

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Ajda DOBNIK

**SINTEZA PERFLUORIRANEGA AKRILATNEGA
OLIGOMERA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

SINTEZA PERFLUORIRANEGA AKRILATNEGA OLIGOMERA

Diplomsko delo

Študentka: Ajda DOBNIK
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentorica: izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor: asist. Janez SLAPNIK, mag. inž. tehnol. polim.

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisana Ajda Dobnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, 19.09.2024

Podpis: 

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem izr. prof. dr. Ireni Pulko za neprecenljivo strokovno pomoč in usmeritve pri pisanju diplomskega dela ter za čas, ki mi ga je z velikodušnostjo namenila.

Zahvaljujem se somentorju asist. Janezu Slapniku, mag. inž. tehnol. polim. za njegov strokoven nadzor in podporo pri razvoju diplomskega dela.

Posebna zahvala gre tudi Luciji Kotnik, ki mi je vedno stala ob strani in mi pomagala pri vseh vprašanjih glede eksperimentalnega dela. Njena pomoč in podpora sta bili ključni za uspešno izvedbo diplomskega dela.

Iskreno sem hvaležna tudi svoji družini, ki mi je omogočila študij in me ves čas podpirala ter spodbujala. Vaša potrpežljivost in spodbuda sta bili ključni v vseh letih mojega študija.

Zahvaljujem se vsem drugim, ki so mi nudili pomoč, podporo in koristne nasvete pri izdelavi diplomskega dela.

POVZETEK

Sinteza perfluoriranega akrilatnega oligomera

V diplomskem delu smo sintetizirali perfluoriran akrilatni oligomer s polimerizacijo fluoriranih akrilatnih monomerov v prisotnosti perfluoriranih reagentov. Pri sintezi smo uporabili dva različna katalizatorja, in sicer dibutiltin dilaurat (DBTDL) in triazabiklodecen (TBD), pri čemer se je katalizator DBTDL izkazal kot primernejši. Sintetizirane produkte smo karakterizirali z analitičnimi metodami: Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR) za identifikacijo funkcionalnih skupin in spremljanje kemijskih reakcij med sintezo, ter termogravimetrično analizo (TGA) za določitev termične stabilnosti. Ugotovili smo, da smo uspešno sintetizirali perfluoriran akrilatni oligomer z uporabo katalizatorja DBTDL, kar potrjujejo FTIR spektri s karakterističnimi funkcionalnimi skupinami. Dokazali smo, da sintetizirani polimeri ustrezajo zahtevanim kemijskim specifikacijam.

Ključne besede:

Perfluoriran oligomer, hidroksiakrilat, poliuretan, FTIR, TGA

SUMMARY

Synthesis of perfluorinated acrylate oligomer

In this thesis, a perfluorinated acrylate oligomer was synthesised by polymerisation of fluorinated acrylate monomers in the presence of perfluorinated reagents. Two different catalysts were used in the synthesis, namely dibutyltin dilaurate (DBTDL) and triazabicyclododecene (TBD), where DBTDL proved to be the more suitable catalyst. The synthesised products were characterised by analytical methods: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for identification of functional groups and monitoring of chemical reactions during synthesis, and thermogravimetric analysis (TGA) for determination of thermal stability. We found that a perfluorinated acrylate oligomer was successfully synthesised using the DBTDL catalyst, as confirmed by FTIR spectra with characteristic functional groups. We have demonstrated that the synthesised polymers meet the required chemical specifications.

Keywords:

Perfluorinated oligomer, hydroxyacrylate, polyurethane, FTIR, TGA

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji in teze	1
1.2	Uporabljene metode	1
2	TEORETIČNI DEL	2
2.1	Predstavitev poliuretanov	2
2.2	Zgodovina poliuretanov	2
2.3	Kemijske lastnosti poliuretanov	2
2.4	Polioli	4
2.5	Izocianati	6
2.6	Direktna adicija	7
2.7	Obratna adicija	8
2.8	Aplikacije poliuretanov	8
2.8.1	Industrija premazov, lepil, tesnil in elastomerov	8
2.8.2	Avtomobilska industrija	8
2.8.3	Aplikacije v medicini	9
2.8.4	Fluorirani materiali	9
3	EKSPERIMENTALNI DEL	10
3.1	Uporabljene kemikalije	10
3.2	Izvedba eksperimentov	10
3.3	Izračuni	12
3.4	Karakterizacija	13
3.4.1	Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija	13
3.4.2	Termogravimetrična analiza TGA	14
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	16
4.1.1	Sinteza hidroksiakrilatnega derivata	16
4.1.2	Sinteza s PFPE diolom	17
4.2	Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija	19
4.2.1	Reakcija MDI in hidroksiakrilata v prisotnosti katalizatorja	21
4.2.2	Reakcija TDI in hidroksiakrilata v prisotnosti katalizatorja	21
4.2.3	Sinteza z MDI visokomolekularnega uretanskega akrilata	22
4.2.4	Sinteza z TDI visokomolekularnega uretanskega akrilata	23
4.3	Termogravimetrična analiza	24
5	SKLEP	26
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
	SEZNAM SLIK	29
	SEZNAM TABEL	30
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	31
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32

1 UVOD

Poliuretani so izjemno vsestranski razred polimerov, ki igrajo ključno vlogo v številnih industrijskih panogah, vključno s proizvodnjo pen, elastomerov, premazov in drugih naprednih materialov. Njihova uporaba se je začela v 20. stoletju, ko je dr. Otto Bayer prvič uspešno sintetiziral poliuretane na industrijski ravni, kar je privedlo do njihove široke uporabe in prevlade na trgu v petdesetih letih prejšnjega stoletja. Danes poliuretani zavzemajo enega najpomembnejših tržnih deležev v plastični industriji in industriji premazov, lepil, tesnil in elastomerov, zaradi česar so nepogrešljivi v številnih inženirskih aplikacijah, od obutve do premazov za letalsko industrijo [1].

1.1 Cilji in teze

Ključni cilj v tem diplomskem delu je sintetizirati perfluoriran akrilatni oligomer višje molekulske mase ter ga karakterizirati. Osredotočili smo se na proučitev sinteznih postopkov, identifikacijo njihovih prednosti in omejitev ter iskanje najboljših praks za izboljšanje sinteze.

