

Polimerizacija, toplinska stabilnost i mehanizam razgradnje kopolimera (met)akril-dicikloheksiluree i (met)akril-diizopropiluree sa stirenom i α -metilstirenom

KUI – 11/2006
Prispjelo 24. svibnja 2005.
Prihvaćeno 5. rujna 2005.

A. Erceg Kuzmić*, V. Srića, G. Bogdanić, R. Vuković i D. Fleš

INA – Industrija nafte d. d.,
Sektor istraživanja i razvoja,
10002 Zagreb, p. p. 555, Lovinčićeva bb

U radu je opisan utjecaj dicikloheksiluree (DCU) i diizopropiluree (DiPrU), u bočnom lancu monomera na osnovi (met)akrilata, na kopolimerizaciju sa stirenom (St) i α -metilstirenom (α -MeSt), toplinsku stabilnost i mehanizam razgradnje priređenih kopolimera. Polimerizacija je provedena s dibenzoil-peroksidom (Bz_2O_2) u butanonu ili dioksanu pri 70 °C, do niske konverzije. Rezultati pokazuju izrazite razlike u početnoj brzini polimerizacije i svojstvima polimera akrilatnih i metakrilatnih monomera u ovisnosti o supstituentu u bočnom lancu. Dok *N*-akril-*N,N'*-dicikloheksilurea (A-DCU) lako homopolimerizira i kopolimerizira sa St-om i α -MeSt-om, *N*-metakril-*N,N'*-dicikloheksilurea (MA-DCU) ne homopolimerizira niti kopolimerizira s α -MeSt-om, ali kopolimerizira sa St-om iako sporije nego odgovarajući akrilni monomer. Rezultati istraživanja pokazuju da uvođenje diizopropiluree umjesto dicikloheksiluree u metakrilatnom monomeru također utječe na početnu brzinu polimerizacije. Naime, *N*-(met)akril-*N,N'*-diizopropilurea (MA-DiPrU) ne homopolimerizira niti kopolimerizira s α -MeSt-om. Polimerizacija sa St-om je sporija u usporedbi s odgovarajućim monomerom koji sadrži DCU. Kopolimerizacija je statistička reakcija u kojoj je, neovisno o sastavu smjese komonomera, uvijek veći udjel St-a u kopolimeru. Toplinsko ponašanje svih polimera u osnovi je slično. Zagrijavanjem pri temperaturama od 100 °C – 450 °C razgrađuju se dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju pri temperaturama od 180 °C – 250 °C dolazi do izdvajanja cikloheksilzocijanata ($C_6H_{11}NCO$), odnosno izopropilzocijanata (C_3H_7NCO). Čvrsti ostaci identificirani su kao kopolimeri *N*-(met)akril-cikloheksilamida (A-CHA, MA-CHA), odnosno *N*-(met)akril-izopropilamida (MA-iPrA) sa St-om ili α -MeSt-om. Stabilni su do 280 °C, a zatim se u jednom stupnju razgrađuju pri temperaturama od 280 °C – 450 °C.

Ključne riječi: Polimerizacija; akril-dicikloheksilurea; metakril-dicikloheksilurea; metakril-diizopropilurea; toplinska svojstva

Uvod

U nizu radova objavljenih u nekoliko posljednjih desetljeća prikazani su rezultati sinteze i karakterizacije češljastih kopolimera s mezogenim skupinama u bočnom lancu. Razlog interesa za istraživanjem tih polimera je činjenica da mnogi pokazuju sklonost smektičkoj sredenosti u amorfnoj polimernoj matrici kao i specifična svojstva. Od posebnog su interesa polimeri na osnovi *N*-supstituiranih maleimida koji se mogu jednostavno sintetizirati uporabom lako dostupnih kemikalija, pri čemu se dobivaju stabilni spojevi koji lako homopolimeriziraju i kopolimeriziraju.¹ U radovima Oishia¹ i Barrales-Riende² dat je pregled literature o sintezi i

svojstvima kapljevih kristalnih polimera na osnovi *N*-supstituiranih maleimida.^{3–6} U radovima Fleša i suradnika^{7–12} opisana je kopolimerizacija α -metilstirena s maleimidima,^{7,8} *N*-fenilmaleimidom,^{9,10} *N*-metilmaleimidom^{10,11} i nizom *N*-alkilmaleimida (RMI: R = Et, *n*-Pr, *iso*-Pr, *n*-Bu, *tert*-Bu, *n*-heksil),¹² 4-*N'*-(benzo-15-kruna-5)maleimidom¹³ te 6-maleimidokolesteril-heksanoatom i 4-maleimidokolesteril-benzoatom.¹⁴ U nekoliko radova istih autora opisana je polimerizacija i kopolimerizacija *N*-(*p*-fenoksifenil)metakrilamida¹⁶ i *N*-(*p*-fenoksifenil)akrilamida¹⁷ sa stirenom i α -metilstirenom.

U polimerizaciji *N*-supstituiranih maleimida prevladava *trans*-adicija uz nastajanje češljastih polimera. Za te je polimere karakteristična blizina krutih sukciniminskih skupina uzduž polimernog lanca. To u mnogim primjenama dovodi do nastajanja pravilnih domena u amorfnom polimeru.^{1,3,4,18} *N*-supstituirani maleimidi lako polimeriziraju s različitim elektron-akceptorskim monomerima. Interesantni su rezul-

* Dopisivanje/Correspondence
dr. sc. Ana Erceg Kuzmić

INA – Industrija nafte d. d., Sektor istraživanja, Lovinčićeva b. b., p. p. 555, HR 1002 Zagreb, Hrvatska, Croatia, Tel. +385-1-238 1573, Fax: +385-1-245 2794, e-mail: ana.erceg-kuzmic@ina.hr

tati ispitivanja brzine polimerizacije maleimida. Naime, ispitujući brzinu polimerizacije butilmaleimida, Otsu i suradnici¹⁹ pokazali su da je veća kod *N*-tert-butilmaleimida u odnosu na druge *N*-butilmaleimide iako mu je obujam skupine veći. Međutim, kod polimerizacije *N*-amilmaleimida i tercijarnog oktilmaleimida, prema istim autorima brzina polimerizacije smanjuje se povećanjem obujma *N*-supstituenta.²⁰ U kontekstu tih rezultata važno je spomenuti da se kod kopolimerizacije *N*-alkilmaleimida, (RMI: R = Me, Et, *n*-Pr, *iso*-Pr, *tert*-Bu, *n*-heksil), s α -MeSt-om brzina kopolimerizacije smanjuje povećanjem obujma alkilnih skupina.¹²

Ispitivanje kopolimerizacije α -MeSt-a i *N*-maleimida¹¹ te *N*-(benzo-15-kruna-5)maleimida¹³ pokazalo je da se kopolimerizacija odvija uz sudjelovanje CT-kompleksa uz nastajanje alternirajućih kopolimera.

