

Ana Erceg Kuzmić, Radivoje Vuković, Grozdana Bogdanić i Dragutin Fleš
INA-Industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb

Utjecaj kemijske strukture na svojstva molekularno tiskanih umreženih polimera

ISSN: 0351-1871

UDK: 544.1:678-13

Autorski pregled / Authors Review

Received / Primljeno: 1. 7. 2005.

Prihvaćeno / Accepted: 6. 3. 2006.

Sažetak

U radu je opisana sinteza monomera N-metakril-N,N'-dicikloheksiluree (MA-DCU) i N-metakril-N,N'-diizopropiluree (MA-DiPrU) te polimerizacija s etilen-glikol dimetakrilatom (EDMA). Polimerizacija je provedena u butanonu s benzoil-peroksidom (Bz₂O₂) do visoke konverzije. Dobiveni su umreženi kopolimeri netopljivi u organskim otapalima. Neovisno o sastavu, kopolimeri se razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom pri temperaturama od 180 °C do 450 °C uz izdvajanje cikloheksilizocijanata (C₆H₁₁NCO), odnosno izopropilizocijanata (C₃H₇NCO) pri temperaturi od 180 °C do 250 °C. Ostatak nakon izdvajanja izocijanata je termički stabilan nanoporozni umreženi kopolimer metakril-cikloheksilamida (MA-CHA), odnosno metakril-izopropilamida (MA-iPrA) s EDMA. Ti se kopolimeri razgrađuju u jednom stupnju pri temperaturama od 280 °C do 450 °C.

Sintetizirani su i neporozni kopolimeri MA-CHA, odnosno MA-iPrA s EDMA (modelni kopolimeri) radi usporedbe svojstava s odgovarajućim nanoporoznim kopolimerima.

KLJUČNE RIJEČI

kemijska struktura
molekularno tiskani kopolimeri, imprint kopolimeri
nanoporozni kopolimeri, neporozni kopolimeri
poli(N-metakril-N,N'-dicikloheksilurea-ko-etilen-glikol dimetakrilat)
poli(N-metakril-N,N'-diizopropilurea-ko-etilen-glikol dimetakrilat)
termička svojstva

KEYWORDS

chemical structure
molecularly imprinted copolymers, imprinted copolymers
nanoporous copolymers, nonporous copolymers
poly(N-methacryl-N,N'-dicyclohexylurea-co-ethylene-glycol dimethacrylate)
poly(N-methacryl-N,N'-diisopropylurea-co-ethylene-glycol dimethacrylate)
thermal properties

The influence of the chemical structure on the properties of molecularly imprinted crosslinked polymers

Summary

The present paper describes the synthesis of monomers N-methacryl-N,N'-dicyclohexylurea (MA-DCU) and N-methacryl-N,N'-di-

sopropylurea (MA-DiPrU) and their polymerization with ethylene glycol dimethacrylate (EDMA). Polymerization were carried out in butanone by using dibenzoyl-peroxide (Bz₂O₂) up to high conversion. All prepared copolymers are insoluble in common organic solvent. Crosslinked copolymers decompose thermally at temperatures from 180 °C to 450 °C under the separation of cyclohexylisocyanate (C₆H₁₁NCO) or isopropylisocyanate (C₃H₇NCO) at temperature between 180 °C and 250 °C. Residues after the removal of isocyanate are thermally stable nanoporous crosslinked copolymers of methacryl-cyclohexylamide (MA-CHA) or methacryl-isopropylamide (MA-iPrA) with EDMA, which decompose by a one-step mechanism between 280 °C and 450 °C.

Nonporous model copolymers of MA-CHA and MA-iPrA with EDMA were also prepared in order to compare their properties with the properties of corresponding nanoporous copolymers.

Uvod / Introduction

Ranija ispitivanja termičke razgradnje umreženih kopolimera na osnovi akril-dicikloheksiluree (A-DCU) s EDMA pokazala su da pri uvjetima kontrolirane termičke razgradnje, nakon izdvajanja cikloheksilizocijanata, nastaju termički stabilni umreženi kopolimeri akril-cikloheksilamida (A-CHA) s EDMA.¹⁻³ Kopolimeri sadržavaju reaktivne -CONH- skupine vezane na umreženu matricu pogodnu za prepoznavanje sličnih molekula analita. Ova su istraživanja rezultirala novim pristupom dobivanju molekularno tiskanih polimera termičkom razgradnjom.³⁻⁵ Važnost pristupa posebno se ogleda u mogućnosti potpunog uklanjanja molekula analita, što se u literaturi kod primjene drugih pristupa navodi kao osnovni problem. Naime, i relativno malen udio neekstrahiranog analita u tiskanoj umreženoj matrici polimera (ispod 1 %) ograničava primjenu imprint polimera u nekim područjima.⁴ Na osnovi rezultata sinteze polimera A-DCU s EDMA i njihova termičkog ponašanja, u nastavku istraživanja na ovom području provedena je sinteza i polimerizacija MA-DCU, odnosno MA-DiPrU monomera te njihova termička razgradnja. Svrha je istraživanja utvrditi utjecaj supstituenta u glavnom (-CH₃ skupina) te bočnom lancu monomera (dicikloheksilurea, odnosno diizopropilurea) na proces polimerizacije i svojstva molekularno tiskanih polimera. Radi usporedbe svojstava nanoporoznih molekularno tiskanih polimera s odgovarajućim neporoznim kopolimerima, sintetizirani su neporozni (modelni) kopolimeri MA-CHA i MA-iPrA s EDMA različita sastava.