V ta namen postavljamo več hipotez, ki predvidevajo vpliv različnih katalizatorjev in reakcijskih pogojev na izkoristek sinteze ter kakovost končnega produkta. Prva hipoteza se osredotoča na učinkovitost različnih katalizatorjev v sinteznem procesu, kjer pričakujemo, da bodo nekateri katalizatorji omogočili hitrejšo reakcijo in višji izkoristek, medtem ko bodo drugi lahko povzročali počasnejši potek reakcije in manjši izkoristek. Druga hipoteza predvideva, da bo optimizacija reakcijskih pogojev, kot so temperatura in čas reakcije, izboljšala izkoristek sinteze perfluoriranega akrilatnega oligomera ter njegove lastnosti.

Pričakujemo tudi določene omejitve, predvsem povezane s potrebo po ustreznem katalizatorju za uspešno izvedbo sinteze, kar lahko vpliva na kakovost in uporabnost končnega produkta v praksi.

1.2 Uporabljene metode

Sintetizirali smo perfluoriran akrilatni oligomer z reakcijo akrilatnih monomerov v prisotnosti perfluoriranih reagentov. Za izvedbo sinteze smo potrebovali katalizator. Sintetizirane oligomere smo karakterizirali z analitičnimi metodami. V našem primeru smo za analizo vzorcev uporabili metodi Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR) in termogravimetrično analizo (TGA).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Predstavitev poliuretanov

Poliuretani so izjemno vsestranski polimerni materiali, ki se pridobivajo s kemijsko reakcijo med diizocianati in polioli. Izboljšali so kakovost sodobnega življenja zaradi širokega spektra uporab, kot so izolacijske pene v hišah in stavbah za uravnavanje temperature, fleksibilne pene v avtomobilskih sedežih in pohištvu, dušilci v čevljih za udobje ter premazi za zaščito lesa in kovinskih materialov ali estetskih učinkov, pakiranje in medicinski pripomočki. Razumevanje odvisnosti med strukturo in lastnostmi poliuretanov je ključni element pri oblikovanju novih materialov z izboljšanimi lastnostmi [2].

2.2 Zgodovina poliuretanov

Poliuretani so bili prvič sintetizirani in razviti s strani dr. Otta Bayerja in njegovih sodelavcev v Nemčiji leta 1937. Najprej so bil razviti skozi osnovno reakcijo poliadicije, reakcije med diizocianatom in poliolum. To odkritje je pripeljalo do prvih praktičnih uporab poliuretanov v industrijskem merilu [3].

Poliuretani vključujejo uretansko vez, ki se tvori pri reakciji med alkoholom in izocianatom. Reakcija je dokaj enostavna in poteče že pri sobni temperaturi. Ta enostavnost sinteze in širok nabor možnih diizocianatov ter di- in poliolum omogoča poliuretanom prilagajanje različnim potrebam in zahtevam [4].

Elastični poliuretan se lahko pripravi z uporabo linearnega polioluma z visoko molekularno maso in nizko funkcionalnostjo, medtem ko se trdi poliuretan običajno sintetizira z uporabo polioluma z aromatskimi skupinami, nizko molekularno maso in večjo funkcionalnostjo, kar omogoča zamreženje. Te razlike v strukturi omogočajo poliuretanom širok razpon lastnosti, kot so elastičnost, trdnost, odpornost na obrabo in kemično odpornost, kar jih naredi primerne za številne aplikacije v različnih industrijah [4].

Poleg tega je bil razvoj poliuretanov dispergiranih v vodnem mediju posebej pomemben za aplikacije v premazih, saj omogočajo dobro ravnovesje med hidrofobnimi in hidrofiliimi lastnostmi [4].

2.3 Kemijske lastnosti poliuretanov

Poliuretani so kompleksni polimerni materiali, ki se ponašajo z raznolikimi kemijskimi lastnostmi, ki jih je mogoče prilagoditi za številne aplikacije. Ključna značilnost poliuretanov je prisotnost uretanske vezi (-NHCOO-), ki povezuje segmente polimerne verige. Sinteza poliuretanov temelji na reakciji med hidrosilnimi skupinami (iz polioluma) in izocianatnimi skupinami, ki so izjemno reaktivne in omogočajo hitro formiranje trdne poliuretanske mreže. Poliuretani so lahko segmentirani, kar pomeni, da vsebujejo

mehke in trde segmente. Ta segmentacija je ključna za nadzorovanje končnih mehanskih lastnosti, kot sta elastičnost in togost. Poleg tega se kemijska struktura poliuretanov lahko prilagaja, da se doseže željena hidrofobnost ali hidrofilnost poliuretana [4].

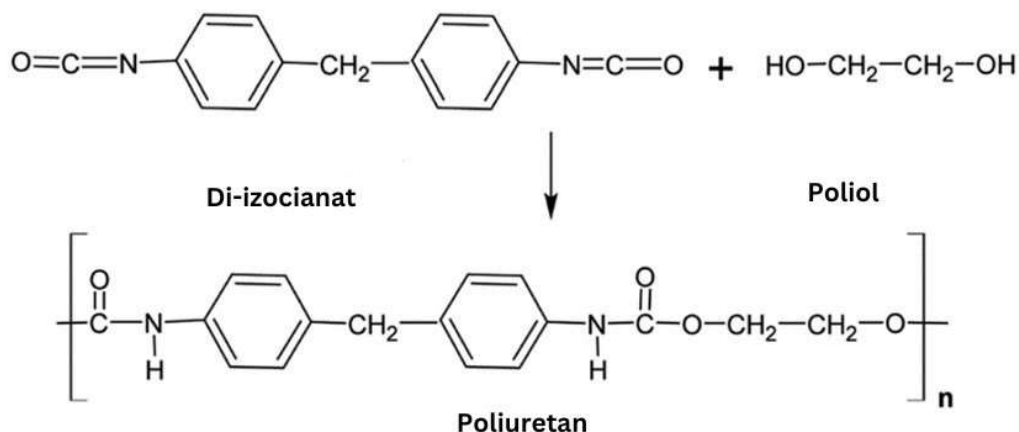
Polioli predstavljajo fleksibilni segment polimerne verige, ki pomembno vplivajo na elastičnost poliuretanov. V primeru prebitka poliola, praviloma dobimo končni produkt, ki je mehkejši in bolj hidrofilen. Izocianati so bolj reaktivne spojine, odgovorne za polimerizacijo in običajno predstavljajo trden in hidrofoben del poliuretanov [4].

Katalizatorji so ključni pri sintezi poliuretanov, saj povečajo reaktivnost med polioli in izocianati ter omogočajo reakcijo pri nižjih temperaturah, pogosto že pri sobni temperaturi. Penilci, kot je voda, so bistveni pri tvorbi penastih struktur poliuretanov. Poleg tega igrajo ključno vlogo pri formiranju celične strukture in morfologije s tvorbo mehurčkov med penjenjem [4].

