inertu prikazane su na slikama 33-34. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 26, prikazane su u tablici 4.





Slika 33. Normalizirane DSC krivulje izvornog PVAL-a; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) je termoanalitička metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. DSC omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito pa tako i faznih prijelaza polimera. Staklište ( $T_g$ ) je termodinamički fazni prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (slika 26). Mjerenje se obavlja kroz dva uzastopna, programirana zagrijavanja uzorka, pri čemu se obično  $T_g$  očitava iz termograma drugog zagrijavanja.<sup>29</sup> Iz vrijednosti staklišta može se identificirati amorfni polimer, napraviti kvalitativnu analizu mješavine amorfnih polimera te među ostalim odrediti i učinkovitost omekšavala.<sup>27</sup>



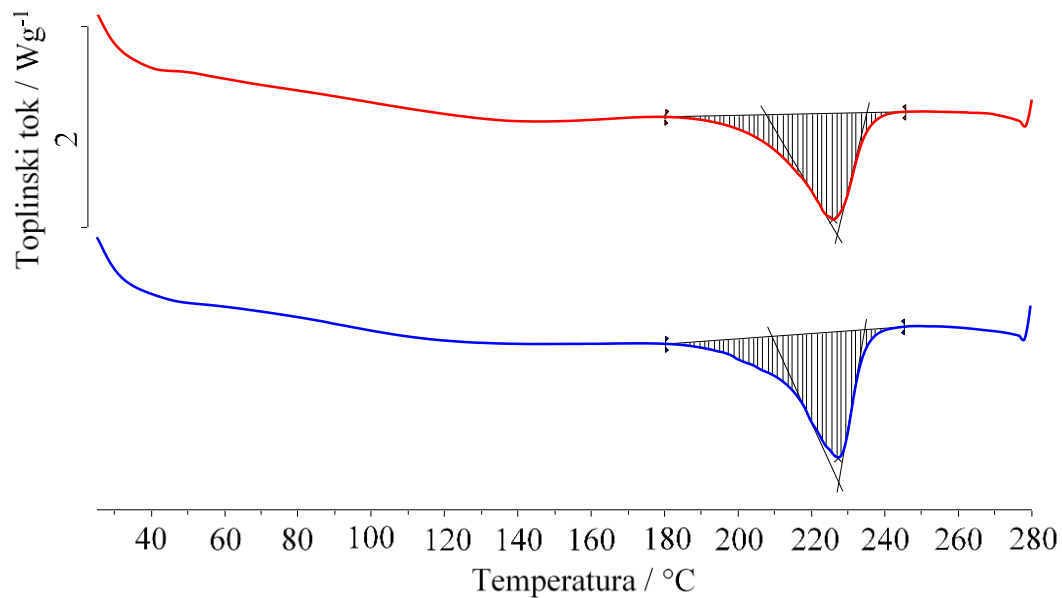
Slika 34. Normalizirane DSC krivulje sintetiziranog PVAL; prvo zagrijavanje (crveno), drugo zagrijavanje (zeleno), hlađenje (plavo)

S druge strane, talište je fazni prijelaz I. reda (izotermno svojstvo), odnosno temperatura tvari ne mijenja se tijekom faznog prijelaza pa je njihova krivulja taljenja široka, slika 26. Kristalasti (djelomično kristalni) polimeri pored kristalnih (uređenih) sadrže i amorfne (neuređene) nadmolekulske strukture. Na temelju vrijednosti tališta može se identificirati kristalasti polimer, kvalitativno analizirati mješavina kristalnih polimera te zaključiti je li mješavina nemješljiva (višekomponentni višefazni sustav) ili mješljiva (višekomponentni jednofazni sustav).<sup>27</sup> DSC krivulja izvornog PVAL-a (drugo zagrijavanje – zeleno) pokazuje da je PVAL djelomično kristalni polimer sa staklištem ( $T_{\text{eig}}$ ) pri 68 °C, ( $T_{\text{mg}}$ ) pri 75 °C i ( $T_{\text{efg}}$ ) pri 81 °C dok je specifični toplinski kapacitet ( $\Delta c_p$ ) 0,36 Jg<sup>-1</sup>°C<sup>-1</sup>. Također, iz identične DSC krivulje drugog zagrijavanja na slici 33 izvorni PVAL karakterizira i odgovarajuće talište ( $T_{\text{eim}}$ ) pri 197 °C, ( $T_{\text{pm}}$ ) pri 213 °C i ( $T_{\text{efm}}$ ) pri 224 °C s  $\Delta H_m$  koja iznosi 50,8 Jg<sup>-1</sup>. Nadalje, iz normalizirane DSC krivulje hlađenja (plavo) izvorni PVAL pokazuje kristalište ( $T_{\text{eic}}$ ) pri 187 °C, ( $T_{\text{pc}}$ ) pri 173 °C i ( $T_{\text{efc}}$ ) pri 160 °C s  $\Delta H_c$  koja iznosi -54,1 Jg<sup>-1</sup>.

