

---

Miloš Trajković

# Uticaj $Fe^{3+}$ jona kao katalizatora u reakciji kopolimerizacije akrilne i maleinske kiseline

---

*Maleinski anhidrid (MA) spada u grupu jedinjenja koja teško homopolimerizuju. Cilj ovog rada je bio da se poveća stepen ugrađivanja maleinske kiseline u kopolimer. Kao katalizator ove reakcije korišćeni su  $Fe^{3+}$  joni. Koncentracija  $Fe^{3+}$  jona je varirana u intervalu od 0.003 do 1.440 mmol/mol MA. Pri tome je utvrđeno da se povećanjem koncentracije  $Fe^{3+}$  jona (do vrednosti od 0.120 mmol/mol MA) količina ugrađene maleinske kiseline povećava, dok se daljim povećanjem koncentracije  $Fe^{3+}$  jona količina ugrađene maleinske kiseline smanjuje. Jonoizmenjivačkim kapacitetom kopolimera određen je stepen vezivanja  $Ca^{2+}$  jona, koji predstavlja karakteristiku kopolimera važnu za njegovu primenu.*

---

## Uvod

Zahvaljujući svojim karakteristikama, polimerne supstance imaju veliki značaj i raznovrsnu primenu. Sintetišu se na različite načine. Proces formiranja polimera može biti takav da se polimer formira od identičnih monomernih jedinica, kada nastaje homopolimer, ili od dve različite monomerne jedinice, kada se formira kopolimer, dok ter-polimeri nastaju ugradnjom tri različite vrste monomernih jedinica u polimerni molekul.

Maleinski anhidrid spada u grupu monomera koji se veoma teško homopolimerizuju, ali lako kopolimerizuju sa drugim monomerima. Reakcija kopolimerizacije maleinskog anhidrida sa znatno reaktivnijom akrilnom kiselinom se odigrava pod određenim reakcionim uslovima.

Nastali polimeri polikiselina ili soli polikiselina mogu da  $Na^+$  jon zamene jonima drugih alkalnih ili zemnoalkalnih metala, pa se koriste generalno za omekšavanje vode. Kopolimeri akrilne i maleinske kiseline su veliku primenu našli u industriji deterdženata i sredstava za čišćenje.

Inicijator lančane reakcije kopolimerizacije akrilne i maleinske kiseline je vodonik peroksid. Ranija ispitivanja su pokazala da su  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  katalizatori u reakcijama razlaganja vodonik peroksida (Frankenburg *et al.* 1952.).

Cilj ovog rada je bio da se ispita uticaj  $Fe^{3+}$  jona na reakciju kopolimerizacije akrilne i maleinske kiseline.

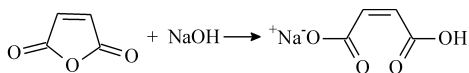
## Materijal i metode

**Postupak kopolimerizacije akrilne i maleinske kiseline.** U odmerenu količinu rastvora NaOH (2.10 g) dodavan je čvrst anhidrid maleinske kiseline (1.96 g). Reakcija je egzotermna i pri njoj dolazi do rastvaranja anhidrida maleinske kiseline. Zatim se u reakcionu smešu dodaje rastvor  $Fe^{3+}$  jona. Akrilna kiselina, kao reaktivniji monomer, se dodaje u pet porcija – najpre 25% od ukupne količine, zatim 15% i na kraju po 20%. Inicijator je vodonik peroksid, a aktivator amonijum peroksodisulfat. Vodeni rastvor koji sadrži vodonik peroksid i amonijum peroksodisulfat se ukapava konstantnom brzinom u toku reakcije. Vreme trajanja reakcije kopolimerizacije akrilne i maleinske kiseline je 140 minuta, a temperatura vodenog kupatila je 100°C. Kako se u toku sinteze povećava viskoznost smeše, mešanje je sporije, pa se dodaje voda i pri tome vodi računa da u svakom trenutku mešanje bude vrlo intenzivno. Reakcije kopolimerizacije su izvedene pri sledećem molskom odnosu  $n_{a.k.} : n_{m.a.} : n_{H_2O_2} : n_{H_2O} = 3 : 2 : 47 \cdot 10^{-3} : 17$  (Živković 1997).