Površinsko aktivne snovi so odgovorne za izboljšanje disperzije poliola in izocianata, s čimer zagotavljajo homogen sistem in stabilno celično strukturo. Njihova prisotnost pomaga pri minimiziranju sesedanja celic med postopkom utrjevanja [4].

Poliuretanom se dodajajo tudi različni dodatki z namenom zmanjšanja stroškov proizvodnje in zagotavljanja specifičnih lastnosti, kot so npr. zaviranje gorenja, zmanjšanje tvorbe dima med gorenjem, V odpornost in mehanska trdnost. Izbrana kombinacije kemijske strukture in dodatkov omogoča raznolike aplikacije poliuretanov v številnih aplikacijah [4].

Na sliki 1 vidimo splošno reakcijo sinteze poliuretana z reakcijo adicije med diizocianatom in diolom.



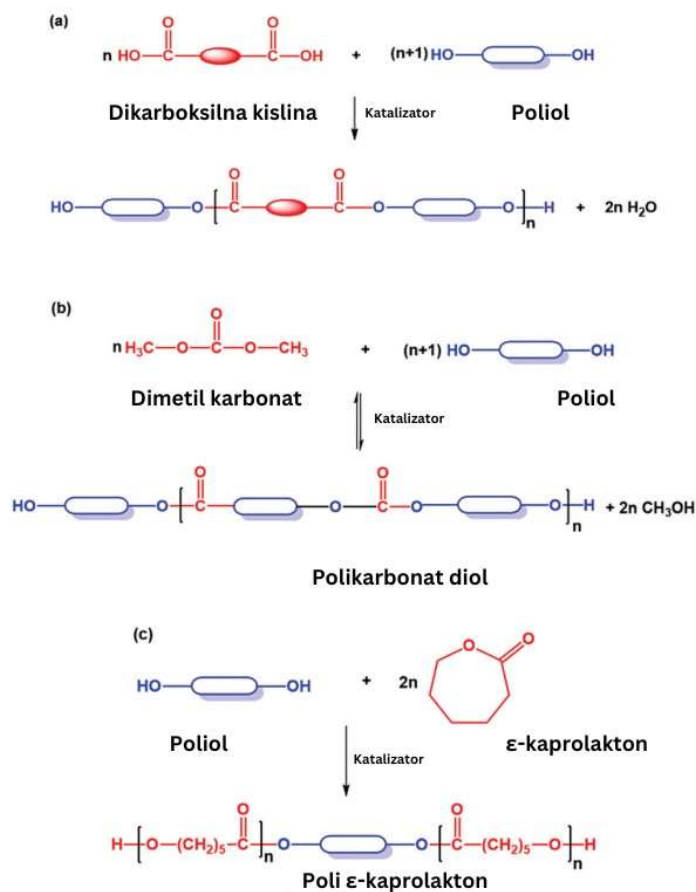
Slika 1: Reakcija sinteze poliuretana [4]

2.4 Polioli

Polioli so snovi z več kot eno funkcionalno hidroksilno skupino, lahko pa vsebujejo tudi estersko, etersko, amidno, akrilno, metaloidno in druge funkcionalne skupine. Polioli se večinoma razvrščajo v polieterske polirole in polieterske polirole. Polieterski polioli se sintetizirajo z reakcijo med epoksidom in spojino, ki vsebuje aktivni vodik. Ti nastanejo z dodajanjem etilen oksida ali propilen oksida polihidroksi spojini v prisotnosti katalizatorjev. Tipične polihidroksi spojine so glicerol, etilen glikol, propilen glikol in trimetilopropan (TMP). Polieterski polioli se lahko pripravijo tudi z reakcijo odpiranja obroča ali polimerizacijo epoksi monomerov [3].

Polioli so snovi, ki se uporabljajo za sintezo poliuretanov, saj omogočajo oblikovanje poliuretanov z različnimi lastnostmi. Približno 70 % svetovne proizvodnje poliuretanov obsega prožne in delno prožne pene, lepila, premaze, elastomere, tesnila in druge izdelke, ki so večinoma iz elastičnih poliuretanov. Visokomolekularni polioli z dolgimi alkilnimi segmenti se uporabljajo pri pripravi prožnih ali elastičnih poliuretanov zaradi dolgih linearnih verig, ki omogočajo prosto rotacijo. Omenjeni alkilni segmenti imajo nizko funkcionalnost (2–3) in omogočajo nizko stopnjo zamreževanja. Najpogosteje uporabljeni polioli za prožne poliuretane so polialkilen oksid polieterski polioli iz polialkilen oksidov, ki se lahko sintetizirajo iz oksiranov (adicijska reakcija) [4].

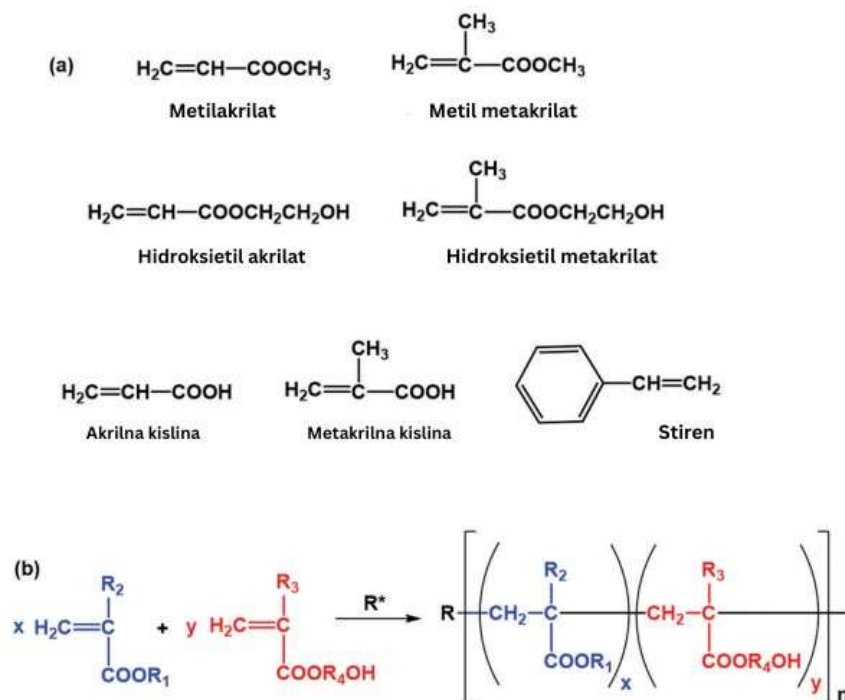
Poliester polioli so druga najpogosteje uporabljena vrsta poliolorov za sintezo poliuretanov. Poliuretani na osnovi poliestra so znani po lastnostih, kot so višja kristaliničnost (zaradi močnejših medmolekulskih interakcij med polimernimi verigami), višja termična stabilnost in večja ognjevarnost v primerjavi s polieter poliuretani. Ob izpostavljenosti vlagi in toploti v daljšem časovnem obdobju lahko pride do hidrolize. Sinteza poliester poliolorov poteka s polikondezacijsko reakcijo med polioli z dikarboksilnimi kislinami ali z reakcijo z odpiranja obroča cikličnih karbonatov ali laktonov (slika 2). Za reakcijo je potrebno stalno odstranjevanje vode, da se premakne ravnotežje v smeri nastanka poliester poliola [4].