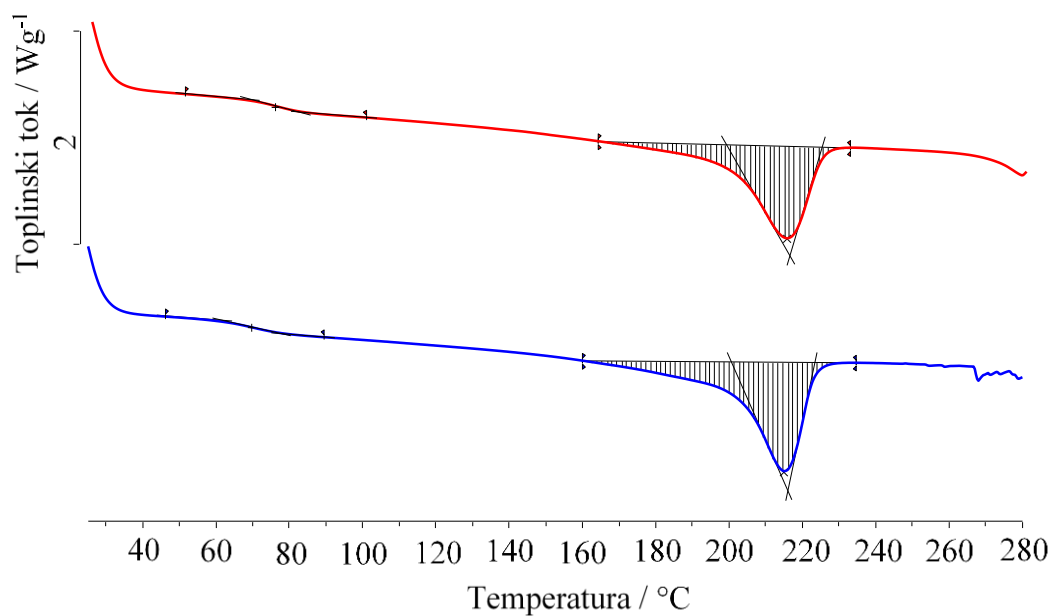
Tablica 4. Značajke DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAL-a

| Značajke    |                        |                                 | Uzorak  |               |
|-------------|------------------------|---------------------------------|---------|---------------|
|             |                        |                                 | Izvorni | Sintetizirani |
| Staklište   | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{eig}}$                | 68      | 62            |
|             |                        | $T_{\text{mg}}$                 | 75      | 69            |
|             |                        | $T_{\text{efg}}$                | 81      | 77            |
|             | $\Delta c_p$           | $/ \text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ | 0,36    | 0,39          |
| Kristalište | $T_c / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{eic}}$                | 187     | 190           |
|             |                        | $T_{\text{pc}}$                 | 173     | 183           |
|             |                        | $T_{\text{efc}}$                | 160     | 172           |
|             | $-\Delta H_c$          | $/ \text{Jg}^{-1}$              | 54,1    | 58,7          |
| Talište     | $T_m / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{eim}}$                | 197     | 200           |
|             |                        | $T_{\text{pm}}$                 | 213     | 214           |
|             |                        | $T_{\text{efm}}$                | 224     | 223           |
|             | $\Delta H_m$           | $/ \text{Jg}^{-1}$              | 50,8    | 55,4          |