Sinteza MA-DCU i MA-DiPrU monomera / Synthesis of MA-DCU and MA-DiPrU monomers

N-metakril-N,N'-dicikloheksilurea (MA-DCU) sintetizirana je reakcijom metakrilne kiseline (MAA) s dicikloheksilkarbodiimidom (DCC) u tetrahidrofuranu (THF) pri sobnoj temperaturi.⁵

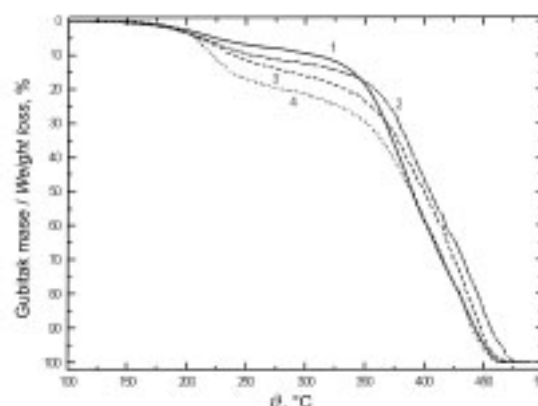
N-metakril-N,N'-diizopropilurea (MA-DiPrU) priređena je također kondenzacijom MAA s diizopropilkarbodiimidom (DiPrC) u THF pri sobnoj temperaturi.⁶

Polimerizacija i termička razgradnja umreženih kopolimera MA-DCU s EDMA / Polymerization and thermal degradation of the copolymers of MA-DCU with EDMA

Sinteza kopolimera MA-DCU s EDMA različita sastava provedena je u butanonu s Bz₂O₂ pri 70 °C.^{3,7,8} Nakon završetka polimerizacije ostatni monomeri ekstrahirani su butanonom. Nakon sušenja u vakuumu umreženi kopolimeri korišteni su u daljnjim ispitivanjima. Uvjeti polimerizacije, konverzija i sastav kopolimera prikazani su u tablici 1. Rezultati pokazuju da konverzija bitno ovisi o sastavu smjese za polimerizaciju. Smanjuje se s povećanjem udjela MA-DCU u smjesi.

Postupak termičke razgradnje kopolimera proveden je u termogravimetrijskom analizatoru (TGA) zagrijavanjem 2 – 5 mg uzorka pri temperaturi od 150 °C, 2 min radi uklanjanja vlage i otapala. Nakon hlađenja na sobnu temperaturu, uzorak je zagrijavan brzinom od 10°/min od 50 do 500 °C. Termičko ponašanje poli (MA-DCU-ko-EDMA) različita sastava prikazano je na slici 1. Vidljivo je da se kopolimeri razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom. Gubitak na masi ovisi o sastavu kopolimera. Povećava se s povećanjem sadržaja MA-DCU u

kopolimeru. Termogrami se razlikuju po količini hlapljive komponente koja se iz umreženog kopolimera izdvaja pri temperaturi od 180 °C do 250 °C. Nakon izdvajanja hlapljivog izocijanata ostaje termički stabilan kopolimer poli(MA-CHA-ko-EDMA), nanoporozni kopolimer.



SLIKA 1. Termogrami umreženih poli(MA-DCU-ko-EDMA) različita molarnog omjera komonomera: 0,3:0,7 (1); 0,5:0,5 (2); 0,7:0,3 (3); 0,8:0,2 (4)

FIGURE 1. Thermograms of the crosslinked poly(MA-DCU-co-EDMA) at molar ratios in the feed: 0.3:0.7 (1); 0.5:0.5 (2); 0.7:0.3 (3); 0.8:0.2 (4)

TABLICA 1. Elementarna analiza umreženih kopolimera MA-DCU s DMA različita omjera komonomera u smjesi i nanoporoznih kopolimera MA-CHA s EDMA te teorijske i eksperimentalne vrijednosti za C₆H₁₁NCO u kopolimeru

TABLE 1. Elemental analysis of crosslinked copolymers of MA-DCU with EDMA obtained at different monomer-to-monomer ratios in feed and nanoporous copolymers of MA-CHA with EDMA as well as theoretical and measured values of C₆H₁₁NCO in copolymer

| Molarni udio monomera MA-DCU/EDMA / Molar ratio of comonomers MA-DCU/EDMA | | Konverzija Conversion % | Elementarna analiza Elemental analysis | | C ₆ H ₁₁ NCO (%) | |
|---|---------------------------|-------------------------|--|--|--|--|
| u smjesi in feed | u kopolimeru in copolymer | | MA-DCU-ko-EDMA ^a % | Nanoporozni nanoporous MA-CHA-ko-EDMA ^b , % | na osnovi termičke razgradnje (gubitak N ₂) ^c / Based on thermal degradation (loss of N ₂) ^c | Na osnovi TGA ^d / Based on TGA ^d |
| 0,3/0,7 | 0,2/0,8 | 79,1 | C, 61,09 H, 7,49 N, 1,87 | C, 60,48 H, 7,32 N, 1,36 | 7,90 | 8,60 |
| 0,5/0,5 | 0,26/0,74 | 57,2 | C, 61,81 H, 7,72 N, 2,61 | C, 61,28 H, 7,64 N, 1,87 | 10,17 | 11,4 |
| 0,7/0,3 | 0,39/0,61 | 32,9 | C, 62,24 H, 7,80 N, 3,74 | C, 61,61 H, 7,89 N, 2,95 | 13,24 | 14,46 |
| 0,8/0,2 | 0,44/0,56 | 23,4 | C, 63,44 H, 8,00 N, 4,25 | C, 62,96 H, 7,89 N, 3,22 | 17,61 | 19,00 |

^a Temperatura polimerizacije 70 °C, 48 sati, 2 % Bz₂O₂; u butanonu; ukupna koncentracija monomera 2M/L / Polymerization temperature 70 °C, 48 hr, 2 % Bz₂O₂; in butanone; total monomer concentration 2M/L

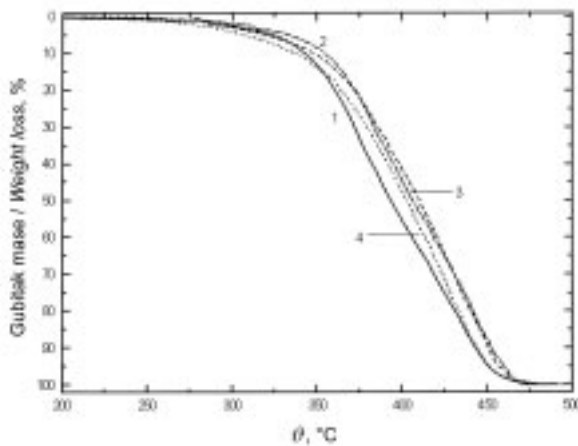
^b Nakon zagrijavanja uzorka a) 5 min pri 250 °C u TGA instrumentu u struji dušika / From thermal degradation in TGA instrument at 250 °C after heating sample a) for 5 min in nitrogen