Slika 2: Sinteza poliestera polioliolov [4]

Akrilni polioli so še ena skupina polioliolov, ki se pogosto uporabljajo pri pripravi poliuretanov. Sinteza akrilnih polioliolov poteka z radikalno adicijsko reakcijo. Vsaj eden od monomerov mora vsebovati hidroksialkino skupino, ki reagira z izocianatom. Široka strukturna raznolikost omogoča načrtovanje in pripravo polimerov z zelo različnimi lastnostmi. Na primer, metilmetakrilat in stiren predstavljata kratko strukturo, ki zagotavlja trdoto in odpornost na vodo. Druga prednost je prisotnost drugih reaktivnih skupin, kot so karboksilne kisline, zaradi česar je metilmetakrilat po nevtralizaciji enostavno topen v vodi. Ta lastnost omogoča disperzijo v polarnih topilih ali vodi in nizko viskoznost, kar je pomembno za nadaljnjo uporabo. Nekatere uporabe vključujejo viskozomogljive premaze za kovine zaradi ustrezne oprijemljivosti vodno disperzibilnih poliuretanov. Drugi vidik strukture se nanaša na enostavno implementacijo večjih stranskih skupin, kot so butilakrilat ali 2-etilheksilakrilat, ki polimerni verigi dajejo elastičnost, zaradi proste gibljivosti in manjše zgoščenosti [4].

Slika 3 prikazuje primer radikalne adicijske kopolimerizacijske reakcije. Reakcija poteka v prisotnosti iniciatorja in s počasnim dodajanjem komonomera, da se nadzoruje struktura končnega produkta.



Slika 3: Radikalna adicija [4]

2.5 Izocianati

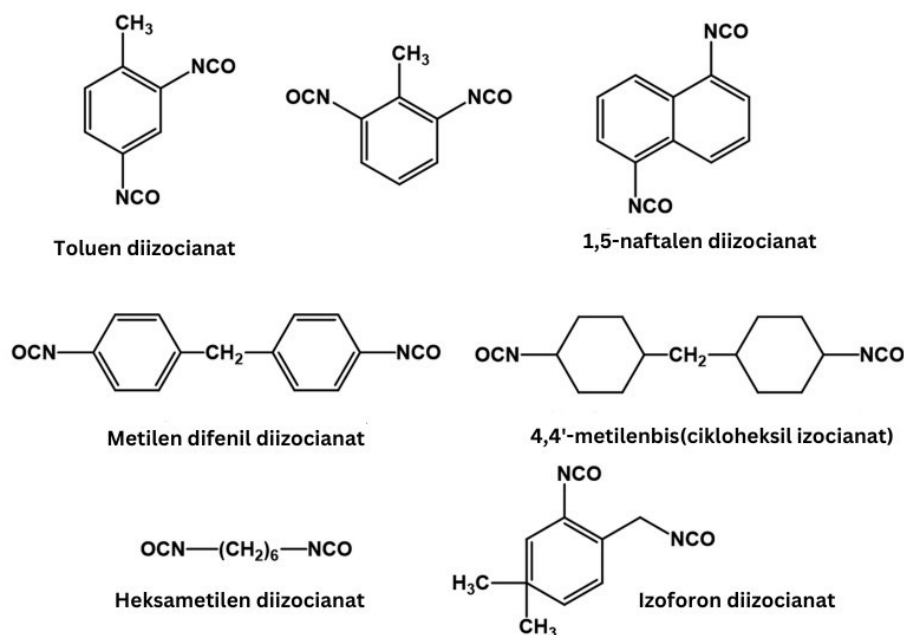
Izocianati imajo reaktivno skupino s strukturo $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, ki reagira s hidroksilno skupino pri čemer se tvori uretanska vez ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$). Število komercialno dostopnih izocianatov je precej manjše kot je število poliolov. Izocianati so visoko reaktivne spojine in se uporabljajo za različne industrijske namene [5].

Pri proizvodnji poliuretanov se običajno uporabljata dve vrsti izocianatov: alifatski in aromatski. Aromatski izocianati, kot sta toluen diizocianat (TDI) in metilen difenil diizocianat (MDI), vsebujejo aromatske strukture in so ključni za zagotavljanje togih segmentov v poliuretanskih strukturah, kar močno vpliva na lastnosti poliuretanov. Zaradi svoje relativno nizke cene in visoke reaktivnosti v primerjavi z drugimi diizocianati, sta TDI in MDI najprimernejša izocianata za industrijsko uporabo. Vendar aromatski izocianati niso stabilni na UV-svetlobi, kar povzroča, da med daljšo izpostavljenostjo UV-žarkom postanejo rjavkasti ali rumenkasti, zato se večinoma uporabljajo v aplikacijah vezanih na notranje prostore [3, 4].

Alifatski izocianati, kot sta heksametilen diizocianat (HMDI) in izoforon diizocianat (IPDI), se pogosteje uporabljajo v premazih, saj se dobro mešajo s pigmenti, ohranjajo sijaj in so stabilizirani proti UV-žarkom. Poliuretani z izocianatnimi končnimi skupinami so na splošno hidrofobni, kemično stabilni in bolj togi, medtem ko so poliuretani s hidroksilnimi končnimi skupinami hidrofilni, občutljivi na zunanje dejavnike in bolj fleksibilni [3, 4].

Ena glavnih skrbi glede izocianatov je njihova škodljivost za zdravje. Pri visokih temperaturah običajno prihaja do sproščanja hlapnih organskih spojin, za katere je znano, da imajo negativen vpliv na zdravje. Ena od rešitev tega problema je uporaba polimernih izocianatov, ki imajo visoke parne tlake. Drugi pristopi se osredotočajo na iskanje novih sintetičnih poti, ki ne uporabljajo izocianatov za proizvodnjo poliuretanov [3, 4].