U nastavku istraživanja sinteze i polimerizacije monomera sa supstituentom u bočnom lancu sintetizirani su monomeri (met)akril-dicikloheksilurea (A-DCU, MA-DCU)²¹ i (met)akril-diizopropilurea (MA-DiPrU).²² U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja polimerizacije monomera MA-DCU,²³ A-DCU²³ i MA-DiPrU²⁴ sa stirenom i α -metilstirenom. Polimerizacija je provedena mehanizmom slobodnih radikala u otapalu do niske konverzije. Ovim je istraživanjima potvrđen utjecaj supstituenta na vinilu (skupina $-\text{CH}_3$), odnosno u bočnom lancu monomera (DCU i DiPrU) na kinetiku polimerizacije i svojstva polimera.

Homopolimerizacija A-DCU i kopolimerizacija s α -MeSt

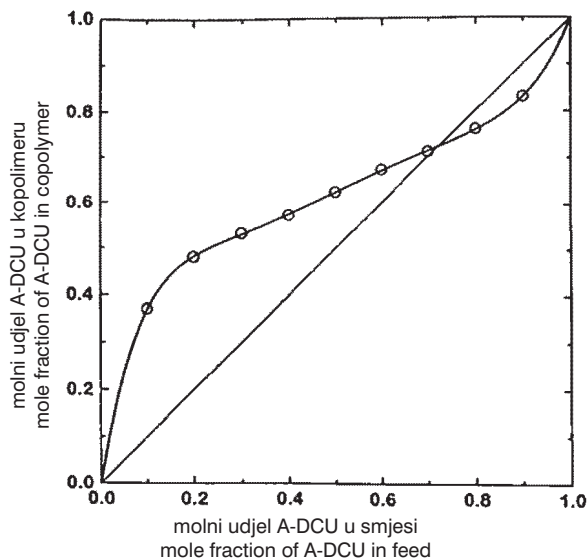
Polimerizacija monomera A-DCU i kopolimerizacija s α -MeSt-om provedena je u butanonu s Bz_2O_2 u struji dušika pri 70 °C. Po završetku polimerizacije otopina polimera razrijeđena je kloroformom i taložena u metanolu. Polimer je odvojen filtriranjem, a nakon sušenja u vakuumu upotrijebljen je u daljnjim analizama. Utvrđeno je da A-DCU homopolimerizira i kopolimerizira s α -MeSt-om.²¹ Polimerizacijom različitih omjera monomera A-DCU i α -MeSt-a nastaju statistički kopolimeri s azeotropnom točkom pri omjeru 0,75 molnih udjela A-DCU i 0,25 molnih udjela α -MeSt, što je prikazano na slici 1. Sastav kopolimera određen je elementarnom analizom (Leco CHNS-932 automatski analizator) i spektroskopijom ¹H-NMR (Varian EM 300). Ovisnost početne brzine kopolimerizacije o molnom udjelu A-DCU u polimerizacijskoj smjesi prikazana je na slici 2. Vidljivo je da se brzina uspinje gotovo linearno s povećanjem udjela A-DCU u smjesi komonomera. Iznosi reaktivnosti monomera određeni su Kelen-Tüdösevom metodom: $r_{1,\text{A-DCU}} = 0,72$ i $r_{2,\text{St}} = 0,07$.²⁵

Molarna masa polimera (GPC, Varian 850, set PL-gel kolona, THF, sobna temperatura) povećava se povećanjem udjela A-DCU u kopolimeru ($M_w = 9 - 30 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_n = 6 - 15 \text{ kg mol}^{-1}$).

Toplinska stabilnost i mehanizam razgradnje kopolimera A-DCU s α -MeSt-om

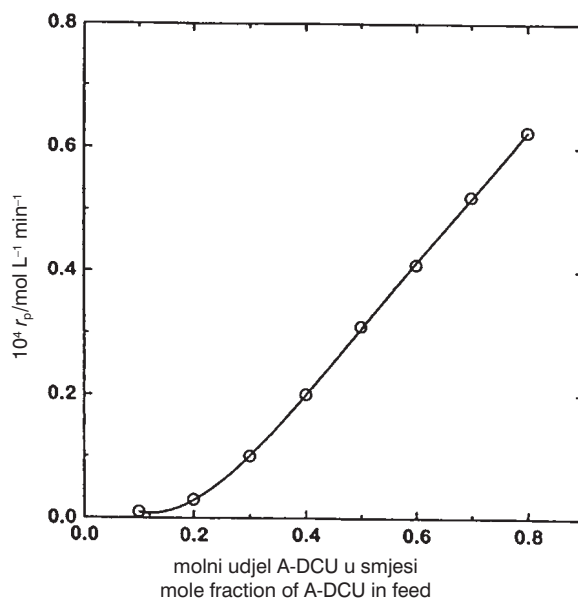
Kopolimeri A-DCU s α -MeSt-om toplinski su stabilni materijali koji iz otopine formiraju film. Pri uvjetima termogravi-

metrijske analize (TGS-2, instrument Perkin Elmer), u struji dušika, razgrađuju se dvostupnjevitim mehanizmom pri temperaturama od 180 °C do 450 °C. Na slici 3 prikazani su termogrami dvaju kopolimera različitog sastava; 0,62 i 0,48 molnih udjela A-DCU u kopolimeru. Na istoj slici prikazan je i termogram poli(A-DCU).



Slika 1 – Molni udjel A-DCU u smjesi monomera i kopolimeru s α -MeSt-om

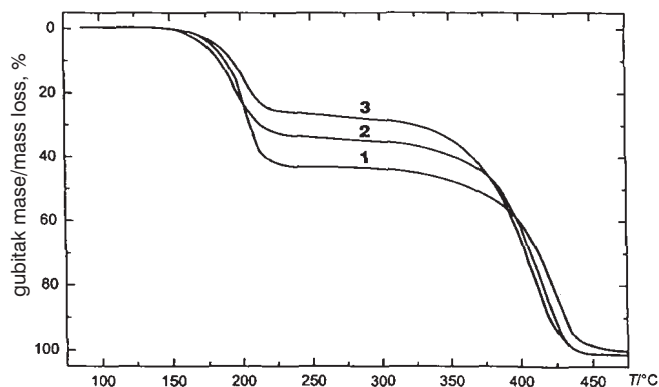
Fig. 1 – Ratio of mole fraction of A-DCU in feed and in copolymer with α -MeSt



Slika 2 – Ovisnost početne brzine kopolimerizacije o molnom udjelu A-DCU u smjesi za reakciju kopolimerizacije A-DCU s α -MeSt-om u butanonu pri 70 °C; $w(\text{Bz}_2\text{O}_2) = 1\%$

Fig. 2 – Initial rate of copolymerization against mole fraction of A-DCU in copolymerization with α -MeSt in butanone at 70 °C; $w(\text{Bz}_2\text{O}_2) = 1\%$

Detaljna analiza razgradnih produkata (provedena analizom CHN, spektrometrijom ¹H-NMR i IR) pokazala je da se u prvom stupnju pri temperaturi od 180 °C – 250 °C izdva-



Slika 3 – Termogrami razgradnje poli(A-DCU) (1) i kopolimera A-DCU s α -MeSt-om sljedećeg sastava: A-DCU: α -MeSt = 0,62 : 0,38 (2); A-DCU: α -MeSt = 0,48 : 0,52 (3); u N_2 ; brzina temperaturne promjene $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

Fig. 3 – Thermograms of decomposition of poly(A-DCU) (1) and poly(A-DCU-co- α -MeSt) with mole ratios in copolymers: A-DCU: α -MeSt = 0.62 : 0.38 (2); A-DCU: α -MeSt = 0.48 : 0.52 (3); in N_2 ; rate of temperature change $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

ja $C_6H_{11}NCO$. Čvrsti, toplinski stabilan ostatak identificiran je kao kopolimer *N*-akril-cikloheksilamida s α -MeSt-om, poli (A-CHA-ko- α -MeSt).