^c Na osnovi gubitka N₂ iz elementarne analize / Based on loss of nitrogen in elemental analysis

^d Na osnovi gubitka mase u TGA pri 275 °C / From the weight loss in TGA at 275 °C

Dobivanje nanoporoznih kopolimera poli(MA-CHA-ko-EDMA) / Preparation of nanoporous copolymers poly(MA-CHA-co-EDMA)

Termičkom razgradnjom kopolimera MA-DCU s EDMA različita sastava pri temperaturi od 180 °C do 250 °C izdvaja se C₆H₁₁NCO, a ostaje nanoporozni kopolimer MA-CHA s EDMA. Kopolimer je termički stabilan do 280 °C, a zatim se razgrađuje u jednom stupnju do 450 °C. Cikloheksilizacijanat je identificiran spektroskopskim metodama, a sastav kopolimera određen je na osnovi sadržaja dušika iz podataka elementarne analize. Termogrami molekulski tiskanih kopolimera MA-CHA s EDMA različita molarnog omjera MA-CHA i EDMA, dobivenih kontroliranom termičkom razgradnjom kopolimera MA-DCU s EDMA zagrijavanjem 5 minuta pri 250 °C u struji dušika, prikazani su na slici 2.³ Iskorištenje na nanoporoznom kopolimeru ovisi o sastavu ishodišnog kopolimera. Povećava se s povećanjem sadržaja MA-DCU u kopolimeru.⁸ Iz termograma na slici 1 vidljivo je da količina C₆H₁₁NCO koja se izdvaja pri 275 °C odgovara teorijskoj količini izračunanoj na osnovi elementarne analize (tablica 1).



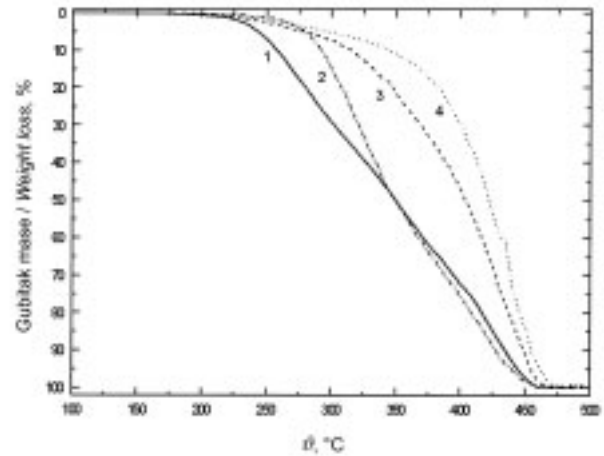
SLIKA 2. Termogrami nanoporoznih kopolimera MA-CHA s EDMA dobivenih izdvajanjem C₆H₁₁NCO iz kopolimera MA-DCU s EDMA sljedećih molarnih omjera: 0,3:0,7 (1); 0,5:0,5 (2); 0,7:0,3 (3); 0,8:0,2 (4)

FIGURE 2. Thermograms of the nanoporous copolymers of MA-CHA with EDMA obtained after removal of C₆H₁₁NCO from the copolymers of MA-DCU with EDMA at molar ratios of: 0.3:0.7 (1);

Sinteza i termička stabilnost neporoznih (modelnih) kopolimera MA-CHA s EDMA različita omjera komonomera u smjesi / Synthesis and thermal stability of the nonporous (model) copolymers of MA-CHA with EDMA at different comonomer composition

Radi usporedbe termičke stabilnosti nanoporoznih s neporoznim (modelnim) kopolimerima MA-CHA s EDMA, sintetizirani su modelni kopolimeri različita sastava kopolimerizacijom MA-CHA s EDMA.^{3,7} Uvjeti polimerizacije i sastav kopolimera prikazani su u tablici 2. Konverzija ovisi o sastavu smjese monomera i smanjuje se s povećanjem sadržaja MA-CHA u smjesi.

Termogrami modelnih kopolimera prikazani su na slici 3. Vidljivo je da se termička stabilnost povećava s povećanjem sadržaja MA-CHA u kopolimeru. Tako je kod kopolimera molarnog udjela MA-CHA 0,59, odnosno 0,68 pri 300 °C gubitak na masi vrlo sličan gubitku kod nanoporoznog kopolimera. Na slici 4 prikazani su termogrami nanoporoznog i neporoznog kopolimera MA-CHA s EDMA slična sastava. Slika ilustrira veću stabilnost nanoporoznog kopolimera (termogram 1) u odnosu na neporozni kopolimer (termogram 2).



SLIKA 3. Termogrami neporoznih kopolimera MA-CHA s EDMA dobivenih kopolimerizacijom sljedećih molarnih omjera monomera: 0,3:0,7 (1); 0,5:0,5 (2); 0,7:0,3 (3); 0,8:0,2 (4)

FIGURE 3. Thermograms of the nonporous copolymers of MA-CHA with EDMA obtained by copolymerization at different monomer-to-monomer ratios in the feed: 0.3:0.7 (1); 0.5:0.5 (2); 0.7:0.3 (3); 0.8:0.2 (4)

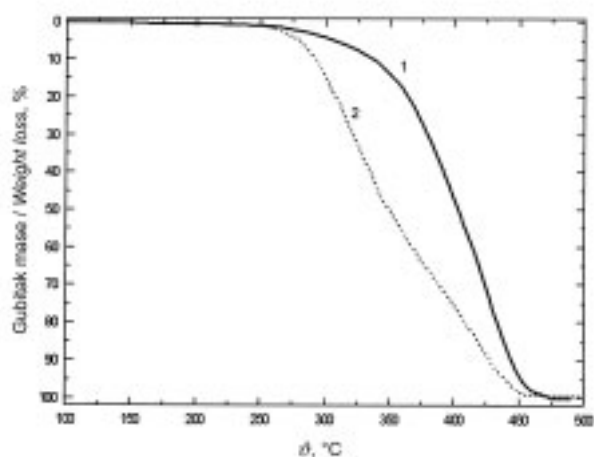
TABLICA 2. Rezultati CHN analize kopolimera MA-CHA s EDMA različita sastava