Na sliki 4 so prikazani najbolj pogosto uporabljeni izocianati pri sintezi poliuretanov.



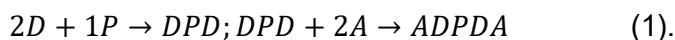
Slika 4: Izocianati [4]

Sinteza poliuretanov z vinilnimi končnimi skupinami lahko poteka z direktno ali obratno adicijo.

2.6 Direktna adicija

Tehnika neposrednega dodajanja izhaja iz tradicionalne kemije uretanov: diizocianat (D) najprej reagira s poliolum (P), pogosto v ekvivalentnem razmerju dveh izocianatnih skupin na eno hidroksilno skupino, pri čemer nastane uretanski prepolymer. Nato se na nastali polimer veže hidroksi akrilat (A) [6].

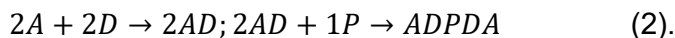
Idealizirana reakcija neposrednega dodajanja z difunkcionalnim poliolum je prikazana v enačbi 1 [6].



2.7 Obratna adicija

Pri t. i. obratni adiciji diizocianat najprej reagira s hidroksiakrilatom. Nastane produkt z izocianatno in vinilno končno skupino. Na izocianatne skupine se v naslednjem koraku veže poliol [6].

Idealizirana reakcija povratne adicije z difunkcionalnim poliolum je prikazana v enačbi 2 [6].



2.8 Aplikacije poliuretanov

2.8.1 Industrija premazov, lepil, tesnil in elastomerov

Poliuretan je v zadnjih nekaj desetletjih prevladoval v industriji premazov, lepil, tesnil in elastomerov zaradi svoje izjemne raznolikosti fizikalnih in kemijskih lastnosti, ki jih je mogoče prilagajati glede na končne potrebe uporabe ali izdelka. Da bi bil poliuretan primeren za aplikacije v premazni industriji mora imeti dober oprijem, visoko kemijsko odpornost, hitro sušenje in zelo dobro odpornost proti obrabi [3, 7, 8].

V zadnjih dveh desetletjih so številne raziskave pokazale, da je poliuretan odličen material za barvanje in površinske premaze. Nedavne raziskave so privedle do razvoja nelinearnih, hiperrazvejanih polimerov, ki imajo visok sijaj in prožnost. Vendar je iz literature razvidno, da so ti hiperrazvejani poliuretani pogosto gorljivi. Da bi odpravili to pomanjkljivost, so jih obdelali s spojinami, kot so dušik, halogeni ali fosfor. Za izdelavo nizkogorljivega hiperrazvejanega poliuretana so reagirali tris (bisfenol-A) monofosfat s polipropilen glikolom in ricinusovim oljem ter uporabili različne diizocianate, kot so TDI in HMDI [3, 7].

2.8.2 Avtomobilska industrija

Avtomobilska industrija je eno ključnih področij uporabe poliuretana, bodisi za udobje avtomobilskih sedežev ali za odpornost proti udarcem sprednjih odbijačev in karoserije avtomobila. Poliuretani se uporabljajo tudi v vratih in stropnih delih avtomobilov. Ena največjih prednosti uporabe poliuretana v primerjavi s kovino ali drugimi materiali, je poleg udobja, tudi zmanjšanje teže avtomobila, kar povečuje ekonomičnost porabe goriva in izboljšuje učinkovitost delovanja vozila. Prav tako se uporablja za izolacijo in dušenje zvoka [3, 9, 10].

Poliuretanski sedeži zagotavljajo visoko udobje za potnike. Poliuretanske pene imajo največji tržni delež med polimernimi penami. Zaradi svoje majhne gostote se lahko izdelujejo kot toge in lahke komponente, ki se uporabljajo kot strukturne oblike, odbijači, notranje plošče v letalih, vzdolžniki in jedra v plastičnih čolnih, ki so ojačani.

Te pene se uporabljajo tudi v več vrhunskih športnih avtomobilih kot sendvič strukture, saj PU zagotavlja izjemno toplotno izolacijo in večjo odpornost proti udarcem [3, 10].

Pri aluminijastih laminatih se kot glavno lepilo uporablja PU vezivo. Na oprijemljivost vpliva struktura uporabljenega poliola in izocianata. Ta lepila so pripravljena iz polikaprolaktonskih poliolorov in aromatskih oz. cikloalifatskih diizocianatov. Premazi ali barve na osnovi poliuretana niso novi materiali, vendar je razvoj nanopolnil in nanodelcev nedavno odprl novo področje za izboljšanje posebnih lastnosti [3].

2.8.3 Aplikacije v medicini

Uporaba poliuretana zajema številna področja medicine, kot so katetri, žilne proteze, srčni spodbujevalniki, materiali za rekonstrukcijsko kirurgijo (obloge za rane, prsni vsadki, čeljustna protetika, drugi vsadki itd.), porodništvo in ginekologija (kondomi, kontracepcijske gobice itd.) in tekstilni materiali (bolniške rjuhe, kirurške zavese, itd.) [3].

2.8.4 Fluorirani materiali

Fluorirani materiali se uporabljajo za oploščenje steklenih vlaken, zaradi nizkega lomnega količnika, ki je posledica prisotnosti atomov fluora. Atomi fluora, zaradi svoje visoke elektronegativnosti, vplivajo na optične lastnosti polimerov, kar omogoča ustvarjanje materialov z nizkim lomnim količnikom. To je ključnega pomena za učinkovito delovanje optičnih vlaken, kjer nizka vrednost lomnega količnika omogoča popolno notranjo refleksijo, s čimer se svetloba zadržuje v jedru vlakna in prenaša na dolge razdalje brez večjih izgub. Z uporabo fluoriranih polimerov se zmanjša odboj svetlobe in izboljša učinkovitost prenosa podatkov. Poleg tega so fluorirani materiali izjemno odporni na kemikalije in temperaturne spremembe, kar jih naredi idealne za optična vlakna v zahtevnih okoljih [1].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljene kemikalije

Za izvedbo eksperimentov smo uporabili toluen diizocianat (TDI, (TCI Europe N.V.)), metilen difenil diizocianat (MDI, (Sigma Aldrich)), hidroksiakrilat (TCI Europe N.V.), triazabicyklodecen (TBD, (Sigma Aldrich)), dibutilin dilaurat (DBTDL, (Sigma Aldrich)) in perfluoropolieterski diol (PFPE diol, (Fuzhou Topda New Material Co., Ltd)).