---

Miloš Trajković (1985), Vranje, Marije Kiri 4/A, učenik 4. razreda Gimnazije "Bora Stanković" u Vranju

### Reakcija neutralizacije maleinskog anhidrida sa NaOH.

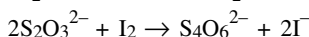
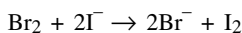
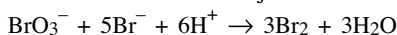


U eksperimentu su korišćene sledeće supstance:

- natrijum hidroksid (38% rastvor);
- akrilna kiselina, p. a. čistoće;
- amonijum peroksidisulfat, p. a. čistoće;
- vodonik peroksid;
- anhidrid maleinske kiseline (MA), p. a. čistoće;
- gvožđe(III)nitrat, p. a. čistoće.

**Određivanje stepena potpunosti reakcije.** Stepen potpunosti reakcije, odnosno neizreagovali Na-maleinat je određivan bromatometrijom (Savić i Savić 1990).

Mehanizam bromatometrije:



Masa neizreagovalog MA:

$$m = \left( \frac{3 \cdot m(\text{KBrO}_3)}{M(\text{KBrO}_3)} - 2 \cdot C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \right) \cdot$$

$$\cdot M(\text{Na-maleinat})$$

gde je:

$m$  – masa u gramima

$M$  – molarna masa u g/mol

$C$  – koncentracija u mol/dm<sup>3</sup>

$V$  – zapremina u dm<sup>3</sup>

**Određivanje jonoizmenjivačkog kapaciteta sintetisanih kopolimera.** Jonoizmenjivački kapacitet predstavlja količinu jednog jona koja se izmeni drugim jonom u nekom jedinjenju. U dobijenom kopolimeru izmenjivan je Na<sup>+</sup> jon sa Ca<sup>2+</sup> jonom. Stepen vezivanja Ca<sup>2+</sup> jona predstavlja osnovnu karakteristiku kopolimera koja je važna za njegovu primenu. Količina vezanih Ca<sup>2+</sup> jona za sintetisane kopolimere se određuje kao broj mg CaCO<sub>3</sub> po gramu uzorka.

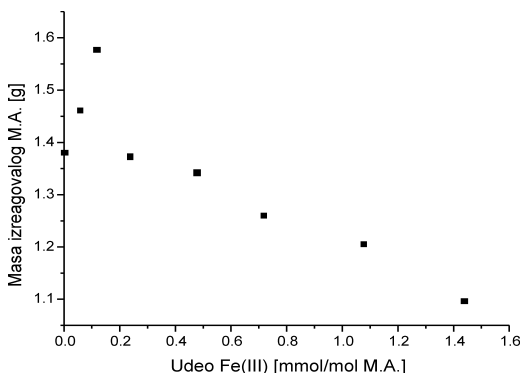
Za određivanje jonoizmenjivačkog kapaciteta sintetisanih kopolimera odmeri se određena količina

suvog kopolimera, koji se zatim rastvara u vodi, dodaje se oko 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (kao indikator za kalcijum) i rastvor se titruje standardnim rastvorom Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ( $c = 0.05 \text{ mol/dm}^3$ ) do zamućenja. Pojava zamućenja znači da kopolimer više ne vezuje Ca<sup>2+</sup> jone i da se Ca<sup>2+</sup> taloži kao CaCO<sub>3</sub>.

## Rezultati i diskusija

U reakciji kopolimerizacije akrine kiseline i maleinskog anhidrida varirana je koncentracija Fe<sup>3+</sup> jona u navedenom intervalu (ukupno osam različitih koncentracija). Za svaku koncentraciju Fe<sup>3+</sup> jona su urađene po 2 probe.

Za stepen potpunosti reakcije su dobijeni rezultati koji su prikazani na grafiku (slika 1).



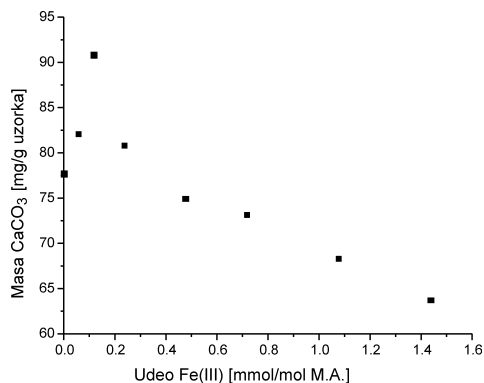
Slika 1.

Zavisnost količine izreagovalog maleinskog anhidrida od molskog udela Fe<sup>3+</sup> jona

Figure 1.