TABLE 2. Elemental analysis data for copolymers of MA-CHA with EDMA at different molar ratios in the feed

| Molarni udio monomera MA-CHA/EDMA Molar ratio of comonomers MA-CHA/EDMA | | Konverzija Conversion % | Elementarna analiza / Elemental analysis | | |
|---|-----------------------------|-------------------------------|--|------|------|
| u smjesi / in feed | u kopolimeru / in copolymer | | C | H | N |
| 0,3/0,7 | 0,24/0,76 | 98,99 | 62,44 | 7,85 | 2,00 |
| 0,5/0,5 | 0,43/0,57 | 97,38 | 63,24 | 8,31 | 3,56 |
| 0,7/0,3 | 0,59/0,41 | 95,87 | 66,15 | 8,95 | 4,90 |
| 0,8/0,2 | 0,68/0,32 | 92,27 | 66,72 | 9,22 | 5,72 |

Temperatura polimerizacije 70 °C; 48 sati; 2 % Bz₂O₂; u butanonu; ukupna konc. monomera 2M/L
 Polymerization temperature 70 °C; 48 hr; 2 % Bz₂O₂; in butanone; monomer concentration 2M/L

Staklišta nanoporoznog i modelnog kopolimera također se razlikuju. Modelni kopolimer, dobiven polimerizacijom ekvimolarnih omjera komonomera, pokazuje staklište pri 182 °C i prijelaz pri višoj temperaturi, $T_{trans} = 275$ °C. Nanoporozni kopolimer ima T_g pri 200 °C. Vrijednosti upućuju na različitu strukturnu središnjost kopolimera.



SLIKA 4. Termogrami nanoporoznog poli(MA-CHA-ko-EDMA) (sadržava 0,38 molarnog udjela MA-CHA); dušik 3,22 % (1) i neporoznog poli(MA-CHA-ko-EDMA) (sadržava 0,43 molarnog udjela MA-CHA); dušik 3,56 % (2)

FIGURE 4. Thermograms of the nanoporous poly(MA-CHA-co-EDMA) (0.38 mol fraction of MA-CHA); nitrogen 3.22 % (1) and nonporous poly(MA-CHA-co-EDMA) (0.43 mol fraction of MA-CHA); nitrogen 3.56 % (2)

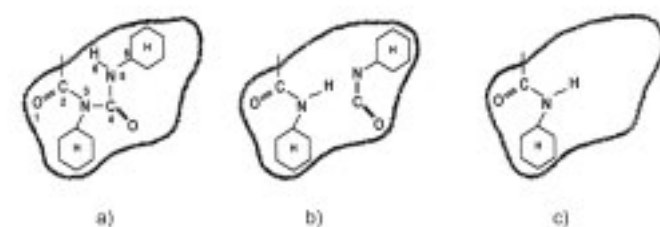
Usporedba rezultata kopolimerizacije za poli(MA-DCU-ko-EDMA) s rezultatima za poli(A-DCU-ko-EDMA) / Comparison of the results of the copolymerization obtained for poly(MA-DCU-co-EDMA) copolymers with the corresponding poly(A-DCU-co-EDMA) copolymers

Usporedba rezultata sinteze, karakterizacije i termičke razgradnje kopolimera A-DCU s EDMA⁹ i MA-DCU s EDMA pokazuje velike razlike. Uz povećano vrijeme polimerizacije (48 sati u odnosu na 20 sati za A-DCU) i veću koncentraciju inicijatora (2 % u odnosu na 1 % za A-DCU) pri istoj temperaturi, konverzija monomera u polimer za kopolimere MA-DCU s EDMA, neovisno o sastavu, bitno je manja u odnosu na konverziju za odgovarajuće sastave smjese komonomera A-DCU i EDMA. Ti rezultati upućuju na važan utjecaj -CH₃ skupine metakril-dicikloheksiluree na proces polimerizacije. Posljedica je manji sadržaj nanoporoznog kopolimera u odnosu na kopolimere na osnovi A-DCU, za isti omjer monomera u smjesi za polimerizaciju. Kao što je navedeno, modelni i nanoporozni kopolimer MA-CHA s EDMA pokazuju različitu termičku stabilnost, dok je kod odgovarajućih kopolimera A-CHA s EDMA gotovo jednaka. Međutim, mehanizam termičke razgradnje je identičan. Naime, u prvom stupnju termičke razgradnje, gotovo u istom temperaturnom području od 180 °C do 250 °C kod oba sustava, dolazi do izdvajanja cikloheksilzocijanata (dokazano elementarnom analizom, IR i ¹HNMR spektrometrijom). Stabilan ostatak u oba slučaja jest odgovarajući nanoporozni kopolimer, čiji sastav ovisi o sastavu ishodišnog kopolimera (rezultati elementarne analize). Prednost kopolimera A-DCU s EDMA jest što se u relativno kratkom vremenu postigne 100 %-tna konverzija i dobije potpuno umrežen kopolimer pa nije potrebna ekstrakcija monomera. Osim toga, pri jednakim uvjetima termičke razgradnje nastaje veća količina molekularski

tiskanog polimera. Kod kopolimera MA-DCU s EDMA potrebno je prije postupka termičke razgradnje ekstrakcijom ukloniti ostatke monomere, a iskorištenje na nanoporoznom kopolimeru je manje.