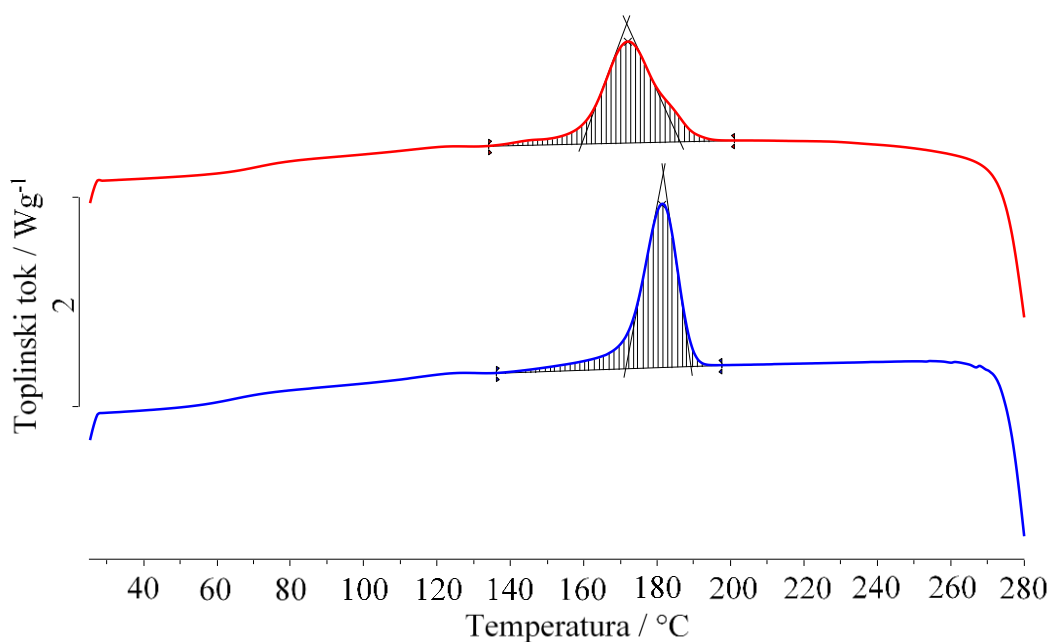
Normalizirane DSC krivulje sintetiziranog PVAL-a s jasno uočljivim faznim prijelazima detaljno su prikazane na slici 34. Karakteristične temperature prijelaza, kao i odgovarajuće vrijednosti toplinskog kapaciteta te topline taljenja i kristalizacije sintetiziranog PVAL-a također su dane u tablici 4. Sintetizirani PVAL pokazuje staklišta nižih vrijednosti i to ( $T_{\text{eig}}$ ) za 6 °C, ( $T_{\text{mg}}$ ) za 6 °C i ( $T_{\text{efg}}$ ) za 4 °C dok se  $\Delta c_p$  neznatno razlikuje u odnosu na izvorni PVAL (+0,03  $\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ ), slika 35. S druge strane, u odnosu na izvorni PVAL, temperature kristalizacije sintetiziranog PVAL-a pokazuju više vrijednosti i to ( $T_{\text{eic}}$ ) za 3 °C, ( $T_{\text{pc}}$ ) za 10 °C i ( $T_{\text{efc}}$ ) za 8 °C, slika 37. Odgovarajuća toplina kristalizacije pokazuje veće vrijednosti  $\Delta H_c$  za 4,6  $\text{Jg}^{-1}$ . Suprotno navedenom, sintetizirani PVAL pokazuje praktički identične vrijednosti odgovarajućih temperatura taljenja kao i izvorni PVAL, slike 35 i 36.



Slika 35. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (prvo zagrijavanje) uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAL-a



Slika 36. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (drugo zagrijavanje) uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAL-a



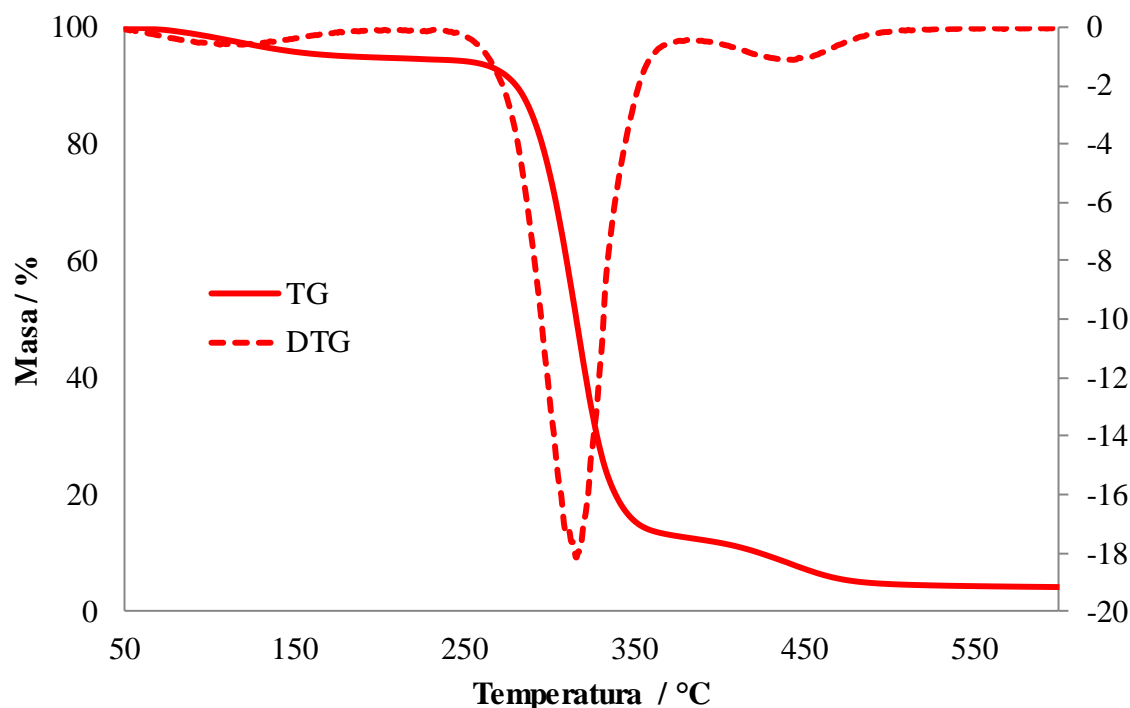
Slika 37. Usporedba normaliziranih DSC krivulja (hlađenje) uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAL-a.