3.2 Izvedba eksperimentov

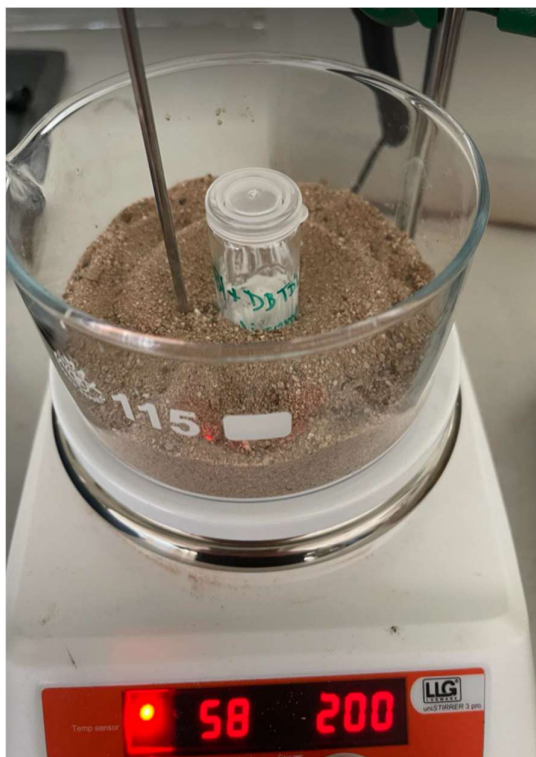
Eksperimente smo izvedli po postopku obratne adicije, saj je bil naš cilj, da sintetiziramo polifluoriran oligomer z visoko molekulsko maso. Kot je razvidno iz članka avtorjev K. W. Swiderski, I. V. Khudyakov, je večja molekulska masa dosežena pri tem načinu sinteze. V ta namen smo pripravili mešanice izocianata in hidroksiakrilata v molskem razmerju 1:1. Skupna masa vsake mešanice je znašala 2 g. Najprej smo izračunali maso glede na množinsko razmerje izocianata in hidroksiakrilata. V prvo mešanico smo dali 1,366 g MDI in 0,634 g hidroksiakrilata (vzorec 1). V drugo mešanico smo dodali 1,2 g TDI in 0,8 g hidroksiakrilata (vzorec 2). Mešanici smo mešali 2 h na magnetnem mešalu v peščeni kopeli pri temperaturi 60 °C (prikazano na sliki 5). Po dveh urah smo ugotovili, da nastane trd produkt, ki se ne meša več, zato smo pripravili novi mešanici s katalizatorjem. V tretjo mešanico smo dali 1,366 g MDI, 0,634 g hidroksiakrilata in 0,02 g katalizatorja TBD (vzorec 3). V četrto mešanico smo dali 1,2 g TDI, 0,8 g hidroksiakrilata in 0,02 g katalizatorja TBD (vzorec 4). Ponovno smo mešali 2 h na 60 °C. Tudi v tem primeru je nastal trd produkt, ki se je prenehal mešati. Postopek smo ponovili, le da smo uporabili drug katalizator. Uporabili smo 1,2 g TDI, 0,8 g hidroksiakrilata in 0,02 g katalizatorja DBTDL (vzorci 6, 8, 12, 14). V novo mešanico smo dali 1,366 g MDI, 0,634 g hidroksiakrilata in 0,02 g katalizatorja DBTDL (vzorci 5, 7, 11, 13). Mešali smo 2 h pri 60 °C. V tem primeru je nastala lepa viskozna zmes, ki smo jo mešali skupno 24 h, ker smo želeli ugotoviti optimalne pogoje sinteze. Po vsakih 2 h smo odvzeli nekaj produkta, da smo ga lahko kasneje karakterizirali. Ko smo bili zadovoljni s produkti, smo obema mešanicama dodali PFPE diol. Pri sintezi s TDI smo zatehtali 0,5 g produkta vzorca 12 in 3,44 g PFPE diola (vzorca 15, 16). Pri produktu MDI smo zatehtali 0,5 g produkta vzorca 11 in 2,73 g PFPE diola (vzorca 9, 10). Mase smo izračunali glede na množinsko razmerje. Obe mešanici smo mešali na peščeni kopeli pri 60 °C. Mešali smo 4 h. V obeh primerih smo odvzeli nekaj produkta za nadaljnjo karakterizacijo.

V tabeli 1 so navedene komponente vseh sintetiziranih vzorcev in čas sinteze. Pri vseh vzorcih je bila temperatura sinteze 60 °C.

Tabela 1: Pregled vzorcev

Oznaka vzorca v diplomskem delu	Oznaka vzorca v laboratoriju	Komponente vzorca	Čas sinteze (h)	Zahtehta (g)
1	822_2024_0016-1	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g)	2	2
2	822_2024_0016-2	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g)	2	2
3	822_2024_0016-3	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g) + TBD (0,2 g)	2	2,02
4	822_2024_0016-4	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g) + TBD (0,2 g)	2	2,02
5	822_2024_0016-5	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g) + DBTDL (0,2 g)	4	2,02
6	822_2024_0016-6	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g) + DBTDL (0,2 g)	4	2,02
7	822_2024_0016-7	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g) + DBTDL (0,2 g)	24	2,02
8	822_2024_0016-8	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g) + DBTDL (0,2 g)	24	2,02
9	822_2024_0016-9	Produkt z MDI (0,5 g) + PFPE diol (2,73 g)	2	3,23
10	822_2024_0016-10	Produkt z MDI (0,5 g) + PFPE diol (2,73 g)	4	3,23
11	822_2024_0016-11	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g) + DBTDL (0,2 g)	6	2,02
12	822_2024_0016-12	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g) + DBTDL (0,2 g)	6	2,02
13	822_2024_0016-13	MDI (1,366 g) + hidroksiakrilat (0,634 g) + DBTDL (0,2 g)	8	2,02
14	822_2024_0016-14	TDI (1,2 g) + hidroksiakrilat (0,8 g) + DBTDL (0,2 g)	8	2,02
15	822_2024_0016-15	Produkt sinteze 14 (0,5 g) + PFPE diol (3,44 g)	4	3,94
16	822_2024_0016-16	Produkt sinteze 14 (0,5 g) + PFPE diol (3,44 g)	6	3,94

Na sliki 5 je prikazana peščena kopel z vzorci, kjer smo izvajali mešanje s pomočjo magnetnega mešala.