Staklišta polimera (T_g) određena su metodom DSC, DSC-2 Perkin Elmer. Vrijednosti staklišta povećavaju se povećanjem udjela A-DCU u kopolimeru. Staklišta kopolimera A-CHA s α -MeSt-om rastu povećanjem udjela A-CHA u kopolimeru. Sva su staklišta unutar temperaturno stabilnog područja polimera.

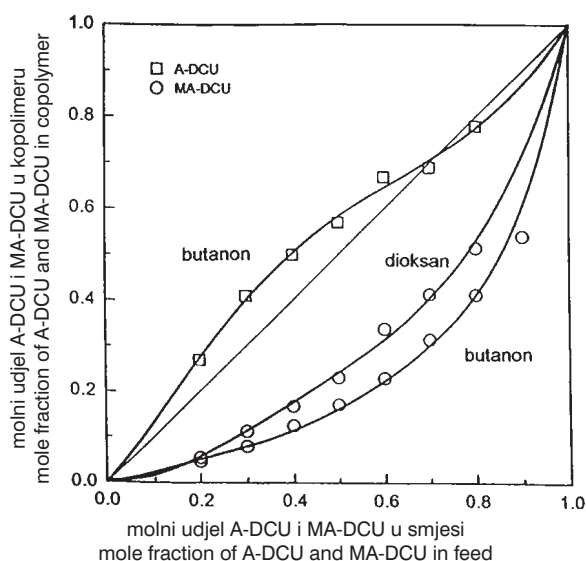
Kopolimerizacija MA-DCU s α -MeSt-om

Dokazano je da MA-DCU ne homopolimerizira niti uz veći maseni udjel inicijatora ($w(Bz_2O_2) = 2\%$ na ukupnu količinu monomera) od udjela u eksperimentima s A-DCU monomerom ($w(Bz_2O_2) = 1\%$ na ukupnu količinu monomera), niti uz produljeno vrijeme polimerizacije (162 h) pri temperaturi od $70\text{ }^\circ\text{C}$.²¹ Također je poznato da α -MeSt ne homopolimerizira pri navedenim uvjetima. Zbog toga je ispitano da li ta dva monomera ipak kopolimeriziraju. Stoga je proveden eksperiment sa smjesom komonomera molnog omjera 0,5 : 0,5 uz 2% Bz_2O_2 u butanonu pri $70\text{ }^\circ\text{C}$, u vremenu 162 h (ukupna koncentracija monomera 2 mol L^{-1}). U tom vremenu nije primijećena promjena na uzorku niti je dokapavanjem smjese u metanol nastao talog. Zaključeno je da MA-DCU ne kopolimerizira s α -MeSt-om.²¹ To ukazuje na utjecaj metilne skupine na početnu brzinu polimerizacije.

Kopolimerizacija A-DCU i MA-DCU sa St

Prethodno opisani rezultati istraživanja pokazuju da A-DCU homopolimerizira i kopolimerizira s α -MeSt uz Bz_2O_2 inicijator. Istodobno se pokazalo da MA-DCU ne homopolime-

rizira niti kopolimerizira s α -MeSt-om pri opisanim uvjetima polimerizacije.²¹ U nastavku istraživanja provedena je polimerizacija A-DCU i MA-DCU sa St-om.²³ Pokazalo se da oba monomera kopolimeriziraju sa St-om iako različitim brzinama. Iz kopolimerizacijskog dijagrama na slici 4 vidljivo je da kopolimeri A-DCU sa St-om različitog sastava pokazuju statističku raspodjelu s azeotropnom točkom pri molnom omjeru 0,73 A-DCU prema 0,27 St. Do azeotropne točke molni udjel A-DCU u kopolimeru uvijek je veći od udjela St-a. Sasvim je različit rezultat dobiven za kopolimere MA-DCU sa St-om. Na slici 4 vidi se da je udjel MA-DCU u kopolimeru uvijek manji od udjela St-a, bilo da se polimerizacija provodi u butanonu ili dioksanu.



Slika 4 – Ovisnost sastava kopolimera o udjelu A-DCU (\square) i MA-DCU (\circ) u smjesi komonomera

Fig. 4 – Ratio of mole fraction of A-DCU (\square) and MA-DCU (\circ) in the feed and in copolymers with St

Primjenom Kelen-Tüdöseve jednadžbe²⁵ i dijagrama kopolimerizacije na slici 4 izračunati su omjeri reaktivnosti za oba sustava: $r_{1,A-DCU} = 0,80$; $r_{2,St} = 0,50$; $r_{1,MA-DCU} = 0,18$; $r_{2,St} = 4,84$.

Omjeri reaktivnosti pokazuju da za kopolimere na osnovi A-DCU prevladava kros-propagacija u odnosu na homopolimerizaciju, dok kod kopolimera na osnovi MA-DCU prevladava homopolimerizacija u odnosu na kros-propagaciju. Zbog veće reaktivnosti St-a udjel mu je u kopolimeru veći, neovisno o sastavu smjese komonomera.

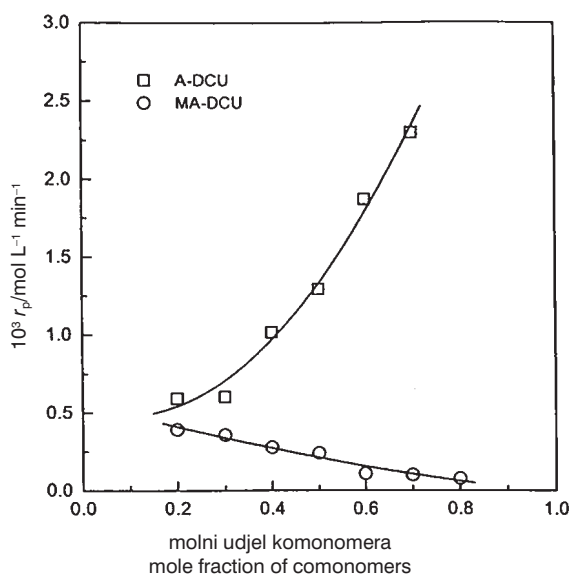
Usporedba početnih brzina kopolimerizacije A-DCU sa St-om i MA-DCU sa St-om prikazana je na slici 5. Vidljivo je da je brzina kopolimerizacije A-DCU sa St-om veća nego brzina kopolimerizacije MA-DCU sa St-om. Nadalje, s povećanjem količine MA-DCU u smjesi komonomera, brzina kopolimerizacije opada, dok se za polimerizaciju A-DCU sa St-om povećava povećanjem količine A-DCU u smjesi komonomera.