Pregledom dostupne literature<sup>37-40</sup> utvrđeno je da temperatura staklastog prijelaza PVAL-a iznosi između 77 i 85 °C, dok do taljenja kristalne faze PVAL-a dolazi u temperaturnom području 200 - 240 °C. Usporedbom normaliziranih DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAC-a prikazanih na slikama 35-37 i u tablici 4, odnosno temeljem određenih vrijednosti staklišta, kristališta i tališta koje su u skladu s dostupnom literaturom, može se zaključiti da je alkoholiza poli(vinil-acetata) s ciljem dobivanja PVAL-a uspješno provedena. Konačno, rezultati DSC analize potvrđuju zaključke donesene temeljem FT-IR analize.

### 3.2.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza, kao i DSC, pripada skupini termoanalitičkih metoda kojima se mjere fizikalna svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu. Točnije rečeno, TG je metoda koja mjeri promjenu mase uzorka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi (neizotermna ili dinamička termogravimetrija) ili o vremenu (izotermna termogravimetrija) dok je temperatura uzorka programirana. Prikladna je za

procjenu toplinske postojanosti polimernog materijala, odnosno za procjenu brzine razgradnje.<sup>27</sup>

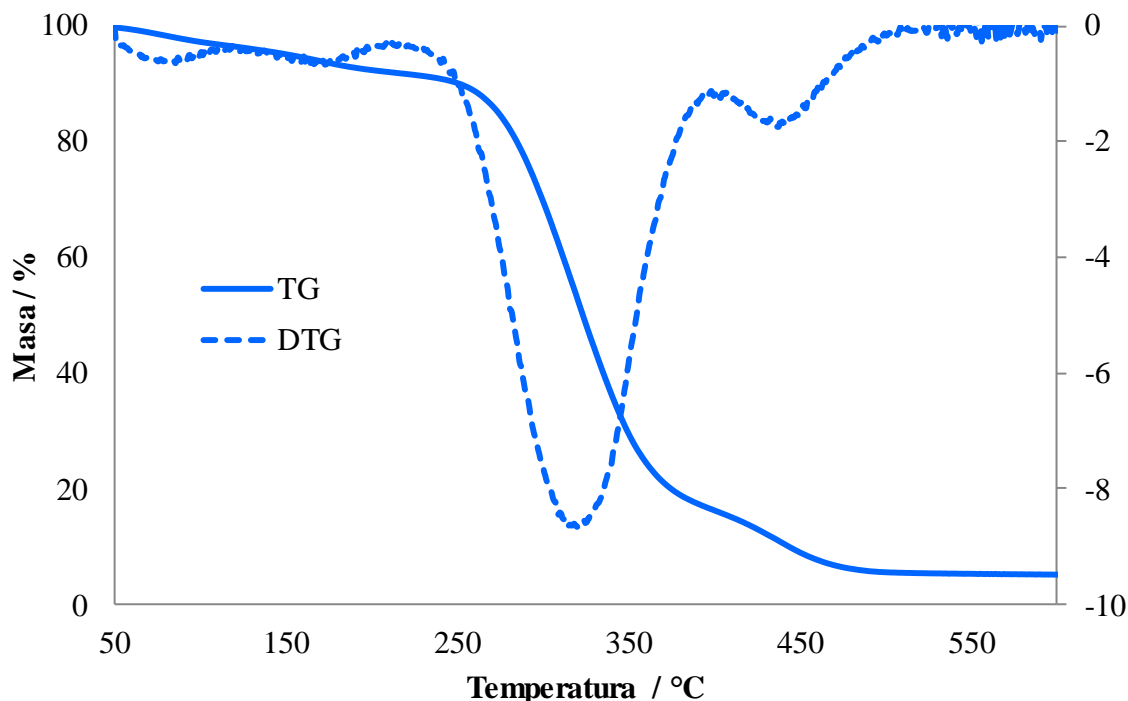


Slika 38. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka izvornog PVAL-a

TG i DTG krivulje toplinske razgradnje izvornog i sintetiziranog uzorka PVAL-a snimljene u inertu pri  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  prikazane su na slikama 38 i 39. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 28, sumirane su u tablici 5.