Slika 5: Peščena kopel

3.3 Izračuni

Potrebno količino mase reagenta smo izračunali po enačbi 3:

$$n = \frac{m}{M} \quad (3),$$

pri čemer je:

- n - množina (mol),
- m - masa (g),
- M - molska masa (g/mol).

Iz osnovne enačbe smo izpeljali enačbo iz razmerja množin pri enačbi 4:

$$m(\text{diizocianat}) = \frac{m(\text{hidroksiakrilat}) \times M(\text{diizocianat})}{M(\text{hidroksiakrilat})} \quad (4),$$

pri čemer je:

- m - masa reagenta (g),
- M - molska masa (g/mol).

Iz osnovne enačbe smo izpeljali enačbo iz razmerja množin z dodatkom PFPE diola pri enačbi 5:

$$m(\text{PFPE diol}) = \frac{m(\text{produkt diizocianata}) \times M(\text{PFPE diol})}{M(\text{produkt diizocianata})} \quad (5),$$

pri čemer je:

- m - masa (g)
- M - molska masa (g/mol).

V tabeli 2 so navedene izračunane zatehte posameznih komponent vzorcev.

Tabela 2: Vrednosti izračunov

Reagenti	Masa (g)	Skupna masa (g)
m(hidroksiakrilat)	0,8	2
m(TDI)	1,2	
m(hidroksiakrilat)	0,634	2
m(MDI)	1,366	
m(hidroksiakrilat)	0,8	2,02
m(TDI)	1,2	
m(DBTDL)	0,02	
m(hidroksiakrilat)	0,634	2,02
m(MDI)	1,366	
m(DBTDL)	0,02	
m(MDI-HA derivat)	0,5	3,23
m(PFPE diol)	2,73	
m(TDI-HA derivat)	0,5	3,94
m(PFPE diol)	3,44	

3.4 Karakterizacija

3.4.1 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR) je spektroskopska metoda, s katero opazujemo interakcijo infrardeče svetlobe s snovjo. Vzorec osvetlimo z IR svetlobo. Pod vplivom IR svetlobe določenega območja pride do nihanja atomov. Infrardeči spekter je grafični prikaz prepustnosti ali absorpcije IR svetlobe. Med nihanjem atomov pride do sprememb v dipolnem momentu vezi, kar omogoča različne energijske nivoje zaradi elektromagnetnega valovanja. Molekule lahko nihajo z raztezanjem in upogibanjem v ali izven ravnine. Določeni deli spektra resonančno vzbudijo nihanje atomov v molekuli, kar povzroči absorpcijo svetlobe. Zaradi različne strukture molekul imajo te različne resonančne frekvence. FTIR se uporablja za identifikacijo vzorcev, analizo njihove sestave in odkrivanje prisotnosti nečistoč [11].

Vzorci smo testirali s spektrometrom Perkin Elmer Spectrum 65, ki je prikazan na sliki 6 z uporabo ATR tehnike. Meritve smo izvajali v območju od 600 cm^{-1} do 4.000 cm^{-1} z ločljivostjo 4 cm^{-1} .

Na sliki 6 je prikazan FTIR spektrometer, na katerem smo opravili analize.



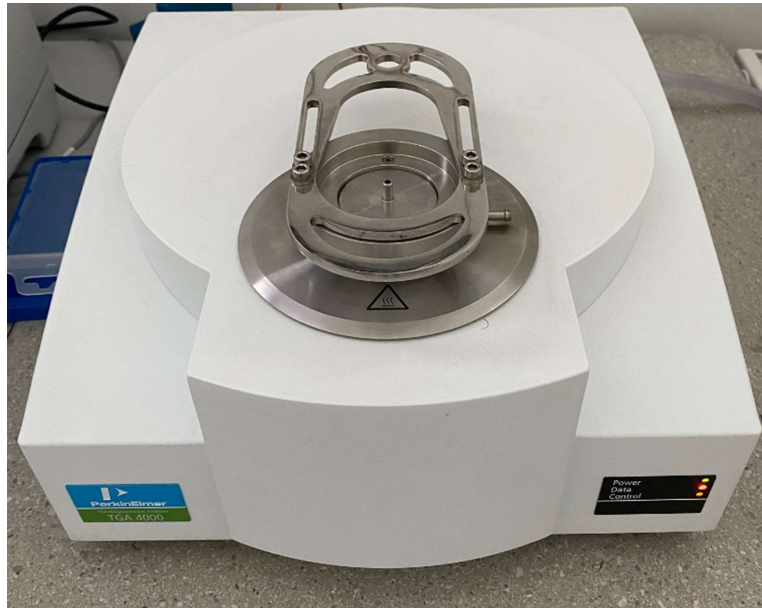
Slika 6: FTIR spektrometer

3.4.2 Termogravimetrična analiza TGA

Termogravimetrična analiza (TGA) je ena izmed termičnih metod karakterizacije, ki omogoča spremljanje sprememb mase (izgube ali prirastka) med segrevanjem ali ohlajanjem vzorca v določenem časovnem intervalu in po nastavljenem temperaturnem profilu. S TGA lahko kvantitativno določimo zmanjšanje mase zaradi izgube vode, topil, mehčal, nezreagiranih monomerov idr. Določimo lahko tudi delež anorganskih polnil. Prav tako lahko spremljamo procese, kot so piroliza, oksidacijska stabilnost v dušikovi ali kisikovi atmosferi in razgradnjo polimerov. Merilni aparat vključuje pečico z merilno celico, ki jo prepihujemo z izbranim plinom in zelo natančno tehtnico [12].

Vzorke smo analizirali s termogravimetričnim analizatorjem Perkin Elmer TGA 400, ki je prikazan na sliki 7. Vzorke smo segrevali od 40 °C do 550 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min v dušikovi atmosferi s pretokom plina 20 mL/min, 10 min na 550 °C v dušikovi atmosferi s pretokom plina 20 mL/min, izotermno pri 550 °C 5 min v kisikovi atmosferi s pretokom plina 20 mL/min.

Na sliki 7 je prikazan TGA analizator, na katerem smo opravili analize.