Svi sintetizirani kopolimeri imaju visoke molarne mase. Molarne masa kopolimera A-DCU sa St-om ($M_w = 49 - 94\text{ kg mol}^{-1}$; $M_n = 27 - 45\text{ kg mol}^{-1}$), povećava se povećanjem udjela A-DCU u kopolimeru, dok molarne masa kopolime-

ra MA-DCU sa St-om ($M_w = 29 - 9 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_n = 17 - 7 \text{ kg mol}^{-1}$), opada s povećanjem udjela MA-DCU u kopolimeru.

Toplinska stabilnost i mehanizam razgradnje kopolimera (MA)A-DCU sa St-om

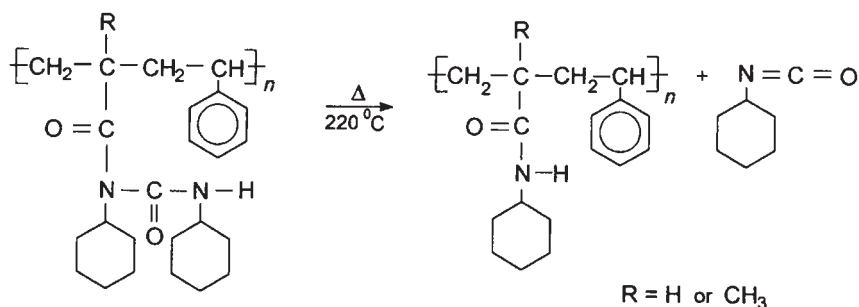
Mehanizam toplinske razgradnje kopolimera A-DCU i MA-DCU sa St-om u osnovi je isti, oba se kopolimera razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju kopolimeri su stabilni do $180 \text{ }^\circ\text{C}$, kada dolazi do izdvajanja hlapljivog produkta, koji je identificiran kao cikloheksilizocijanat ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCO}$). Ostatak je stabilan do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ i razgrađuje se u jednom stupnju do $450 \text{ }^\circ\text{C}$, bez ostatka (slike 6 i 7). Identificiran je (CHN , $^1\text{H-NMR}$) kao kopolimer poli(A-CHA-ko-St), odnosno poli(MA-CHA-ko-St).



Slika 5 – Početne brzine kopolimerizacije A-DCU (\square) i MA-DCU (\circ) sa St-om u ovisnosti o molnom udjelu monomera u smjesi za polimerizaciju

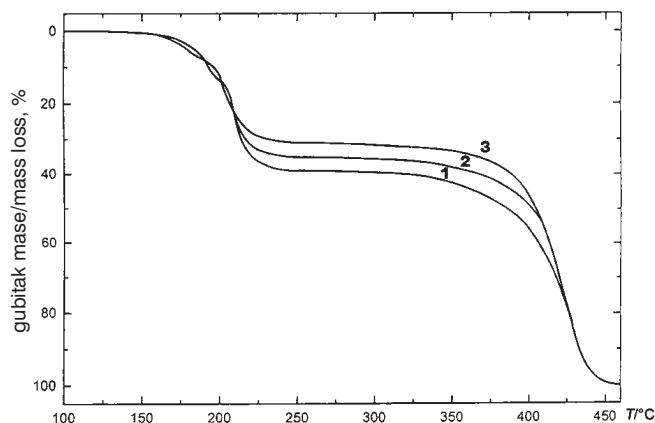
Fig. 5 – Initial rates of copolymerization of A-DCU (\square) and MA-DCU (\circ) with St versus mole fraction of monomers in feed

Iz dobivenih termograma može se pretpostaviti sljedeći mehanizam toplinske razgradnje (shema 1):



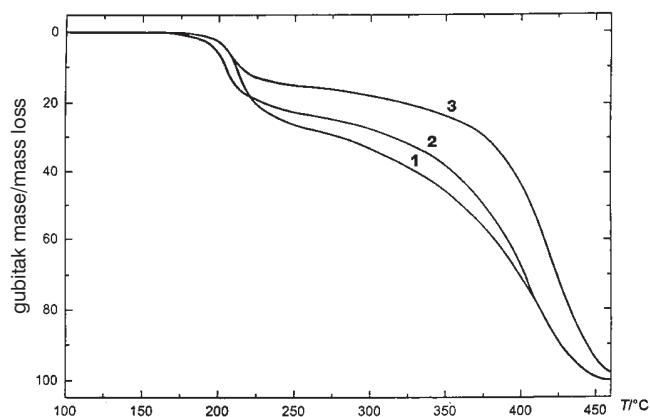
Shema 1 – Toplinska razgradnja poli((MA)A-DCU-ko-St)

Scheme 1 – Thermal degradation mechanism of poly((MA)A-DCU-co-St)



Slika 6 – Termogrami razgradnje poli(A-DCU-ko-St) molnog omjera monomera u kopolimeru A-DCU : St = 1) 0,78 : 0,22; 2) 0,67 : 0,33; 3) 0,50 : 0,50

Fig. 6 – Thermograms of decomposition of poly(A-DCU-co-St) with mole monomers ratio in copolymer A-DCU : St = 1) 0.78 : 0.22; 2) 0.67 : 0.33; 3) 0.50 : 0.50



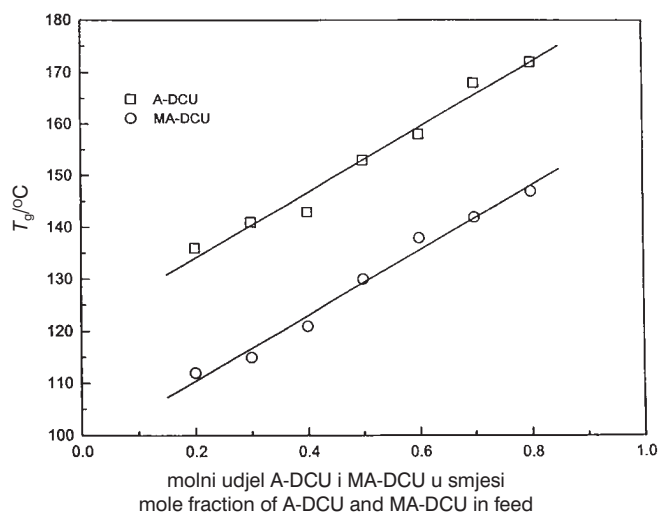
Slika 7 – Termogrami razgradnje poli(MA-DCU-ko-St) molarog omjera monomera u kopolimeru MA-DCU : St = 1) 0,51 : 0,49; 2) 0,41 : 0,59; 3) 0,28 : 0,72

Fig. 7 – Thermograms of decomposition of poly(MA-DCU-co-St) with mole monomers ratio in copolymer MA-DCU:St = 1) 0.51 : 0.49; 2) 0.41 : 0.59; 3) 0.28 : 0.72

Staklišta (T_g), poli(A-DCU-ko-St) i poli(MA-DCU-ko-St), sintetiziranih uz različite omjere komonomera u smjesi za polimerizaciju, prikazana su na slici 8. Usporedbom T_g vrijednosti na slici 8 s temperaturama razgradnje na slikama 6 i 7, vidljivo je da su staklišta svih kopolimera unutar stabilnog područja kopolimera te da se T_g vrijednosti poli(A-DCU-ko-St) i poli(MA-DCU-ko-St) povećavaju povećanjem udjela A-DCU, odnosno MA-DCU u smjesi komonomera.