Mehanizam termičke razgradnje umreženih kopolimera MA-DCU s EDMA / Mechanism of thermal decomposition of crosslinked copolymers of MA-DCU with EDMA

Mogući mehanizam termičke razgradnje prikazan je na slici 5. Označavanjem atoma u ponavljajućoj jedinici MA-DCU, koja je uklopljena u umreženi kopolimer, kao što je predložio Newman pravilom *Šestog atoma*,¹⁰ vidljivo je da se vodikov atom (6) u ključastoj strukturi dicikloheksiluree, vezane na karboksilnu skupinu metakrilne kiseline (1,2), nalazi u blizini -C-N- veze susjednog cikloheksilamina (atomi 2 i 3). Pri temperaturi od oko 200 °C, vodik (6) reagira s cikloheksilaminom (3), što dovodi do izdvajanja cikloheksilzocijanata.



SLIKA 5. Mehanizam termičke razgradnje umreženog kopolimera MA-DCU s EDMA

FIGURE 5. Mechanism of thermal degradation of crosslinked copolymer of MA-DCU with EDMA

Pri opisanim uvjetima termičke razgradnje dolazi do izdvajanja C₆H₁₁NCO iz umreženog kopolimera uz nastajanje kalupnih šupljina koje sadržavaju reaktivne -CONH- skupine.

Kao što je navedeno, usporedbom rezultata dobivenih za polimere A-DCU s EDMA i MA-DCU s EDMA pokazalo se da metilna skupina ima važan utjecaj na proces polimerizacije i svojstva molekularski tiskanih polimera. U nastavku istraživanja ispitan je utjecaj strukture bočne skupine na sintezu i svojstva umreženih kopolimera. Radi toga su sintetizirani monomeri metakril-diizopropilurea i kopolimeri s EDMA.

Sinteza umreženih kopolimera MA-DiPrU s EDMA i termička razgradnja - dobivanje molekularski tiskanih kopolimera MA-iPrA s EDMA / Synthesis of crosslinked copolymers of MA-DiPrU with EDMA and their thermal degradation-molecularly imprinted copolymers of MA-iPrA with EDMA preparation

Sintetizirani su visokoumreženi kopolimeri MA-DiPrU s EDMA različita sastava.^{3,6,11,12} Termičkom razgradnjom, uz kontrolirane uvjete u TGA, dobiveni su molekularski tiskani, nanoporozni kopolimeri MA-iPrA s EDMA. Njihova termička stabilnost uspoređena je sa stabilnošću odgovarajućih modelnih kopolimera priređenih kopolimerizacijom MA-iPrA s EDMA.

Kopolimeri MA-DiPrU s EDMA, različita sastava, sintetizirani su kopolimerizacijom u butanonu s Bz₂O₂, u inertoj atmosferi.^{3,6} Nakon polimerizacije ostatni monomeri ekstrahirani su butanom. Kopolimeri su nakon sušenja u vakuumu korišteni u daljnjim ispitivanjima. Uvjeti polimerizacije i rezultati elementarne analize prikazani su u tablici 3, a termogrami na slici 6.

TABLICA 3. Elementarna analiza umreženih kopolimera MA-DiPrU s EDMA i sastav kopolimera na osnovi sadržaja dušika

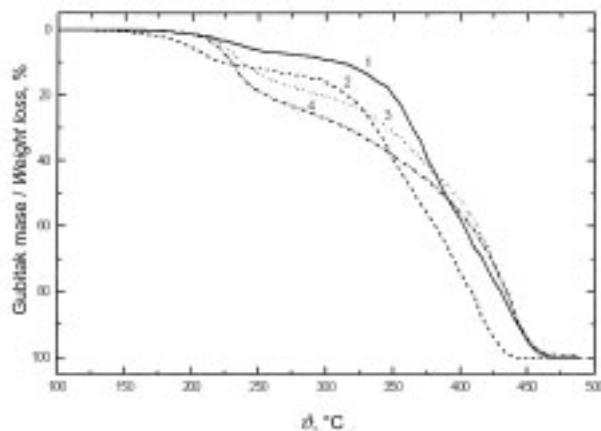
TABLE 3. Elemental analysis of crosslinked copolymers of MA-DiPrU with EDMA and copolymer composition based on nitrogen content

| Molarni udio MA-DiPrU/EDMA u smjesi <i>Molar ratio DiPrU/EDMA in feed</i> | Konverzija / <i>Conversion</i> % | Dobiveno / <i>Obtained</i> % | | | Sastav kopolimera <i>Copolymer composition</i> (MA-DiPrU molarni udio /MA-DiPrU molar ratio) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------|------|------|---|
| | | C | H | N | |
| 0,3/0,7 | 83,75 | 57,42 | 7,70 | 2,38 | 0,18 |
| 0,5/0,5 | 63,20 | 57,29 | 7,75 | 3,36 | 0,25 |
| 0,7/0,3 | 41,45 | 58,10 | 8,15 | 5,03 | 0,38 |
| 0,8/0,2 | 30,95 | 57,94 | 8,27 | 5,98 | 0,45 |

Temperatura polimerizacije 70 °C, 48 sati, 2 % Bz₂O₂, u butanonu; ukupna konc. monomera 1M/L
 Polymerization temperature 70 °C; 48 hr; 2 % Bz₂O₂; in butanone; monomer concentration 1M/L

Konverzija se smanjuje s povećanjem udjela MA-DiPrU u smjesi komonomera. Sadržaj MA-DiPrU u kopolimeru povećava se s povećanjem njegova sadržaja u smjesi za polimerizaciju.

Postupak termičke razgradnje kopolimera identičan je postupku opisanom za odgovarajuće kopolimere MA-DCU s EDMA. Određena količina uzorka zagrijava se u TGA i snimaju termogrami pri temperaturama od 50 °C do 500 °C u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10°/min. Kopolimeri se razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom u temperaturnom području od 180 °C do 500 °C. Termogrami se razlikuju po količini hlapljive komponente koja se izdvaja pri temperaturi od 180 °C do 250 °C, a ostaje termički stabilan nanoporozni kopolimer.



