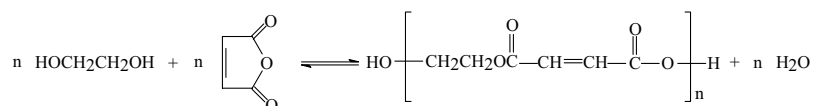

Lidija Mujačić

Sinteza, karakterizacija i umrežavanje nezasićenih poliestara

Cilj ovog rada bila je sinteza, karakterizacija i umrežavanje tri uzorka nezasićenih poliestara sintetisanih na bazi adipinske, maleinske i ftalne kiseline, etilenglikola i dietilenglikola. Variran je molski odnos reaktanata, tj. molski odnos karboksilnih i hidroksilnih grupa (r), koji je uzimao vrednosti 0.85 pri sintezi uzorka 1, 0.90 pri sintezi uzorka 2 i 0.95 pri sintezi uzorka 3. Sinteza je vršena metodom visokotemperaturne poliestifikacije u rastopu. Karakterizacija je vršena određivanjem kiselinskog broja volumetrijskom metodom sa standardnim rastvorom kalijum-hidroksida i određivanjem srednje brojne molske mase metodom osmometrije napona pare. Umrežavanje je vršeno stirenom. Rezultati su pokazali da je sa povećanjem r u uzorcima rastao stepen odigranosti reakcije, srednji stepen polimerizacije a samim tim i molska masa srednja po zastupljenosti. Takođe, evidentno je slaganje između molskih masa srednjih po zastupljenosti i eksperimentalno dobijenih molskih masa, što ukazuje na činjenicu da diktiranjem r možemo diktirati i molske mase polimernih lanaca, tj. njihovu veličinu. Umrežavanjem poliestarskih lanaca dobijaju se čvrste i otporne polimerne mase sa mogućom širokom praktičnom primenom.

Uvod

Nezasićeni poliestri su linearni kopoliestri koji sadrže dvostruke veze u osnovnim lancima polimera, koje predstavljaju reaktivna mesta za naknadno umrežavanje. Najčešće se dobijaju iz anhidrida maleinske, ftalne i adipinske kiseline i etilen- i dietilenglikola, postupkom visokotemperaturne polikondenzacije u rastopu. Osnovna reakcija polikondenzacije je esterifikacija između karboksilne i hidroksilne grupe uz izdvajanje molekula vode, i ona može da se prikaže sledećom jednačinom, na primeru dobijanja poli(etilenmaleata), polazeći od etilenglikola i anhidrida maleinske kiseline:

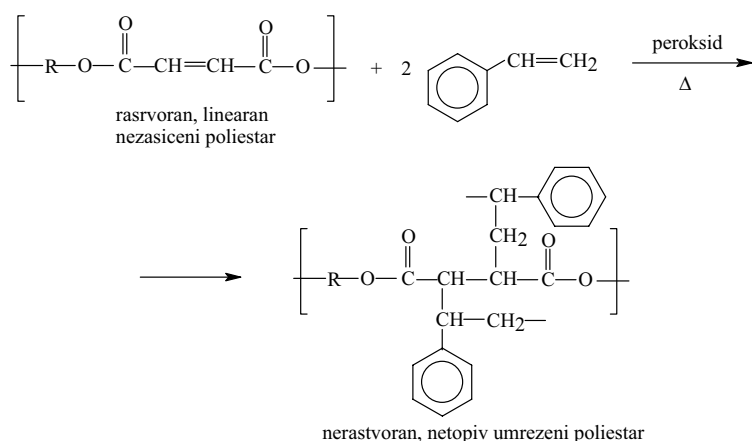


Lidija Mujačić
(1984), Beograd,
Gandijeva 76/45,
učenica 3. razreda
Zemunske gimnazije

MENTOR:
Mr Vesna Antić,
asistent na
Hemijskom fakultetu
u Beogradu

Reakcije poliestifikacije se izvode na temperaturama između 160 i 220°C, a brzina reakcije zavisi od koncentracije karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa, temperature i efikasnosti uklanjanja vode.