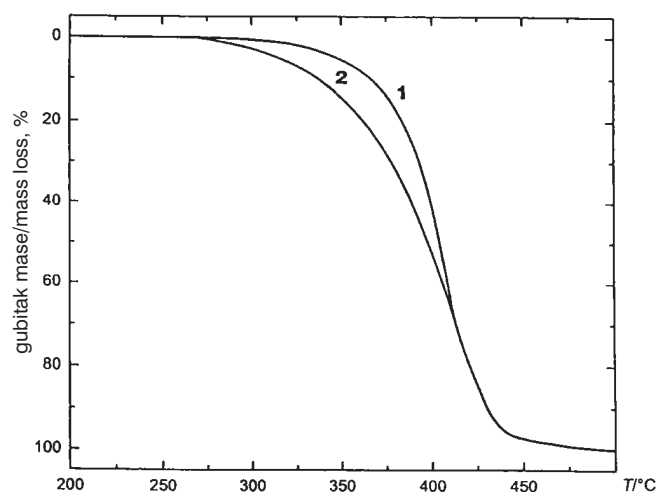
Termogrami toplinski stabilnih ostataka prikazani na slici 9, dobiveni su za kopolimer 3 na slici 6 ($T_g = 143 \text{ }^\circ\text{C}$) i kopolimer 1 na slici 7 ($T_g = 147 \text{ }^\circ\text{C}$). Toplinski stabilni ostaci tih kopolimera imaju T_g [poli(A-CHA-ko-St)] = $160 \text{ }^\circ\text{C}$, odnosno T_g [poli(MA-CHA-ko-St)] = $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobivene vrijednosti pokazuje da je toplinska sta-

bilnost kopolimera iznad staklišta poli(A-DCU-ko-St) i poli(MA-DCU-ko-St).



Slika 8 – Temperature staklišta poli(A-DCU-ko-St) i poli(MA-DCU-ko-St)

Fig. 8 – Glass transition temperature of poly(A-DCU-co-St) and poly(MA-DCU-co-St)



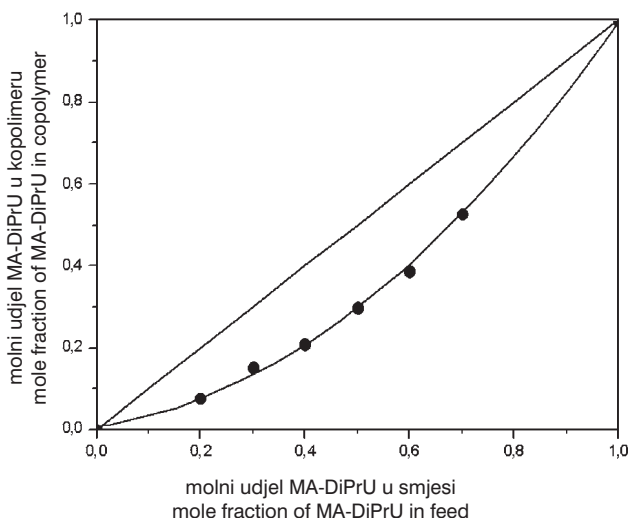
Slika 9 – Termogrami poli(A-CHA-ko-St) (1) i poli(MA-CHA-ko-St) (2)

Fig. 9 – Thermograms of poly(A-CHA-co-St) (1) and poly(MA-CHA-co-St) (2)

Kopolimerizacija MA-DiPrU sa St

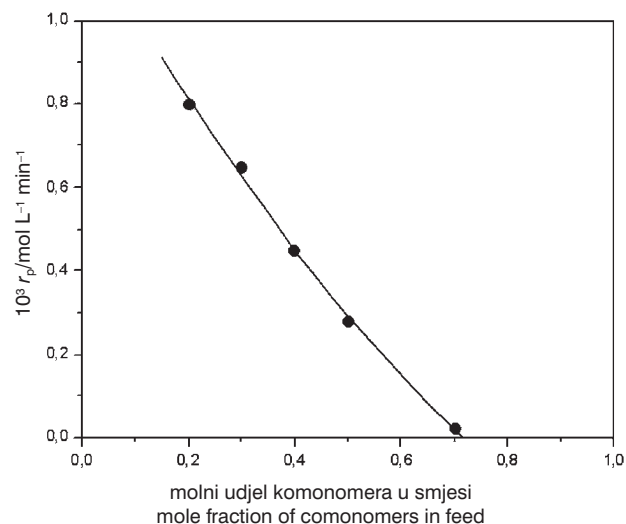
Prikazani rezultati pokazuju da zamjena vodika metilnom skupinom u vinilu bitno utječe na početnu brzinu polimerizacije i svojstva polimera. U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj supstituenta u bočnom lancu na brzinu polimerizacije i svojstva kopolimera. Provedena je kopolimerizacija MA-DiPrU sa St-om u butanonu s Bz_2O_2 pri 70 °C i uvjetima opisanima za poli [(MA)A-DCU-ko-St].²⁴ MA-DiPrU ne homopolimerizira niti kopolimerizira s α -MeSt-om, ali kopolimerizira sa St-om. Iz podataka za sastav smjese komonomera i kopolimera (slika 10), vidljivo je da je molni udjel MA-DiPrU u kopolimeru uvijek manji od udjela St-a.

Omjeri reaktivnosti komonomera prema Kelen-Tüdösevoj metodi²⁵ su: $r_{1, MA-DiPrU} = 0,39$ i $r_{2, St} = 1,03$, što ukazuje na tendenciju monomera da tvore alternirajuću strukturu. Molarne mase kopolimera približno su jednake za sve sustave ($M_w \sim 12 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_n \sim 7 \text{ kg mol}^{-1}$). Na slici 11 prikazana je ovisnost početne brzine kopolimerizacije za opisani sustav o molarnom udjelu monomera u smjesi za polimerizaciju.



Slika 10 – Omjer molnog udjela MA-DiPrU u smjesi komonomera i kopolimeru

Fig. 10 – Ratio of mole fraction of MA-DiPrU in the feed and in copolymer



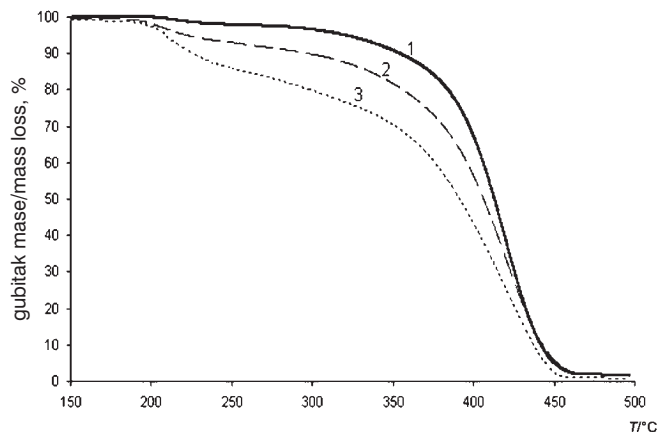
Slika 11 – Početna brzina kopolimerizacije MA-DiPrU sa St-om u ovisnosti o molnom udjelu komonomera u smjesi