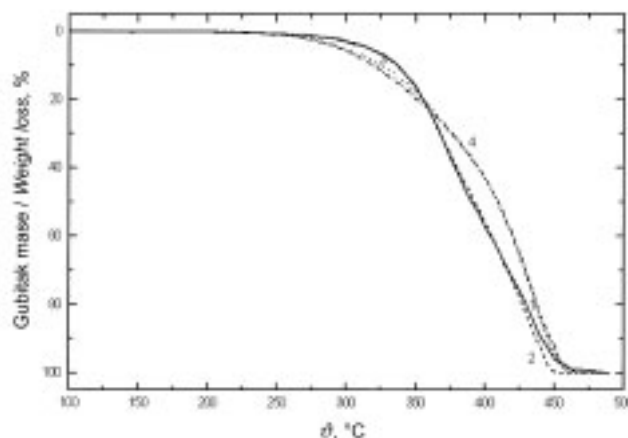
SLIKA 6. Termogrami kopolimera MA-DiPrU s EDMA različita sastava: 0,3/0,7 (1); 0,5/0,5 (2); 0,7/0,3 (3); 0,8/0,2 (4)

FIGURE 6. Thermograms of copolymers of MA-DiPrU with EDMA of different composition: 0.3/0.7 (1); 0.5/0.5 (2); 0.7/0.3 (3); 0.8/0.2 (4)

Dobivanje nanoporoznih kopolimera MA-iPrA s EDMA termičkom razgradnjom poli(MA-DiPrU-ko-EDMA) / Preparation of nanoporous copolymers of MA-iPrA with EDMA by thermal degradation of poly(MA-DiPrU-co-EDMA)

Molekulski tiskani kopolimeri MA-iPrA s EDMA priređeni su termičkom razgradnjom kopolimera MA-DiPrU s EDMA, zagrijavanjem uzorka u TGA pri 250 °C, 5 min u dušiku. Razgradni produkti identificirani su kao izopropilizocijanat (C₃H₇NCO), odnosno odgovarajući kopolimer MA-iPrA s EDMA. Termogrami dobivenih nano-

poroznih kopolimera prikazani su na slici 7. Sastav kopolimera MA-DiPrU s EDMA i molarni udio MA-iPrA u kopolimeru dobivenom termičkom razgradnjom prikazani su u tablici 4. Zanimljivo je da je termička stabilnost kopolimera, bez obzira na sastav, gotovo jednaka. To je svojstvo i prethodno opisanih nanoporoznih kopolimera (MA)A-CHA s EDMA. Sastav nanoporoznih kopolimera ovisi o sastavu ishodišnih kopolimera MA-DiPrU s EDMA.



SLIKA 7. Termogrami nanoporoznih poli(MA-iPrA-ko-EDMA) dobivenih termičkom razgradnjom kopolimera MA-DiPrU s EDMA sljedećih molarnih omjera: 0,3/0,7 (1); 0,5/0,5 (2); 0,7/0,3 (3); 0,8/0,2 (4)

FIGURE 7. Thermograms of nanoporous poly(MA-iPrA-co-EDMA) obtained by thermal degradation of copolymers of MA-DiPrU with EDMA at molar ratios of: 0.3/0.7 (1); 0.5/0.5 (2); 0.7/0.3 (3); 0.8/0.2 (4)

Sinteza i termička stabilnost neporoznih umreženih kopolimera MA-iPrA s EDMA (modelni kopolimeri) / Synthesis and thermal stability of nonporous copolymers of MA-iPrA with EDMA (model copolymer)

U tablici 5 prikazani su uvjeti polimerizacije i rezultati sinteze modelnih kopolimera MA-iPrA s EDMA različita sastava (neporozni kopolimeri), a na slici 8 termogrami odgovarajućih kopolimera. Kao i kod kopolimera na osnovi MA-CHA, stabilnost je neporoznog kopolimera pri temperaturama iznad 250 °C manja u odnosu na nanoporozni kopolimer. Razlike se smanjuju s povećanjem sadržaja MA-iPrA u kopolimeru. Staklišta kopolimera također se razlikuju.

TABLICA 4. Sastav kopolimera MA-DiPrU s EDMA i MA-iPrA s EDMA na osnovi sadržaja dušika

TABLE 4. Composition of copolymers of MA-DiPrU with EDMA and MA-iPrA with EDMA based on nitrogen content

| Molarni udio MA-DiPrU u smjesi komonomera / Molar ratio of MA-DiPrU in feed | Molarni udio MA-DiPrU u kopolimeru / Molar ratio of MA-DiPrU in copolymer | Sadržaj N u kopolimeru MA-iPrA s EDMA / Content of N in copolymer of MA-iPrA with EDMA ^a % | Molarni udio MA-iPrA u kopolimeru / Molar ratio of MA-iPrA in copolymer | Molarni udio C ₃ H ₇ NCO u kopolimeru MA-DiPrU s EDMA / Molar fraction of C ₃ H ₇ NCO in copolymer of MA-DiPrU with EDMA |
|---|---|---|---|--|
| 0,3 | 0,18 | 1,53 | 0,14 | 0,08 |
| 0,5 | 0,25 | 2,25 | 0,20 | 0,11 |
| 0,7 | 0,38 | 3,64 | 0,33 | 0,16 |
| 0,8 | 0,45 | 4,36 | 0,40 | 0,19 |

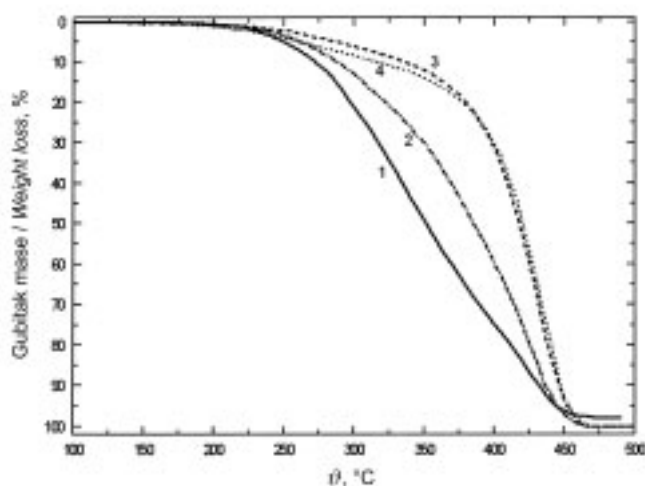
^aRezultati dobiveni nakon termičke razgradnje kopolimera MA-DiPrU s EDMA u TGA instrumentu u struji dušika. Uzorak je zagrijavan 5 min pri 250 °C uz izdvajanje C₃H₇NCO. / The results obtained after thermal degradation of the copolymers of MA-DiPrU with EDMA in TGA instrument in nitrogen. The sample were heated at 250 °C, 5 min, under C₃H₇NCO separation.