Dinamička toplinska razgradnja izvornog PVAL-a u inertu odvija se u temperaturnom području od  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  kroz tri razgradna stupnja što se očituje pojavom tri minimuma, odnosno pika na odgovarajućoj DTG krivulji, slika 38. Općenito, poznato je da se toplinska razgradnja PVAL u inertu odvija kroz dva stupnja razgradnje. U prvom stupnju do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  odvija se dehidratacija, odnosno gubitak molekula vode uslijed eliminacije bočnih OH skupina s glavnog lanca. Eliminaciju vode obično prate i druge reakcije (pucanje lanca) pri čemu obično nastaju acetaldehid, nezasićeni aldehidi i ketoni te benzen i njegovi derivati.<sup>41-45</sup> Tako nastale polienske (nezasićene) strukture dalje se u drugom stupnju razgrađuju pri čemu zaostaje organski ostatak (ugljik i ugljikovodici).<sup>42,43</sup> Veći gubitak mase u drugom stupnju razgradnje uzrokovan je procesom kemijske razgradnje koja je rezultat statističkog cijepanja polimernog lanca (C-C veze).<sup>44,46</sup> Međutim, pregledom dostupne literature mogu se pronaći i radovi<sup>37, 40, 47</sup> u kojima se toplinska razgradnja PVAL-a opisuje kroz tri stupnja razgradnje. U prvom stupnju otpuštaju se molekule vode zarobljene u strukturi PVAL-a (oko  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),

dok u drugom stupnju razgradnje dolazi do eliminacije OH skupina (oko 330 °C). U trećem, konačnom razgradnom stupnju (> 450 °C), kao rezultat pucanja glavnog lanca i produkata drugog stupnja razgradnje nastaju konjugirane nezasićene strukture.<sup>37, 47</sup>



Slika 39. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje uzorka sintetiziranog PVAL-a.

Tablica 5. Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka izvornog i sintetiziranog PVAL-a

| Uzorak        | Stupanj | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | $R_{\text{max}} / \%\text{min}^{-1}$ | $\Delta m / \%$ | $m_f / \%$ |
|---------------|---------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------|
| Izvorni       | 1°      | 184                        | 78                                  | 113                               | 0,6                                  | 5,5             | 94,5       |
|               | 2°      | -                          | 292                                 | 316                               | 18,1                                 | 81,8            | 12,7       |
|               | 3°      | -                          | 414                                 | 443                               | 1,1                                  | 8,4             | 4,3        |
| Sintetizirani | 1°      | 154                        | 70                                  | 86                                | 0,6                                  | 3,4             | 96,6       |
|               | 2°      | -                          | 149                                 | 170                               | 0,7                                  | 4,6             | 92,0       |
|               | 3°      | -                          | 277                                 | 321                               | 8,7                                  | 75,7            | 16,2       |
|               | 4°      | -                          | 415                                 | 438                               | 1,7                                  | 11,1            | 5,1        |