Trodimenzionalna, umrežena struktura poliestara dobija se naknadnom reakcijom kopolimerizacije dvostrukih veza iz ostataka maleinske kiseline u osnovnim lancima sa stirenom. Kada se rastvoru linearnog nezasićenog poli-estra u stirenu doda inicijator i omogući njegovo razlaganje na slobodne radikale, počinje reakcija umrežavanja, tj. kopolimerizacija stirena sa dvostrukim vezama iz ostataka maleinske kiseline. Na taj način nastaju umreženi makromolekuli koji su nerastvorni i netopivi:



Nezasićeni poliestri koriste se kao matrice u kompozitima sa staklenim vlaknima, poznatim kao staklom ojačani poliestri. Otporni su na deformacije, koroziju, slabe baze i jake kiseline, kao i na dejstvo atmosferilija. Zbog odličnih mehaničkih svojstava i lake prerađljivosti nalaze primenu za izradu cevi, fasada, veštačkog mermera, tankova za hemikalije, školjki za čamce i u automobilskoj industriji za izradu kabina i reparaciju limova.

Prvi cilj ovog rada bio je sinteza linearnih nezasićenih poliestara različitih molskih masa, tj. stepena polimerizovanja, varijacijom molskog odnosa reaktanata, tj. molskog odnosa karboksilnih i hidroksilnih grupa. Tok odigravanja reakcije polikondenzacije praćen je preko količine izdvojene vode, koja je kontinualno odvođena iz reakcione smeše, da bi se favorizovalo nastajanje linearnog kopoliestra. Pomoću Carothers-ove jednačine (Dvornić 1991), koja definiše promenu srednjeg stepena polimerizovanja u reakcionoj smeši u kojoj se odigrava reakcija stupnjevite polimerizacije kojom nastaje linearni polimerni proizvod, određivan je srednji stepen polimerizovanja (\bar{X}_n) za svaki uzorak:

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (1.1)$$

gde je:

p – stepen odigranosti reakcije ili stepen konverzije, i definiše se kao udeo funkcionalnih grupa (hidroksilnih ili karboksilnih) koji je izreagovao do posmatranog vremena t . Stepen odigranosti reakcije praćen je preko količine nastalog sporednog proizvoda, u ovom slučaju vode: $p = V/V_0$, V – zapremina vode koja se izdvojila do reakcionog vremena t , V_0 – zapremina vode koja teorijski treba da se izdvoji

$r = n(-\text{COOH}) / n(-\text{OH})$ – molski odnos funkcionalnih grupa reaktanata, bio je zadat izborom sastava reakcione smeše. Po konvenciji se uzima uvek tako da bude $r < 1$.

\bar{X}_n – srednji stepen polimerizovanja po brojnoj zastupljenosti, predstavlja prosečan broj strukturnih jedinica koje se ponavljaju duž polimernog lanca, ili ukupan broj monomera prisutan na početku reakcije podeljen brojem nastalih polimernih molekula.

Drugi cilj je eksperimentalno određivanje molskih masa sintetisanih uzoraka linearnih poliestara i to: a) metodom osmometrije napona pare i b) određivanjem kiselnog broja.

Treći cilj je umrežavanje sintetisanih nezasićenih poliestara, tj. njihova kopolimerizacija sa stirenom.

Eksperiment

U ovom radu sintetisana su tri uzorka nezasićenih poliestara.

Odnos molova karboksilnih i hidroksilnih grupa u početnoj reakcionoj smeši iznosio je:

1. $r = 0.85$ pri sintezi uzorka 1
2. $r = 0.90$ pri sintezi uzorka 2
3. $r = 0.95$ pri sintezi uzorka 3

Eksperiment se sastojao iz sledećih faza:

1. **Sinteza nezasićenih poliestara** na bazi anhidrida maleinske kiseline, anhidrida ftalne kiseline, adipinske kiseline, etilenglikola i dietilenglikola metodom visokotemperaturne poliestifikacije u rastopu (Đonlagić 1997). Reakciona smeša se na primer pri sintezi uzorka 1 sastojala od: 51.15 g (0.825 mol) etilenglikola, 99.6 g (0.939 mol) dietilenglikola, 102.9 g (1.05 mol) anhidrida maleinske kiseline, 33.35 g (0.225 mol) anhidrida ftalne kiseline, 32.9 g (0.225 mol) adipinske kiseline i 25 cm³ ksilena. Smeša je zagrevana u staklenom reaktoru opremljenom termometrom, mehaničkom mešalicom, nastavkom za uvođenje azota, Din-Štarkovim nastavkom i povratnim kondenzatorom, pri čemu je dolazilo do poliestifikacije i azeotropnog izdvajanja vode. Smeša je zagrevana pomoću električnog grejača a temperatura od oko 150°C postizana je za sat vremena, a zatim je postepeno povećavana do 210°C. Tok odigravanja sinteze praćen je

merenjem zapremine izdvojene vode, kao produkta poliestifikacije, na svakih 15 minuta od početka njenog izdvajanja, tj. od početka odigravanja reakcije. Po teorijskim proračunima, količina vode koja treba da se izdvoji u sve tri sinteze je $V_0 = 31 \text{ cm}^3$ vode ili 3.45 mol vode; 1 mol vode po 1 mol anhidrida, odnosno 2 mola vode po 1 mol-u dikarbonske kiseline. Po prestanku izdvajanja vode reakciona smeša je hlađena na temperaturu od 160°C , uziman je uzorak za određivanje molskih masa, a zatim je dodavano 0.2 g hidrohina (inhibitor). Povratni kondenzator je menjan Li-bigovim koji je povezan sa vodenom vakuum-pumpom da bi se odstranio ksilen. Po hlađenju nezasićenog poliestra ispod 70°C dodavano je 117.5 g stirena. Rastvoru linearnog poliestra u stirenu određivan je zatim kiselinski broj.

2. **Određivanje kiselinskog broja nezasićenog poliestra** volumetrijskom metodom sa standardnim rastvorom kalijum-hidroksida. Kiselinski broj (KB) se definiše kao broj mg KOH koji se utroši za titraciju jednog grama uzorka poliestra (Đonlagić 1997).

3. **Određivanje srednje brojne molske mase** metodom osmometrije napona pare (Jovanović 1987).

4. **Umrežavanje linearnog nezasićenog poliestra stirenom.** Na 100 g rastvora nezasićenog poliestra (70 mas.%) u stirenu dodavano je 0.2 g dimetilnilina i 2 g 50% paste dibenzoilperoksida u dioktilftalatu. Posle intenzivnog mešanja smeša za umrežavanje je izlivana u kalup. Po formiranju gela kalup je držan na sobnoj temperaturi 2 sata, a zatim u sušnici sa ventilatorom na temperaturi od 100°C tokom jednog sata (Đonlagić 1997).

Rezultati i diskusija

Sinteza linearnih nezasićenih poliestara

Visokotemperaturnom poliestifikacijom (polikondenzacijom) u rastopu dobijena su tri uzorka linearnog nezasićenog poliestra na bazi maleinske, adipinske i ftalne kiseline, etilen- i dietilenglikola različitih molskih masa, tj. stepena polimerizovanja. Željeni stepen polimerizovanja zadavan je sastavom reakcione smeše, odnosno varijacijom molskog odnosa reagujućih funkcionalnih grupa: karboksilnih i hidroksilnih. Početne reakcione smeše za sintezu poliestara bile su odabrane tako da odnos broja molova karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa r bude: 0.85 pri sintezi uzorka 1; 0.90 pri sintezi uzorka 2 i 0.95 pri sintezi uzorka 3. Pri takvim vrednostima r , uzorak 1 bi trebao da ima najmanji, a uzorak 3 najveći stepen polimerizovanja.