TABLICA 5. Elementarna analiza kopolimera MA-iPrA s EDMA različita sastava

TABLE 5. Elemental analysis of copolymers of MA-iPrA with EDMA of different composition

| Molarni udio monomera / Molar ratio of monomers | | Konverzija / Conversion % | Elementarna analiza / Elemental analysis | | |
|---|-----------------------------|---------------------------|--|------|------|
| u smjesi / in feed | u kopolimeru / in copolymer | | C | H | N |
| 0,3/0,7 | 0,18/0,82 | 99,08 | 60,56 | 7,15 | 2,03 |
| 0,5/0,5 | 0,33/0,67 | 90,67 | 59,85 | 8,12 | 3,67 |
| 0,7/0,3 | 0,43/0,57 | 79,25 | 60,35 | 8,30 | 4,75 |
| 0,8/0,2 | 0,54/0,46 | 77,14 | 61,64 | 8,80 | 5,93 |

Temperatura polimerizacije 70 °C; 48 sati; 2 % Bz₂O₂; u butanonu; ukupna konc. monomera 1M/L / Polymerization temperature 70 °C; 48hr; 2 % Bz₂O₂; in butanone; monomer concentration 1M/L



SLIKA 8. Termogrami neporoznih (modelnih) poli(MA-iPrA-ko-EDMA) dobivenih polimerizacijom sljedećih omjera monomera u smjesi: 0,3/0,7 (1); 0,5/0,5 (2); 0,7/0,3 (3); 0,8/0,2 (4)

FIGURE 8. Thermograms of nonporous (model) poly(MA-iPrA-co-EDMA) obtained by copolymerization at different monomer-to-monomer ratios in the feed: 0.3/0.7 (1); 0.5/0.5 (2); 0.7/0.3 (3); 0.8/0.2 (4)

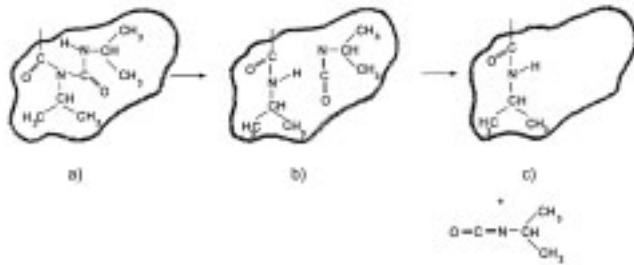
Naime, neporozni kopolimer (0,33 molarnog udjela MA-iPrA), osim T_g pri 195 °C, pokazuje i T_{trans} pri 267 °C, dok molekularski tiskani polimer istog sastava pokazuje samo T_g pri 207 °C. Ti rezultati upućuju na različitu strukturnu središnost nanoporoznog i neporoznog kopolimera.

Na osnovi termičkog ponašanja, razgradnja kopolimera MA-DiPrU s EDMA može se prikazati slikom 9. Vidljivo je da izdvajanjem hlapljivog C₃H₇NCO nastaju nanoporozne kalupne šupljine koje sadržavaju reaktivne -NHCO- skupine kao centre prepoznavanja.

Usporedba rezultata sinteze i termičke razgradnje kopolimera MA-DCU i MA-DiPrU s EDMA / Comparison of the results obtained for the synthesis and thermal degradation of the copolymers of MA-DCU and MA-DiPrU with EDMA

Rezultati sinteze kopolimera MA-DCU s EDMA (tablica 1) i MA-DiPrU s EDMA (tablica 3) pokazuju da se kopolimerizacijom monomera na osnovi MA-DiPrU postiže veća konverzija pri istim polimerizacijskim uvjetima (70 °C u vremenu od 48 sati), uz ukupnu koncentraciju monomera od 1M/L, u odnosu na polimere na osnovi MA-DCU uz koncentraciju monomera od 2M/L. Iskorištenje na nanoporoznim kopolimerima također je veće kod kopolimera na

osnovi MA-DiPrU. Oba sustava pokazuju manju termičku stabilnost neporoznoga u odnosu na nanoporozni kopolimer, posebno kod manjeg sadržaja MA-CHA, odnosno MA-iPrA u kopolimeru. Oba neporozna kopolimera pokazuju dva prijelaza na DSC termogramu, iako pri različitim temperaturama. Nanoporozni kopolimeri pokazuju samo jedan prijelaz, također pri različitim temperaturama.



SLIKA 9. Razgradnja nanoumreženog kopolimera MA-DiPrU s EDMA

FIGURE 9. Thermal degradation of nano-crosslinked copolymer of MA-DiPrU with EDMA

Rezultati istraživanja pokazuju da metilna skupina u α položaju glavnog lanca ima velik utjecaj na brzinu polimerizacije i svojstva kopolimera u usporedbi s nesupstituiranim akrilatnim monomerom. Utjecaj različite bočne skupine u metakrilatnim monomerima također je izražen i veći je za DCU nego za DiPrU. Potpuniji uvid utjecaja $-\text{CH}_3$ skupine te DCU, odnosno DiPrU supstituenata u bočnom lancu očekuje se na osnovi rezultata rendgenske difrakcije (preliminarni rezultati upućuju na veću strukturnu sredenost neporoznih kopolimera, kao i u slučaju kopolimera na osnovi A-DCU¹³) i NMR spektroskopije za krute uzorke. Bolji uvid u svojstva molekularski tiskanih kopolimera očekuje se ispitivanjem strukture pora, površine i građe tehnikama karakterističnim za analizu umreženih kopolimera (porozimetrija, elektronska mikroskopija) i određivanjem gustoće.