Fig. 11 – Initial rate of copolymerization of MA-DiPrU with St-om versus mole fraction of monomers in feed

Toplinska svojstva i mehanizam razgradnje poli(MA-DiPrU-ko-St)

Termička analiza kopolimera provedena je u TG analizatoru (Pyris 6 TGA, Perkin Elmer) u struji dušika pri temperatu-

rama od 100 °C – 450 °C. Kopolimeri se bez obzira na sastav razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom (slika 12). Na osnovi CHN-analize i $^1\text{H-NMR}$ (FT NMR, Bruker Avance 300) dokazano je da se u temperaturnom području od 180 °C – 250 °C izdvaja izopropilzocijanat ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NCO}$). Ostatak je stabilan do 280 °C, a zatim se razgrađuje u jednom stupnju do 450 °C. Identificiran je kao kopolimer metakril-izopropilamida sa St-om, poli(MA-iPrA-ko-St).



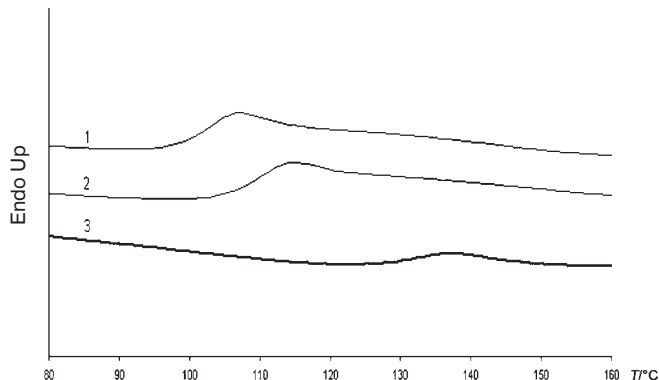
Slika 12 – Termogrami razgradnje poli(MA-DiPrU-ko-St) molnog omjera MA-DiPrU:St u kopolimeru: 1) 0,085 : 0,915; 2) 0,208 : 0,792; 3) 0,387 : 0,613

Fig. 12 – Thermograms of decomposition of poly(MA-DiPrU-co-St) with mole monomer ratios in copolymer MA-DiPrU:St: 1) 0.085 : 0.915; 2) 0.208 : 0.792; 3) 0.387 : 0.613

Staklište kopolimera (Diamond DSC, Perkin Elmer) povećava se povećanjem udjela MA-DiPrU u kopolimeru (slika 13).

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se kopolimeri razgrađuju sljedećim mehanizmom (shema 2):

Radi potvrde predloženog mehanizma razgradnje kopolimera proveden je eksperiment zagrijavanjem 16,50 mg uzorka, $x(\text{MA-DiPrU}) = 0,298$, kopolimer 1; slika 14, pri 250 °C u vremenu od 5 minuta, u TG analizatoru, u struji dušika. Dobiveno je 15,04 mg kopolimera MA-iPrA sa St-om (kopolimer 2; slika 14), što je utvrđeno na osnovi spektra NMR. Na osnovi sadržaja dušika izračunat je molni



Slika 13 – DSC termogrami poli(MA-DiPrU-ko-St) molnog omjera MA-DiPrU:St u kopolimeru: 1) 0,085 : 0,915; 2) 0,208 : 0,792; 3) 0,387 : 0,613

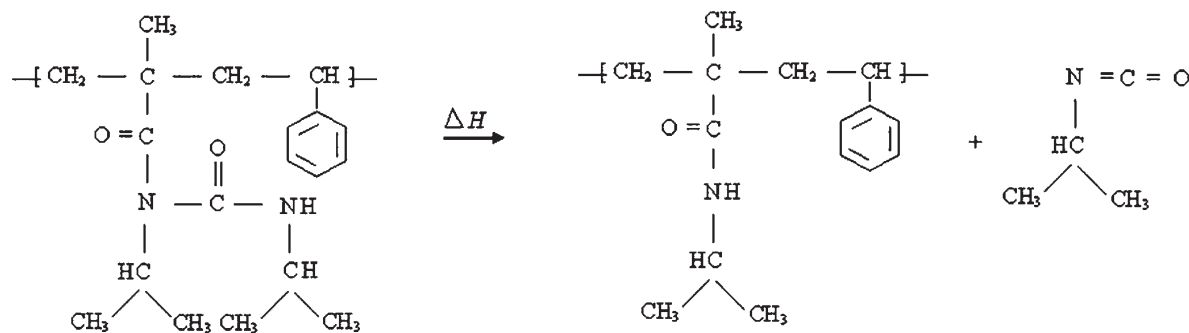
Fig. 13 – DSC tracings of poly(MA-DiPrU-co-St) with mole monomer ratios in copolymer MA-DiPrU:St: 1) 0.085 : 0.915; 2) 0.208 : 0.792; 3) 0.387 : 0.613

udio MA-iPrA; $x(\text{MA-iPrA}) = 0,258$. Hlapljiva frakcija identificirana je kao $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCO}$. Iz termograma razgradnje kopolimera 1 na slici 14 izračunato je da je udjel $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCO}$ u kopolimeru = 11,4 %, dok je teorijska količina 10,6 %, što pokazuje dobro slaganje teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti.

Zaključak

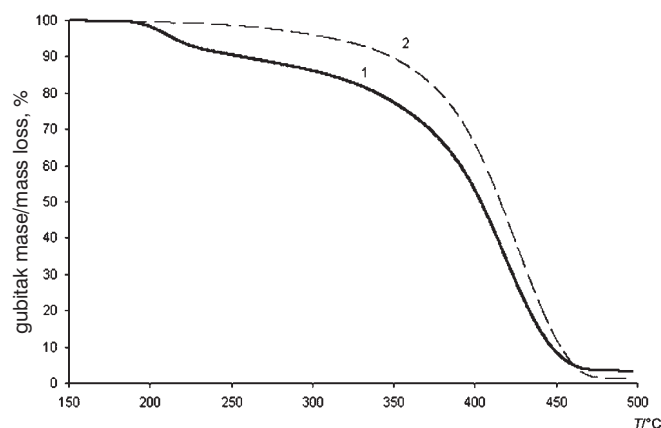
Provedena je kopolimerizacija (MA)A-DCU i MA-DiPrU sa St-om u butanonu uz Bz_2O_2 kao inicijatora pri 70 °C, do niske konverzije. Rezultati pokazuju bitan utjecaj supstitucije vodika u vinilu s metilnom skupinom i bočnog supstituenta dicikloheksiluree, odnosno diizopropiluree na proces polimerizacije i svojstva polimera. A-DCU lako homopolimerizira i kopolimerizira sa St-om i α -MeSt-om. MA-DCU i MA-DiPrU ne homopolimeriziraju niti kopolimeriziraju s α -MeSt-om. Svi monomeri kopolimeriziraju sa St-om, iako MA-DCU i MA-DiPrU znatno sporije.