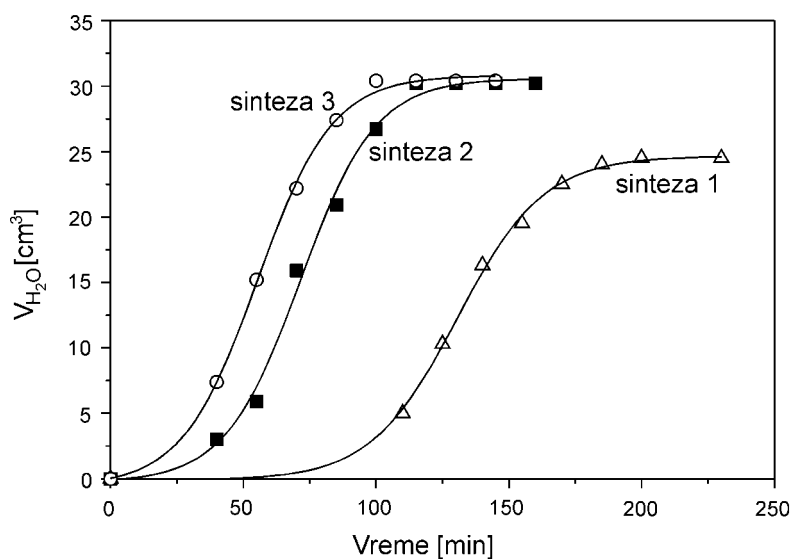
Teorijski predviđena zapremina vode koja je trebalo da se izdvoji pri sintezi sva tri uzorka se dobija stehiometrijskim izračunavanjem iz količine anhidrida kiseline i količine dikarboksilnih kiseline koje se koriste pri sin-

tezi poliestra. Već je ranije rečeno da se po 1 molu anhidrida izdvaja 1 mol H₂O, a po 1 molu dikarbonske kiseline 2 mola H₂O. Zapremina vode koja je na osnovu teorijskog preračunavanja trebala da se izdvoji za sva tri uzorka iznosila je $V_0 = 31 \text{ cm}^3$. U tabeli 1 prikazane su zapremine izdvojene vode pri sintezi sva tri uzorka nezasićenog poliestra i stepen odigranosti svake pojedinačne poliesterifikacije.

Tabela 1. Zapremina izdvojene vode (V) i stepen odigranosti (p) reakcije poliesterifikacije

| Uzorak | r | $V_0(\text{H}_2\text{O}) \text{ cm}^3$ | $V(\text{H}_2\text{O}) \text{ cm}^3$ | $p = V/V_0$ |
|--------|------|--|--------------------------------------|-------------|
| 1 | 0.85 | 31 | 24.5 | 0.790 |
| 2 | 0.90 | 31 | 30.2 | 0.974 |
| 3 | 0.95 | 31 | 30.4 | 0.980 |

Iz table 1 vidi se da su količina izdvojene vode i stepen odigranosti reakcije poliesterifikacije rasli sa povećanjem molskog odnosa reagujućih funkcionalnih grupa od 0.85 do 0.95. Osim toga, sinteze 2 i 3 odigravale su se znatno brže od sinteze 1, što se može videti na slici 1. Brže dostizanje platoa na grafiku zavisnosti zapremine izdvojene vode od reakcionog vremena, pri odigravanju sinteza 2 i 3 (posle 100 min u reakciji 3 i posle 125 min u reakciji 2, u odnosu na 200 min u reakciji 1), može se objasniti efikasnijim zagrevanjem i efikasnijim uklanjanjem vode tokom odigravanja reakcija 2 i 3.



Slika 1. Zavisnost zapremine izdvojene vode od vremena tokom sinteze poliestara

Figure 1. Time dependent water gain during the reaction of polyester synthesis

Primenom Carothers-ove jednačine (1.1) izračunat je srednji stepen polimerizovanja nezasićenih poliestara iz zadanog r i dobijenog p . Zadati odnos reagujućih funkcionalnih grupa, stepen odigranosti reakcije i srednji stepen polimerizovanja sintetisanih poliestara prikazani su u tabeli 2. Iz tabele 2 vidi se da \bar{X}_n raste sa povećanjem r i p . Povećanje srednjeg stepena polimerizovanja kod vrednosti r i p bliskih jedinici se objašnjava stupnjevitim mehanizmom same poliestifikacije. Promenu stepena polimerizovanja u zavisnosti od r i p možemo sagledati najjednostavnije ako posmatramo granične slučajeve Carothers-ove jednačine. Postoje dva važna granična slučaja:

1. Ako je $p = 1.00$, odnosno $\bar{X}_n = (1 + r) / (1 - r)$, što je, naravno, neostvarivo u praksi, jer realno p može da bude blisko, ali ne i jednako 1. Za $p = 1.00$, \bar{X}_n se sa približavanjem r jedinici menja na sledeći način:

| | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|------|-------|
| r : | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.95 | 0.97 | 0.98 | 0.985 | 0.99 | 0.995 |
| \bar{X}_n : | 3 | 5.7 | 9 | 19 | 39 | 65.7 | 99 | 132 | 199 | 399 |

2. Ako je $r = 1.00$, tj. $\bar{X}_n = 1 / (1 - p)$. Ovo je poznati oblik Carothers-ove jednačine, koji bi odgovarao slučaju uspostavljanja ekvimolarnosti koncentracija reagujućih funkcionalnih grupa, što je takođe praktično neostvarivo. Za $r = 1.00$, \bar{X}_n se približavanjem vrednosti p jedinici menja na sledeći način:

| | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|------|-------|
| p : | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.95 | 0.97 | 0.98 | 0.985 | 0.99 | 0.995 |
| \bar{X}_n : | 2 | 3.3 | 5 | 10 | 20 | 33.3 | 50 | 66.7 | 100 | 200 |

Kada se r i p približe jedinici dolazi do međusobnog spajanja nagrađenih oligomera i brzog i naglog stvaranja dugačkih polimernih lanaca, odnosno naglog porasta molske mase.

Pri sintezi nezasićenih poliestara dolazilo je do istovremenog približavanja i r i p jedinici (tabela 2), i u skladu sa predviđanjima koja daje Carothers-ova jednačina, do porasta stepena polimerizovanja od 3.65 do 22.47. U tabeli 2 su izračunate i vrednosti \bar{X}_n koje bi bile očekivane u slučaju da je stepen odigranosti jednak jedinici. S obzirom da je stepen odigranosti reakcije p u sva tri slučaja bio manji od jedinice i dobijene vrednosti za srednji stepen polimerizovanja su bile manje.

Tabela 2. Srednji stepen polimerizovanja (\bar{X}_n) nezasićenih poliestara

| Uzorak | r | p | \bar{X}_n | \bar{X}_n za $p = 1$ |
|--------|------|-------|-------------|------------------------|
| 1 | 0.85 | 0.790 | 3.650 | 12.33 |
| 2 | 0.90 | 0.974 | 12.973 | 19.00 |
| 3 | 0.95 | 0.980 | 22.470 | 39.00 |

U izgradnji osnovnog molekulskog lanca nezasićenog poliestra učestvuju tri karboksilne kiseline i dva dihidroksilna alkohola. Kada se uzmu u obzir sve moguće strukture osnovnih motiva koji se nalaze duž kopolimernog lanca dobija se da je prosečna vrednost ostatka monomera $M_o = 88$ g/mol. Korišćenjem dobijenih vrednosti za srednji stepen polimerizovanja i prosečne vrednosti ostatka monomera može da se izračuna molska masa srednja po brojnoj zastupljenosti sintetisanih poliestara (Dvornić 1991):

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \cdot M_o$$

Izračunate vrednosti moljskih masa srednjih po brojnoj zastupljenosti prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Srednje brojne moljske mase sintetisanih nezasićenih poliestara

| Uzorak | r | p | \bar{X}_n | \bar{M}_n |
|--------|------|-------|-------------|-------------|
| 1 | 0.85 | 0.790 | 3.650 | 321.10 |
| 2 | 0.90 | 0.974 | 12.973 | 1141.60 |
| 3 | 0.95 | 0.980 | 22.470 | 1977.55 |

U uzorku 1 nalazi se veći višak alkohola (hidroksilnih grupa) u odnosu na ostala dva uzorka, što direktno utiče na mali srednji stepen polimerizovanja, koji je direktno srazmeran srednjoj brojnoj moljskoj masi. Zbog tog viška alkohola u reakcionoj smeši dolazi do najvećeg odstupanja vrednosti r od jedinice kod uzorka 1, pa reakcija poliestifikacije prestaje negde u fazi kada se još uvek formiraju oligomeri, tj. ne dolazi do naglog porasta \bar{X}_n .

Kako se smanjuje višak hidroksilnih grupa, tj. raste r , raste srednji stepen polimerizovanja, a samim tim i molska masa polimera. Što je vrednost r bliža jedinici, to je srednja brojna molska masa veća.