Zaključak / Conclusion

Sintetizirani su umreženi kopolimeri na osnovi metakrilata, koji u bočnom lancu imaju DCU, odnosno DiPrU, polimerizacijom s EDMA u butanonu s Bz_2O_2 . Usporedba rezultata kopolimerizacije MA-DCU i A-DCU s EDMA pokazuje da A-DCU monomer brže polimerizira s EDMA, što upućuje da metilna skupina u glavnom polimernom lancu utječe na brzinu polimerizacije. Uvođenje diisopropiluree (DiPrU) u bočni lanac monomera također utječe na konverziju. Pri tome je konverzija monomera MA-DiPrU veća pri istim uvjetima polimerizacije, čak i uz upola manju ukupnu koncentraciju monomera u smjesi za polimerizaciju. Priredeni kopolimeri razgrađuju se dvostupnjevitim mehanizmom uz kvantitativno izdvajanje $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCO}$, odnosno $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCO}$ pri temperaturi od $180\text{ }^\circ\text{C}$ do $250\text{ }^\circ\text{C}$. Termički stabilan ostatak, koji se razgrađuje pri temperaturi od $280\text{ }^\circ\text{C}$ do $450\text{ }^\circ\text{C}$, identificiran je kao nanoporozni kopolimer MA-CHA, odnosno MA-iPrA s EDMA.

Neporozni kopolimeri MA-CHA i MA-iPrA s EDMA (modelni kopolimeri) termički su nestabilniji od odgovarajućih nanoporoznih kopolimera, posebno pri manjem sadržaju amidne komponente. Nanoporozni kopolimeri pokazuju staklasti prijelaz pri različitim temperaturama, dok neporozni polimeri pokazuju dva prijelaza (T_g i T_{trans}), također pri različitim temperaturama. Ti rezultati upućuju na veću strukturnu sredenost neporoznih kopolimera.

Primjenjujući vlastiti pristup dobivanju molekularski tiskanih polimera termičkom razgradnjom, priredeni su kopolimeri koji sadržavaju reaktivne $-\text{CONH}-$ skupine pogodne za prepoznavanje analita koji sadržavaju takve aktivne skupine pa se može očekivati njihova primjena npr. kao stacionarnih faza u kromatografiji.

LITERATURA / REFERENCES

- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Separation of Cyclohexylisocyanate from the Crosslinked Copolymers of N-Acryl-Dicyclohexylurea with Ethylene Glycol Dimethacrylate or Divinyl Benzene*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A40(2003)1, 81-85.
- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Synthesis of Nanoporous Crosslinked Poly(acryl-N-cyclohexyl amide-co-ethylene glycol dimethacrylate) by Thermal Degradation of Poly(acryl-N,N'-dicyclohexylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem., A40(2003)8, 747-754.
- Erceg Kuzmić, A.: *Umreženi kopolimeri s molekularski tiskanim šupljinama cikloheksilizocijanata, odnosno izopropilizocijanata*, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije, travanj 2004.
- Ellwanger, A., Bergger, C., Bayounth, S., Crencenzi, C., Karlsson, L., Owen, P. K., Ensing, K., Cormack, P., Sherrington, D., Sellergren, B.: *Evaluation of methods aimed at complete removal of template from molecularly imprinted polymers*, Analyst, 126(2001), 784-792.
- Erceg, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Piližota, V., Fleš, D.: *Synthesis and Polymerization of N-Acryl-Dicyclohexylurea and N-Methacryl-Dicyclohexylurea and Copolymerization with Alpha-Methylstyrene*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A37(2000)11, 1363-1375.
- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Špehar, B., Fleš, D.: *Crosslinked Copolymers Prepared by Thermal Degradation of Poly(methacryl-N,N'-diisopropylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A41(2004)10, 1087-1094.
- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Molecularly Imprinted Crosslinked Copolymers Prepared by Thermal Degradation of Poly(Methacryl-N,N'-Dicyclohexylurea-co-Ethylene Glycol Dimethacrylate)*, CHISA, CD-ROM of Full Texts, Prag, 2004, 354.
- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Preparation of Nanoporous Crosslinked Poly(methacryl-N-cyclohexylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate) by Thermal Degradation of Poly(methacryl-N,N'-dicyclohexylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A41(2004)8, 907-912.
- Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Šmit, I., Fleš, D.: *Novi pristup priređivanju molekularski tiskanih polimera*, Polimeri, 26(2005)2, 63-68.
- Newman, S. M.: *Some observation concerning steric factors*, J. Am. Chem. Soc., 72(1950), 4783-4785.
- Vuković, R., Erceg Kuzmić, A., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Molecularly Imprinted Crosslinked Copolymers Prepared by Thermal Degradation of Poly(methacryl-N,N'-diisopropylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, Book of Abstracts, Scientific Symposium Honoring Professor F. E. Karasz on his 70th Birthday on "New Polymeric Materials", Capry, 2003, 13-14.
- Vuković, R., Erceg Kuzmić, A., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Molecularly Imprinted Crosslinked Copolymers Prepared by Thermal Degradation of Poly(methacryl-N,N'-diisopropylurea-co-ethylene glycol dimethacrylate)*, ASC Volume Based On New Polymeric Materials, (2005), u tisku.
- Šmit, I., Erceg Kuzmić, A., Vuković, R., Bogdanić, G., Fleš, D.: *Structural Differences between Copolymers of Acryl- and Methacryl-cyclohexylurea with Ethylene Glycol Dimethacrylate and their Thermal Degradation Products*, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A42(2005)12, u tisku.

DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Dr. sc. Ana Erceg Kuzmić
INA-Industrija nafte d.d.
Sektor istraživanja i razvoja
Lovinčićeva bb
HR-10002 Zagreb
Hrvatska / Croatia
Tel.: +385 1 238 15 73
Faks: +385 1 245 27 94
E-mail: ana.erceg-kuzmic@ina.hr