Kopolimerizacijom A-DCU s α -MeSt-om dobiveni su statistički kopolimeri s azeotropnom točkom pri molnom omjeru A-DCU: α -MeSt = 0,75 : 0,25. Početna brzina kopolimerizacije gotovo se linearno povećava povećanjem udjela



Shema 2 – Toplinska razgradnja poli(MA-DiPrU-ko-St)

Scheme 2 – Thermal decomposition of poly(MA-DiPrU-co-St)



Slika 14 – Termogrami: 1) poli(MA-DiPrU-ko-St), 0,298 mol. udjela MA-DiPrU; 2) poli(MA-iPrA-ko-St), ostatak nakon izdvajanja C_3H_7NCO zagrijavanjem kopolimera 1

Fig. 14 – Thermograms of: 1) poly(MA-DiPrU-co-St), containing 0.298 mole fraction of MA-DiPrU; 2) poly(MA-iPrA-co-St), residue obtained after removal of C_3H_7NCO by heating copolymer 1

A-DCU u smjesi komonomera. Omjeri reaktivnosti monomera određeni su Kelen-Tüdösevom metodom: $r_{1,A-DCU} = 0,72$ i $r_{2,\alpha-MeSt} = 0,07$. Molarne mase kopolimera povećavaju se povećanjem udjela A-DCU u kopolimeru. Kopolimeri su toplinski stabilni. Pri uvjetima TGA u struji dušika razgrađuju se dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju pri temperaturi od 180 °C – 250 °C izdvaja se $C_6H_{11}NCO$. Čvrsti ostatak, toplinski stabilan do 280 °C, identificiran je kao poli(A-CHA-co- α -MeSt).

A-DCU i MA-DCU kopolimeriziraju sa St-om, iako različitim brzinom. Kopolimeri A-DCU sa St-om pokazuju statističku raspodjelu s azeotropnom točkom pri molnom omjeru = A-DCU:St = 0,73 : 0,27. Kod kopolimera MA-DCU sa St-om, bez obzira na sastav, udjel MA-DCU u kopolimeru uvijek je manji od udjela St-a, što je vidljivo iz omjera reaktivnosti monomera: $r_{1,MA-DCU} = 0,18$ i $r_{2,St} = 4,84$. Početna brzina kopolimerizacije za sustav poli(A-DCU-ko-St) veća je nego za poli(MA-DCU-ko-St), pri čemu povećanjem MA-DCU u smjesi komonomera brzina opada, dok je za akrilni sustav dobiveno suprotno ponašanje. Molarne mase kopolimera A-DCU sa St-om povećavaju s povišenjem udjela A-DCU u kopolimeru, dok se kod kopolimera na osnovi MA-DCU smanjuju povećanjem njegova udjela u kopolimeru. Mehanizam toplinske razgradnje ovih kopolimera odgovara mehanizmu opisanom za sustav poli(A-DCU-co- α -MeSt).

Rezultati dobiveni kopolimerizacijom MA-DiPrU sa St-om pokazuju da je kopolimerizacija sporija nego kod odgovarajućih MA-DCU kopolimera. Molni udjel MA-DiPrU u kopolimeru uvijek je manji od udjela St-om. Iz omjera reaktivnosti $r_{1,MA-DiPrU} = 0,39$ i $r_{2,St} = 1,03$ vidljivo je da monomeri pokazuju tendenciju alternirajućoj strukturi. Početna brzina kopolimerizacije smanjuje se povećanjem udjela MA-DiPrU u smjesi komonomera. Molarne mase kopolimera niže su od molarnih masa odgovarajućih kopolimera na osnovi A-DCU i MA-DCU. Gotovo su jednake za sve sastave kopolimera. I kod ovog sustava toplinsko ponašanje odgovara prethodno opisanom. Pri temperaturi od 180 °C – 250 °C izdvaja se C_3H_7NCO , dok je toplinski stabilan ostatak odgovarajući kopolimer MA-iPrA sa St-om.

Popis simbola List of symbols

M	– molarna masa, kg mol ⁻¹ – molar mass, kg mol ⁻¹
r	– reaktivnost – reactivity
r_p	– brzina kopolimerizacija, mol L ⁻¹ min ⁻¹ – rate of copolymeration, mol L ⁻¹ mol ⁻¹
T	– temperatura, °C – temperature, °C
w	– maseni udjel – mass fraction

Kratice Abbreviations

DCU	– dicikloheksilurea – dicyclohexylurea
DiPrU	– diizopropilurea – diisopropylurea
St	– stiren – styrene
α -MeSt	– α -metilstiren – α -methylstyrene
Bz ₂ O ₂	– dibenzoil-peroksid – dibenzoyl peroxide
A-DCU	– N-akril-N,N'-dicikloheksilurea – N-acryl-N,N'-dicyclohexylurea
MA-DCU	– N-metakril-N,N'-dicikloheksilurea – N-metakril-N,N'-diisopropilurea
MA-DiPrU	– N-metakril-N,N'-diizopropilurea – N-metakril-N,N'-diisopropylurea
C ₆ H ₁₁ NCO	– cikloheksilizocijanat – cyclohexylisocyanate
C ₃ H ₇ NCO	– izopropilizocijanat – isopropylisocyanate
A-CHA	– N-akril-cikloheksilamid – N-acryl-cyclohexylamide
MA-CHA	– N-metakril-cikloheksilamid – N-methacryl-cyclohexylamide
MA-iPrA	– N-metakril-izopropilamid – N-methacryl-isopropylamide
THF	– tetrahidrofuran – tetrahydrofurane
DSC	– dinamička (diferencijalna) pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
NMR	– nuklearna magnetska rezonancija – nuclear magnetic resonance

- IR – infracrvena spektroskopija
– infrared spectroscopy
- GPC – kromatografija isključenjem po veličini
– size exclusion chromatography
- T_g – staklište
– glass transition