Karakterizacija

Karakterizacija sintetisanih uzoraka sastojala se od određivanja kiselinskog broja nezasićenih poliestara volumetrijskom metodom sa standardnim rastvorom kalijum-hidroksida. Dobijene vrednosti kiselinskog broja prikazane su u tabeli 4. Kiselinski broj uzorka 1 je bio značajno veći (iznosio je 50.0 mg/g) od kiselinskih brojeva uzoraka 2 i 3, koji su bili približno jednaki (28.6 i 31.4 mg/g). Kiselinski broj predstavlja meru broja neizreagovanih (slobodnih) karboksilnih grupa u uzorku nezasićenog poliestra. Kako je moljski odnos reagujućih funkcionalnih grupa ($-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$) u uzorcima rastao od 0.85 do 0.95, srednji stepen polimerizovanja je takođe istovremeno rastao od 3.65 do 22.47, a broj završnih grupa, odnosno krajeva nagrađenih lanaca je opadao. Zbog toga je i kiselinski broj

uzorka 1 bio najveći, jer je u njemu najveća koncentracija završnih grupa, tj. krajeva lanaca. Kako na krajevima lanaca mogu da se nađu i karboksilne i hidroksilne funkcionalne grupe, na osnovu kiselinskog broja možemo da procenimo u kojoj meri su kod svakog pojedinačnog uzorka poliestra zastupljene karboksilne, a u kojoj hidroksilne grupe. Ako izračunamo broj molova karboksilnih funkcionalnih grupa po jednom polimerom lancu, koristeći pri proračunu već poznate vrednosti srednjih molskih masa, dobijene primenom Carothers-ove jednačine, i vrednosti za kiselinski broj, vidimo da broj karboksilnih grupa po lancu raste od uzorka 1 do uzorka 3. Drugačije rečeno, kod uzorka 1 su, zbog velikog viška diola u reakcionoj smeši, završne grupe uglavnom hidroksilne, dok je kod uzorka 3, kod koga je r najbliži jedinici, jedan kraj polimernog lanca terminiran karboksilnom, a drugi kraj lanca hidroksilnom funkcionalnom grupom.

Tabela 4. Kiselinski broj (KB) nezasićenih poliestara

| Uzorak | r | \bar{M}_n | KB (mg KOH po gramu uzorka) | | | | $\frac{\text{mol COOH}}{1 \text{ lanac}}$ |
|--------|------|-------------|-----------------------------|---------|---------|------|---|
| | | | proba 1 | proba 2 | proba 3 | KBsr | |
| 1 | 0.85 | 321 | 50.0 | 50.2 | 50.0 | 50.0 | 0.29 |
| 2 | 0.90 | 1141 | 28.7 | 28.5 | 28.7 | 28.6 | 0.58 |
| 3 | 0.95 | 1977 | 31.4 | 31.4 | 31.6 | 31.4 | 1.1 |

Eksperimentalno određivanje molskih masa sintetisanih uzoraka linearnih poliestara

Srednja brojna molska masa sintetisanih uzoraka nezasićenog poliestra određena je metodom osmometrije napona pare (Jovanović 1987), da bi se potvrdile vrednosti izračunate korišćenjem Carothers-ove jednačine. Ovom metodom mogu da se određuju molske mase polimera čije su vrednosti do 20000 g/mol. Za ova merenja uzorci nezasićenog poliestra su uzimani pre dodavanja stirena. Merenja su izvršena u rastvoru acetona na 45°C. Dobijeni rezultati su prikazani su na slici 2.