Dependance of maleic acid anhydride consumption from quantity and Fe<sup>3+</sup> ion molar fraction

Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da se pri povećanju koncentracije Fe<sup>3+</sup> jona (do 0.120 mmol/mol MA) povećava količina ugrađene maleinske kiseline, dok se daljim povećanjem koncentracije Fe<sup>3+</sup> jona količina ugrađene maleinske kiseline smanjuje, jer Fe<sup>3+</sup> joni u višku stvaraju veći broj hidroksilnih radikala. Samim tim veći je i broj započetih lanaca, pa će za svaki lanac biti na raspolaganju manje monomera i veća je verovatnoća da će se rast lanca zaustaviti sudarom sa drugim rastućim lancem. Može se pretpostaviti takođe da Fe<sup>3+</sup> joni u velikom višku direktno reaguju sa hidroksil radikalima stvorenim termalnim razlaga-



Slika 2.

Zavisnost mase CaCO<sub>3</sub> po gramu suvog kopolimera od molskog udela Fe<sup>3+</sup> jona

Figure 2.

Dependence of CaCO<sub>3</sub> mas, per gram of dry copolymer from Fe<sup>3+</sup> ion molar fraction of the solution

njem peroksida i na taj način smanjuju broj slobodnih radikala koji učestvuju u inicijalnom stupnju reakcije kopolimerizacije.

Na osnovu rezultata dobijenih pri određivanju stepena potpunosti reakcije (količina izreagovalog MA) može se zaključiti da će se u uzorcima u kojima je najviše MA izreagovalo biti najviše Ca<sup>2+</sup> jona vezano, što je potvrđeno određivanjem jonoizmenjivačkog kapaciteta kopolimera. Ovi rezultati su prikazani na slici 2.

## Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da koncentracija Fe<sup>3+</sup> jona utiče na reakciju kopolimerizacije na sledeći način:

1. Stepen potpunosti reakcije kopolimerizacije akrilne kiseline i maleinskog anhidrida, izražen kao procenat neizreagovalog maleinskog monomera, značajno se menja sa povećanjem koncentracije Fe<sup>3+</sup> jona u reakcionoj smeši. Na početku sa povećanjem koncentracije Fe<sup>3+</sup> jona povećava se i ugradnja maleinskog anhidrida sve do udela od 0.120 mmol/mol MA, dok se sa daljim povećanjem koncentracije Fe<sup>3+</sup> jona smanjuje ugradnja maleinskog anhidrida u kopolimer.

2. Jonoizmenjivački kapacitet dobijenih kopolimera ima isti trend kao i stepen potpunosti reakcije.

Na osnovu ovih rezultata proizilazi da Fe<sup>3+</sup> jon katalitički deluje na reakciju kopolimerizacije sa udelom Fe<sup>3+</sup> manjim od 0.120 mmol/mol MA. Sa udelom većim od 0.120 mmol/mol MA Fe<sup>3+</sup> joni inhibitorno deluju, jer Fe<sup>3+</sup> joni u višku stvaraju veći broj hidroksilnih radikala.

## Literatura

Frankeburg W.G., Komarewsky V.I. and Rideal E.K. 1952. Baxendale in *Advances in Catalysis. Polymers*, **4**: 39

Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije*. Sarajevo: Svjetlost

Živković O. 1997. *Ispitivanje stepena potpunosti reakcije kopolimerizacije akrilne i maleinskog anhidrida u otvorenim sistemima*. Niš: Prirodnomatematički fakultet Niš, Departman za hemiju

Miloš Trajković

## Influence of Fe<sup>3+</sup> Ions as Catalysts in the Copolymerization of Acrylic and Maleic Acid

The maleic acid anhydride belongs to a group of compounds which can hardly be homopolymerized. The aim of this research was to increase the degree of maleic acid incorporation into the copolymer. Fe<sup>3+</sup> ions were used as catalysts. The concentration of Fe<sup>3+</sup> ions was varied from 0.003 to 1.440 mmol/mol of maleic acid. It was concluded that the amount of incorporated maleic acid increases with the increase of Fe<sup>3+</sup> ion concentration up to 0.120 mmol/mol maleic acid, while the further increase of Fe<sup>3+</sup> ion concentration causes a decrease in the amount of incorporated maleic acid. The degree of Ca<sup>2+</sup> ion bonding was determined by the ion-changing capacity of the copolymer. This degree is an important characteristic for the use of the copolymer.