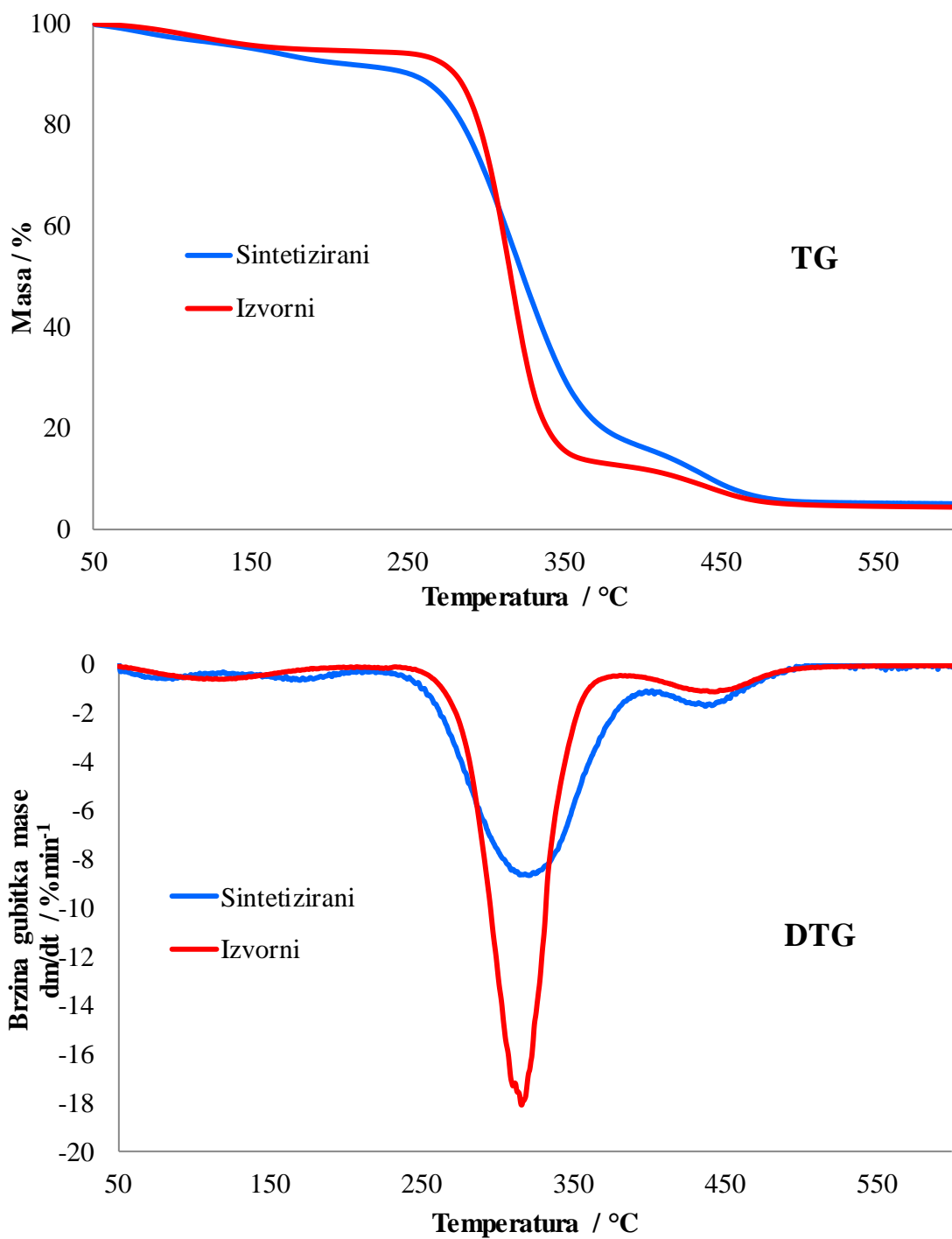
Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje izvornog PVAL-a u inertu određene za sva tri stupnja razgradnje, prikazane su u tablici 5. Vrijednosti temperature pri kojoj izvorni PVAL izgubi 5% početne mase ( $T_{5\%}$ ), temperature početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) u prvom razgradnom stupnju iznose 3184 °C, 78 °C i 113 °C. U drugom i trećem razgradnom

stupnju odgovarajuće temperature logično pokazuju veće vrijednosti. Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje izvornog PVAL-a u inertu određene za sva tri stupnja razgradnje također su dane u tablici 5. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje ( $R_{\max}$ ), gubitka mase ( $\Delta_m$ ) i ostatne mase ( $m_f$ ) nakon prvog razgradnog stupnja iznose  $0,6 \text{ \% min}^{-1}$ ,  $5,5\%$  i  $94,5\%$ . Gubitak mase od  $5,5\%$  može biti rezultat djelomičnog gubitka fizikalno ili kemijski vezanih molekula vode iz uzorka.<sup>42</sup> U drugom razgradnom stupnju odgovarajuće značajke  $R_{\max}$  i  $\Delta_m$  imaju veće vrijednosti. Temeljem slike 38 može se zaključiti kako se drugi stupanj razgradnje izvornog PVAL-a odvija u širem temperaturnom području koje uključuje taljenje, fizikalne prijelaze i razgradnju PVAL-a.<sup>46</sup> Odnosno, veći gubitak mase u navedenom stupnju rezultat je statističkog cijepanja polimernog lanca (C-C veze).<sup>44,46</sup> Konačno, u trećem, posljednjem stupnju razgradnje izvornog PVAL-a, odgovarajuće značajke  $R_{\max}$  i  $\Delta_m$  pokazuju znatno manje vrijednosti, dok konačna ostatna masa ( $m_f$ ) iznosi  $4,3\%$ .