Molska masa polimera izračunata je po sledećoj formuli:

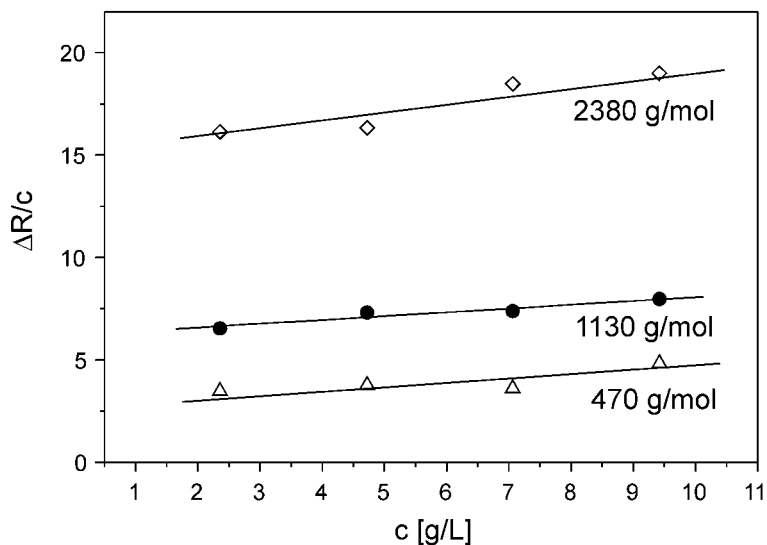
$$\bar{M}_n = K_{\text{exp}} / \lim(R/c)_{c \rightarrow 0}$$

R – otklon na skali instrumenta

c – koncentracija rastvora polimera

K_{exp} – konstanta koja važi za specifičan rastvarač na konkretnoj temperaturi; za aceton na 45°C, $K_{\text{exp}} = 7000$

Sa grafika zavisnosti R/c od c , dobija se ekstrapolacijom na nultu koncentraciju vrednost $\lim(R/c)_{c \rightarrow 0}$, a zatim se izračunava \bar{M}_n . Vrednosti molskih masa dobijene osmometrijom napona para iznosile su: 470, 1130 i 2380 g/mol.



Slika 2.
Zavisnost $\Delta R/c$ od
koncentracije rastvora

Figure 2.
 $\Delta R/c$ – solution
concentration
dependence

Dobijene eksperimentalne vrednosti su se izuzetno dobro slagale sa vrednostima \bar{M}_n izračunatim korišćenjem r i p u Carothers-ovoj jednačini.

Umrežavanje

Umrežavanjem linearnog nezasićenog poliestra kopolimerizacijom dvostrukih veza iz ostataka maleinske kiseline sa stirenom dobijeni su umreženi, narastvorni i netopivi proizvodi. Reakcija kopolimerizacije se odigrava preko slobodnih radikala, pri čemu se kao inicijator slobodnoradikalske reakcije koristi dibenzoil-peroksid. Dimetilnilin, koji se u ovom slučaju dodaje smeši poliestra, stirena i dibenzoil-peroksida, služi da omogući razlaganje dibenzoil-peroksida na primarne slobodne radikale na sobnoj temperaturi. Primarni radikali nastali razlaganjem inicijatora zatim napadaju dvostruke veze u stirenu i ostacima maleinske kiseline, što vodi umrežavanju poliestra, tj. stvaranju jednog jedinog džinovskog, neprekidnog makromolekula u uzorku.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

1. Reakcija poliestifikacije favorizovana je u smeru nagradnje poliestra kontinualnim uklanjanjem vode iz reakcione smeše azeotropnom destilacijom sa ksilenom. U isto vreme, tok odigravanja poliestifikacije uspešno je praćen preko količine izdvojene vode.

2. Srednji stepen polimerizovanja pri sintezi nezasićenih poliostara zaviso je od molskog odnosa karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa i od stepena odigranosti reakcije poliestifikacije, p . Što su r i p bili bliži jedinici, stepen polimerizovanja i samim tim molska masa linearnog poli-

estra su bili veći i kretali su se u granicama od 3.65 do 2.47 (\bar{X}_n), odnosno od 321 do 1978 g/mol (\bar{M}_n).

3. Pažljivim odabirom molskog odnosa reagujućih funkcionalnih grupa možemo prilično precizno da predvidimo stepen polimerizovanja i molsku masu poliestra, odnosno da ih unapred zadamo i kreiramo polimerne lance prema želji i potrebi.

4. Vrednosti kiselinskog broja dale su uvid u prosečan broj karboksilnih grupa po lancu poliestra. Kao što je i bilo očekivano, kod uzorka 3 sa najvećim stepenom polimerizovanja vrednost kiselinskog broja ukazuje da prosečno imamo jednu karboksilnu grupu po lancu poliestra, dok je kod uzoraka 1 i 2 ta vrednost mnogo manja jer je odstupanje r od jedinice veće, pa su završne grupe uglavnom hidrosilne.