Literatura

References

1. T. Oishi, K. Kagawa, M. Fujimoto, *Macromolecules* **26** (1993) 24.
2. F. Romero Colomer, J. M. Meseguer Duenas, J. L. Gomez Ribelles, J. M. Barales-Rienda, J. M. Bautista de Ojeda, *Macromolecules* **26** (1993) 155.
3. R. C. P. Cubbon, *Polymer* **6** (1965) 419.
4. R. C. P. Cubbon, *J. Polym. Sci.* **16** (1967) 419.
5. N. A. Plate, V. P. Shibaev, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **8** (1974) 117.
6. Y. Okamoto, T. Nakano, H. Kabayashi, K. Hatada, *Polym. Bull.* **25** (1991) 5.
7. F. Ranogajec, D. D. Fleš, R. Vuković, D. Fleš, *Polym. Bull.* **24** (1990) 597.
8. D. D. Fleš, R. Vuković, V. Kurešević, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A28** (10) (1990) 977.
9. D. D. Fleš, R. Vuković, F. Ranogajec, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **27** (1989) 3227.
10. D. Fleš, R. Vuković, F. Ranogajec, D. D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A27** (13-14) (1990) 1621.
11. D. D. Fleš, R. Vuković, F. Ranogajec, M. Žuanić, D. Fleš, *Polymeri* **10** (6) (1989) 143.
12. F. Ranogajec, D. D. Fleš, D. Hace, R. Vuković, *Polym. Bull.* **28** (1992) 319.
13. D. D. Fleš, D. Hace, F. Ranogajec, R. Vuković, *Polym. Bull.* **29** (1992) 153.
14. D. Fleš, R. Vuković, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A32**(8-9) (1995) 1461.
15. R. Vuković, D. Fleš, A. Erceg, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A34** (9) (1997) 1619.
16. A. Erceg, R. Vuković, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A35** (11) (1998) 1809.
17. A. Erceg Kuzmić, R. Vuković, G. Bogdanić, Š. Podolski, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A38** (11) (2001) 1075.
18. J. M. Barales-Rienda, M. Chanher Chaves, *Rev. Plast. Mod.* **29** (1978) 335.
19. T. Otsu, A. Matsumoto, T. Kobota, S. Mori, *Polym. Bull.* **23** (1990) 143.
20. T. Otsu, A. Matsumoto, T. Tatsumi, *Polym. Bull.* **24** (1990) 467.
21. A. Erceg, R. Vuković, G. Bogdanić, V. Piližota, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A37** (11) (2000) 1363.
22. A. Erceg Kuzmić, R. Vuković, G. Bogdanić, B. Špehar, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A41** (10) (2004) 1087.
23. A. Erceg, R. Vuković, G. Bogdanić, V. Srića, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A38** (8) (2001) 839.
24. A. Erceg Kuzmić, T. Tomić, G. Bogdanić, R. Vuković, D. Fleš, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A42** (5) (2005) 535.
25. T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A9** (1) (1975) 1.

SUMMARY

Polymerization, Thermal Stability and Degradation Mechanism of (Meth)acryl-dicyclohexylurea and (Meth)acryl-diisopropylurea Copolymers with Styrene and α -MethylstyreneA. Erceg Kuzmić, V. Srića, G. Bogdanić, R. Vuković, and D. Fleš

This paper describes the polymerization of *N*-acryl-*N,N'*-dicyclohexylurea (A-DCU), *N*-methacryl-*N,N'*-dicyclohexylurea (MA-DCU) and *N*-methacryl-*N,N'*-diisopropylurea (MA-DiPrU) monomers with styrene (St) and α -methylstyrene (α -MeSt), thermal stability and degradation mechanism of prepared copolymers. Free-radical initiated polymerization was performed to low conversion by using dibenzoyl peroxyde (Bz_2O_2) in butanone at 70 °C under nitrogen stream. It was found that the pendant group in (meth)acrylic monomers have high influence to the polymerization as well as to the copolymer properties. A-DCU readily homopolymerized and copolymerized with St and $r_{1,A-DCU} = 0.72$ and $r_{2,\alpha-MeSt} = 0.07$, while MA-DCU does not homopolymerized or copolymerized with α -MeSt under the same conditions, but copolymerized with St to randomly composed copolymers after a long heating of comonomers. Copolymers A-DCU with α -MeSt prepared under different monomer-to monomer-ratios in the feed have random composition with an azeotropic point at ratio of 0.75 (A-DCU) to 0.25 (St). The initial rate of copolymerization indicates that the rate increases almost linearly with the increase of ratio of A-DCU in the comonomer feed. Reactivity ratios determined by the Kelen-Tüdös method are: $r_{1,A-DCU} = 0.72$ and $r_{2,\alpha-MeSt} = 0.07$. Molar mass of copolymers increased from 8.5 to 30 ($kg\ mol^{-1}$) when mole ratio of A-DCU to α -MeSt in the feed increased from 0.1 to 0.9. Poly(A-DCU) and copolymers with α -MeSt decomposed by two-step mechanism. Under TGA (nitrogen, 10 °C min^{-1}) conditions in the first step between 180 °C and 250 °C a quantitative yield of cyclohexylisocyanate ($C_6H_{11}NCO$) separated by a decomposition of dicyclohexylurea (DCU). The thermally stable residue represented poly(acryl-cyclohexylamide), poly(A-CHA), and copolymer with α -MeSt, poly(A-CHA-co- α -MeSt). Glass transition temperature (T_g) of poly(A-DCU) was at 184 °C and T_g of residue, poly(A-CHA), was at 161 °C. T_g 's of the copolymers are higher for the copolymer with higher A-DCU content. T_g 's of residue are increased also when the content of A-CHA in copolymer increased.

Copolymers of A-DCU with St have a random composition with an azeotropic point at a ratio of 0.73 (A-DCU) to 0.27 (St). The rate of copolymerization of A-DCU with St increases by the increase of A-DCU in the feed. The reactivity ratio are: $r_{1,A-DCU} = 0.80$ and $r_{2,St} = 0.50$. Molar mass of copolymer, prepared at equimolar ratio of monomers in the feed, is $M_w = 78.6\ kg/mol^{-1}$. These copolymers decompose in TGA conditions by two-step mechanism, which correspond to the mechanism explained for the copolymers of A-DCU with α -MeSt.

MA-DCU copolymerized with St to randomly composed copolymers. The reactivity ratio determined by the KT method are: $r_{1,MA-DCU} = 0.18$ and $r_{2,St} = 4.84$. These values indicate that MA-DCU favors cross-propagation over homopolymerization, while St favors homopolymerization as opposite to cross-propagation. It also shows, that since St is more reactive than MA-DCU, copolymers contain a higher proportion of St units. It was found, that the rate of copolymerization of MA-DCU with St is slower than the rate of copolymerization of A-DCU with St, and that the rate of copolymerization decreases by increasing the amount of MA-DCU in the feed. Molar mass of copolymer prepared at equimolar ratios of comonomers in the feed is $M_w = 12\ kg\ mol^{-1}$. Thermal properties of poly(MA-DCU-co-St) are similar to those previously described in the decomposition of poly[A-DCU-co-St(α -MeSt)].

The results have also shown quite a big influence of DiPrU group in MA-iPrU to the polymerization with St and α -MeSt. Namely, MA-DiPrU does not homopolymerized or copolymerized with α -MeSt, but can polymerize with St only after a long heating of comonomers at 70 °C. The copolymerization of MA-DiPrU with St is a statistical reaction in which regardless of monomer-to-monomer ratios in the feed, an excess of St was in the copolymer. The reactivity ratios (KT method) are: $r_{1,MA-DiPrU} = 0.39$ and $r_{2,St} = 1.03$. The obtained data indicate a monomer tendency to alternating structure. The initial rate of copolymerization decreases with increasing the content of MA-DiPrU monomer in the feed. Molar mass of all copolymers are approximately of the same values, $M_w = 12 - 8\ kg\ mol^{-1}$ and $M_n = 8.7 - 6.2\ kg\ mol^{-1}$. Thermal behavior of those copolymers correspond to the behavior of acrylic and methacrylic polymers containing DCU as pendant group. Namely, all copolymers decompose under TGA conditions by a two-step mechanism. In the first step between 180 °C and 250 °C isopropylisocyanate (C_3H_7NCO) separates by degradation of diisopropylurea (DiPrU) in the side chain. The thermally stable residue represents the copolymer of methacryl-isopropylamide with St, which decompose by one-step mechanism between 280 °C and 450 °C.