S druge strane, dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAL-a u inertu odvija se u temperaturnom području od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  kroz četiri razgradna stupnja što se očituje pojavom četiri pika na odgovarajućoj DTG krivulji, slika 39. Prvi i drugi stupanj razgradnje odgovaraju gubitku mase od ukupno  $8\%$  ( $3,4 + 4,6$ ) što se kao i kod izvornog PVAL-a može pripisati gubitku fizikalno ili kemijski vezanih molekula vode iz uzorka.<sup>42</sup> Pojava dodatnog (prvog) stupnja razgradnje može također biti rezultat neuspješnog procesa sušenja uzorka sintetiziranog PVAL-a.

Uzevši u obzir prethodno navedeno, a i temeljem preklapanja pikova DTG krivulja na slici 40, može se zaključiti kako se dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAL-a u inertu odvija kroz tri „prividna“ razgradna stupnja. Vrijednosti  $T_{\text{onset}}$  i  $T_{\text{max}}$  u prividnom *drugom* (trećem) razgradnom stupnju sintetiziranog PVAL-a iznose  $277 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $321 \text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno neznatno se razlikuju u odnosu na izvorni PVAL. Isto tako, u prividnom *trećem* (četvrtom) razgradnom stupnju odgovarajuće temperature pokazuju gotovo identične vrijednosti.





Slika 40. Usporedni prikaz TG/DTG krivulja uzoraka izvornog (crveno) i sintetiziranog (plavo) PVAL-a

## 4. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Sinteza poli(vinil-alkohola) alkoholizom poli(vinil-acetata) uspješno je provedena, odnosno nakon provedene polimerizacije prema postupku rada opisanom u eksperimentalnom dijelu rada i sušenja, rezultat alkoholize je bijeli polimer u obliku tvrdih grumenčića.
- Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom, odnosno pretraživanjem baze podataka (IR Search) i temeljem karakterističnih vibracijskih vrpca za čisti PVAL preuzetih iz dostupne literaturu može se zaključiti da je alkoholiza poli(vinil-acetata) s ciljem dobivanja PVAL-a uspješno provedena.
- Usporedbom normaliziranih DSC krivulja izvornog i sintetiziranog PVAL-a, odnosno temeljem određenih vrijednosti staklišta, kristališta i tališta koje su u skladu s dostupnom literaturom, može se zaključiti da je sinteza PVAL-a uspješno provedena. Također, rezultati DSC analize potvrđuju zaključke donesene temeljem FT-IR analize.
- Dinamička toplinska razgradnja sintetiziranog PVAL-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 50 °C do 550 °C kroz četiri razgradna stupnja što se očituje pojavom četiri pika na odgovarajućoj DTG krivulji. Pojava dodatnog stupnja razgradnje u odnosu na izvorni PVAL koji se razgrađuje kroz tri stupnja pripisuje se neuspješnom procesu sušenja uzorka sintetiziranog PVAL-a.

## 5. LITERATURA

1. S.V. Lee, N. H. (2013.). Characterisation of poly (vinyl alcohol) coating mixed with anthocyanin dye extracted from roselle flower with different nitrate salt.
2. Guarang Patel, M. B. (2014.). Preparation of PAM/PVA blending films by solution cast technique and its characterization: a spectroscopic study.
3. Erceg, M. Polimerizacijski procesi-priručnik za laboratorijske vježbe. Split: Kemijsko tehnološki fakultet.
4. Janković, Z. (1997.). *Polimerizacije i polimeri*. Zagreb.
5. M.Erceg (2018./2019.) Prosesi polimerizacije. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet.
6. URL: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/synthetic-polymer> (19.06.2020.)
- 7.URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j09/index.html>. (19.06.2020.)
8. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview\\_Copolymers.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Overview_Copolymers.svg) (19.06.2020.)
9. URL: <https://pocketdentistry.com/dental-polymers-2/> (25.06.2020.)
10. URL: <https://www.btglabs.com/blog/how-to-control-additive-blooming-in-polymer-films> (25.06.2020.)
11. URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/ceb5d918-7309-4a30-8981-924ff978c0c0/kemija-8/m04/j09/index.html> (30.06.2020.)
12. Jozić, S. P. *Polimerni materijali*. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet.
- 13.URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee41360h#!divAbstract> (10.08.2020.)
14. URL: <https://polyfill.com.vn/engineered-elastic-synthetic-elastic-polymer/> (10.08.2020.)
15. URL: <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf> (10.08.2020.)
16. M.Erceg (2018./2019.) Prosesi polimerizacije. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet.
17. URL: <http://linoit.com/users/Maja1/canvases/Polimeri%208c>. (10.08.2020.)
- 18.URL:<https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv%3A218/datastream/PDF/view>. ( 11.08.2020.)