5. Dobijeno je izuzetno dobro slaganje molskih masa eksperimentalno određenih metodom osmometrije napona pare i vrednosti izračunatih korišćenjem vrednosti r i p u Carothers-ovoj jednačini.

6. Umrežavanje linearnih nezasićenih poliestara stirenom dalo je čvrste, žilave proizvode koji mogu da se koriste za mnoge namene, od kojih je većina nabrojana u uvodnom delu.

Literatura

Dvornić P. 1991. *Sintetička hemija polimera*. Autorizovana skripta za internu upotrebu studenata Hemijskog fakulteta u Beogradu, Beograd

Đonlagić J. 1999. *Hemija Makromolekula*, praktikum, Beograd: Tehnološki Fakultet

Jovanović S. 1987. *Određivanje molarne mase i raspodela molarnih masa polimera*. Beograd: Tehnološki Fakultet

Lidija Mujačić

Synthesis, characterization and crosslinking of unsaturated polyesters

The aim of this project was synthesis, characterization and crosslinking of unsaturated polyesters. The unsaturated polyesters were synthesized with maleic, adipic and phthalic acid and with ethylene- and diethyleneglycol. Three samples with different molar relations of carboxyl and hydroxyl groups of the reactions were synthesized.

The molar relation:

$$r = n(-\text{COOH}) / n(-\text{OH}).$$

was set to $r = 0.85$ in sample 1, $r = 0.90$ in sample 2 $r = 0.95$ in sample 3.

The presumption was that with the increase of r the reacting degree of synthesis $-p$, medium degree of polymerization \bar{X}_n , and molar mass of medium representation \bar{M}_n will parallelly increase. Since the last two characteristics of polymers are the most influential on the size and mass of polymer chain, the idea of the project was to see if by controlling r you could control the size and mass of the unsaturated polyester chain.

The products of unsaturated polyester crosslinking with styrene are very enduring and resistant, and therefore they have very large practical application in boat and composite materials manufacturing (Dvornić 1991).

The method for polyester synthesis was high-temperature polyesterification (Đonlagić 1997) during which the gain of water was monitored, because volume of water determines p (Dvornić 1991). The medium degree of polymerization was determined with Carothers's equation:

$$\bar{X}_n = (1 + r) / (1 + r - 2rp);$$

molar mass of medium representation n was determined with medium degree of polymerization (Dvornić 1991); experimental method for medium molar mass of unsaturated polymer chain (n) determination was steam osmometry (Đonlagić 1997), and results of the last method were compared to theoretical results obtained by usage of Carothers's equation and \bar{X}_n .

Characterization of terminal groups on polyester chains (the carboxyl number) was determined by volumetric analysis with potassium-hydroxide standard solution (Đonlagić 1997).

Unsaturated polyesters were crosslinked with styrene (Đonlagić 1997).

The results show that with the increase of r in samples, p also increases. Thus reactions where the value of r is near 1 are more favoured because the molar relation between the carboxyl and hydroxyl group is almost equal. Using the Carothers's equation we can see that with the increase of r and p , \bar{X}_n and \bar{M}_n are also increased. Thus we can conclude that by controlling r the size and mass of unsaturated polyester chain are also controlled. Carboxyl number is used to approximately determine the functional group on the terminal of unsaturated polyester chain.

Results show that in samples 1 and 2 hydroxyl groups are mostly dominant on both terminals of unsaturated polyester chains, while in sample 3 it is most likely that carboxyl group could be found on one terminal of the unsaturated polyester chain.

Results of medium molar mass of unsaturated polyester chains determined by usage of Carothers's equation and \bar{X}_n show great resemblance with results of medium molar mass determined with steam osmometry method.

Products of unsaturated polyester crosslinking are enduring and resistant, and crosslinked sample number 3 is the most resistant and most enduring, because it's medium molar mass is largest.

By controlling r we could control the size and mass of unsaturated polyester chain and the endurance and resistance of crosslinked unsaturated polyester, which has large application in practice.