19. URL: [https://www.researchgate.net/publication/322559075\\_Emulsion\\_Polymerization](https://www.researchgate.net/publication/322559075_Emulsion_Polymerization)  
(11.08.2020.)
20. URL: [https://www.researchgate.net/publication/322559075\\_Emulsion\\_Polymerization](https://www.researchgate.net/publication/322559075_Emulsion_Polymerization)  
(11.08.2020.)
21. URL: <https://www.purpleturtle.co.uk/water-soluble-laundry-bags-2329.html>. (12.08.2020.)
22. URL: <https://discountchemist.com.au/product/pva-tears-15ml-lubricating-eye-drops/>  
(12.08.2020.)
23. URL: <https://www.bakerross.co.uk/washable-pva-glue-with-integral-brush>  
(20.08.2020.)
24. URL: <https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/polyvinyl-acetate-polymer-chemical-structure-vector-10742266> (20.08.2020.)
25. Stanley R. Sandler, W. K.-A. (1998.). *Polymer Synthesis and Characterization- a laboratory manual*. San Diego: Elsevier.
26. URL: Erceg, M. (2015). *Struktura i svojstva polimera-priručnik za laboratorijske vježbe*. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet. (21.08.2020.)
27. Kovačić T. *Struktura i svojstva polimera*, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
28. URL: Jakić, M. (2014.). *Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinil-klorid)/poli(etilen-oksid)*, *Doktorski rad*. Sveučilište u Splitu. (01.09.2020.)
29. H. E.-2. (2013.). *Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height*.
30. H. E.-3. (2011.). *Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*.
31. H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C*, 28 (2008) 539-548.
32. S.V. Lee, N.A. Halim, A.K. Arof and Z.H.Z. Abidin. Characterisation of poly(vinyl alcohol) coating mixed with anthocyanin dye extracted from roselle flower with different nitrate salt. *Pigment & Resin Technology* 42/2 (2013) 146–151.
33. H. Awada, C. Daneault. Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) in Water. *Appl. Sci.* 2015, 5, 840-850.

34. J. Zanela, A.P. Bilck, M. Casagrande, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita. Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. *Polímeros*, 28(3),(2018) 256-265.
35. G. Patel, M.B. Sureshkumar. Preparation of PAM/PVA blending films by solution-cast technique and its characterization: a spectroscopic study. *Iran Polym J* (2014) 23:153–162.
36. I.M. Jipa, A. Stoica, M. Stroescu, L.-M. Dobre, T. Dobre, S. Jinga, C. Tardei. Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)–bacterial cellulose films. *Chemical Papers* 66 (2) 138–143 (2012).
37. Z. Wang, Y. Ding, J. Wang. Novel Polyvinyl Alcohol (PVA)/Cellulose Nanocrystal (CNC) Supramolecular Composite Hydrogels: Preparation and Application as Soil Conditioners. *Nanomaterials* 2019, 9, 1397-1414.
38. R. Nagarkar, J. Patel. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences* 3 (4) (2019): 34-44.
39. S.J. Kim, S.J. Park, I.Y. Kim, Y.H. Lee, S.I. Kim. Thermal Characteristics of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinylpyrrolidone) IPNs. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 1844–1847 (2002).
40. F. Reguieg, L. Ricci, N. Bouyacoub, M. Belbachir, M. Bertoldo. Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT. *Polymer Bulletin* (2020) 77:929–948.
41. B.J. Holland i J.N. Hay. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer* 42 (2001) 6775-6783.
42. B.M. Barakeri B. Lobo. Multistage thermal decomposition in films of cadmium chloride-doped PVA–PVP polymeric blend. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2018) 134:865–878.
43. P.S. Thomas, J.-P. Guerbois, G.F. Russell, B.J. Briscoe. FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 64 (2001) 501-508.
44. H. Yang , S. Xu , L. Jiang, Y. Dan. Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content. *Journal of Macromolecular Science, Part B Physics*, 51:464–480, 2012.
45. R. Endo , S. Amiya, M. Hikosaka. Conditions for Melt Crystallization Without Thermal Degradation and Equilibrium Melting Temperature of Atactic Poly(Vinyl Alcohol). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 42:3-4, 793-820.

46. O.W. Guirguis, M.T.H. Moselhey. Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science* 4 (2012) 57-67.
47. H. AlFannakh, S.S. Arafat, S.S. Ibrahim. Synthesis, electrical properties, and kinetic thermal analysis of polyaniline/polyvinyl alcohol -magnetite nanocomposites film. *Sci Eng Compos Mater* 2019; 26:347–359.