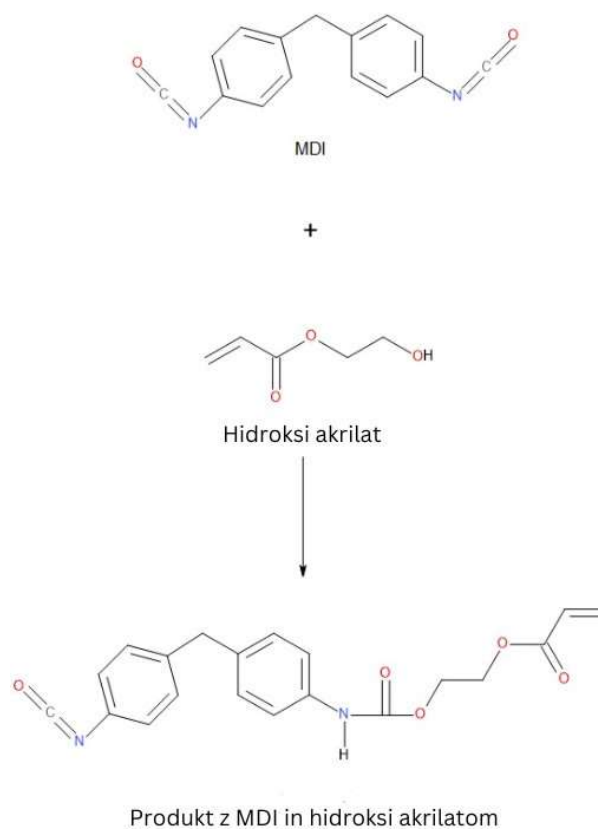
Slika 7: TGA analizator

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1.1 Sinteza hidroksiakrilatnega derivata

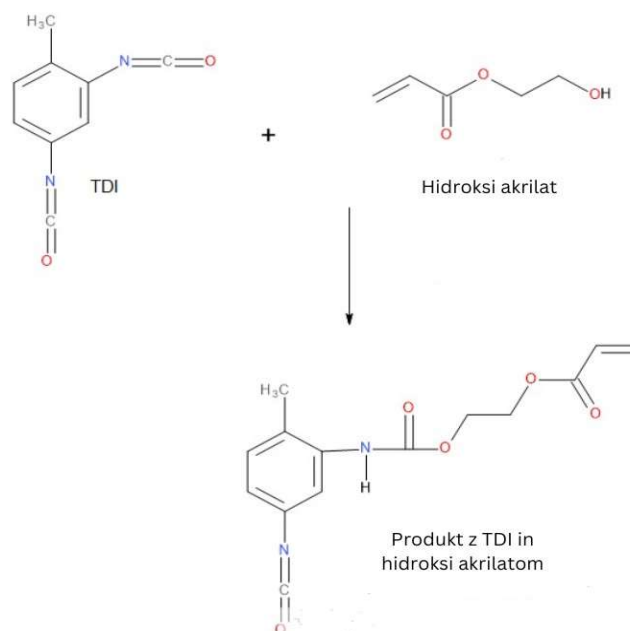
Pri sintezi hidroksiakrilatnega derivata smo uporabili metilen difenil diizocianat (MDI) in toluen diizocianat (TDI) kot reagenta in tako sintetizirali MDI-HA derivat oz. TDI-HA derivat. Reakcijo smo izvedli pri 60 °C. Izocianat reagira s hidroksi skupino hidroksiakrilata pri čemer nastane uretanska vez.

Na sliki 8 je prikazana reakcija sinteze med MDI in hidroksiakrilatom.



Slika 8: Reakcija med MDI in hidroksiakrilatom

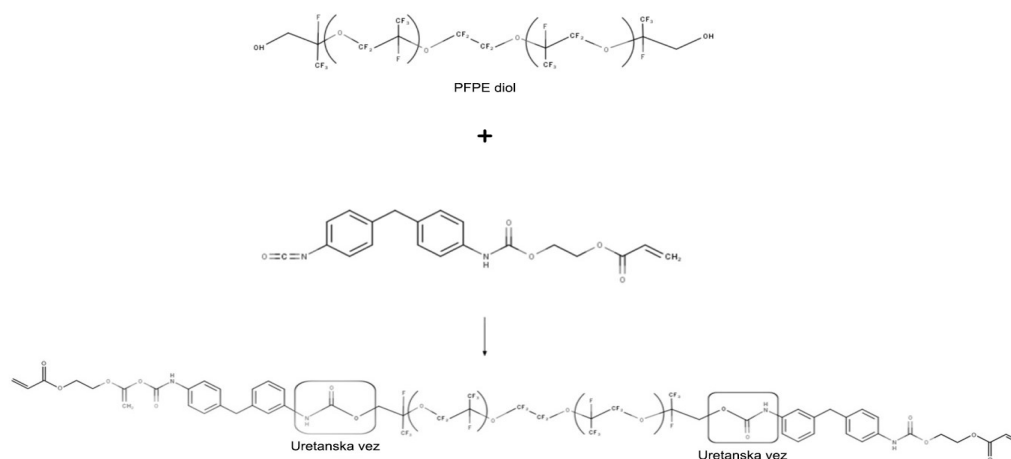
Na sliki 9 je prikazana reakcija sinteze med TDI in hidroksiakrilatom.



Slika 9: Reakcija sinteze s TDI in hidroksiakrilatom

4.1.2 Sinteza s PFPE diolom

Na sliki 10 je prikazana reakcija sinteze med hidroksiakrilatnim derivatom in PFPE diolom. PFPE diol med drugim vsebuje atome fluora in dve hidroksilni skupini na koncih molekule in zato reagira z izocianatno skupino hidroksiakrilatnega derivata, ki vsebuje izocianatno skupino in ima akrilatno skupino. Reakcija vodi do nastanka poliuretana, kjer so uretanske vezi na sliki 10, ki povezujejo osnovne enote, posebej označene. Končni produkt ima na obeh koncih akrilatno skupino. Celotna reakcija prikazuje, kako se iz začetnih spojin sintetizira poliuretan.



Slika 10: Nastanek uretanske vezi pri reakciji med hidroksiakrilatnim derivatom in PFPE diolom

Rezultati prvih poskusov brez katalizatorja (vzorec 1 in vzorec 2) so pokazali, da je reakcija med izocianati in hidroksiakrilatom hitro vodila do nastanka trdih produktov, kar je onemogočalo nadaljnje mešanje. Reakcija je bila izredno hitra, sintetizirani produkti pa za naš namen niso bili primerni.

V nadaljevanju smo pri sintezi uporabili katalizatorja TBD in DBTDL. Kot se je izkazalo tudi z uporabo TBD kot katalizatorja nismo uspeli preprečiti nastanka trdih produktov (vzorca 3 in 4). To kaže, da TBD ni primeren katalizator za to specifično reakcijo pri danih pogojih.

Uporaba DBTDL kot katalizatorja je prinesla boljše rezultate. S tem katalizatorjem smo uspeli sintetizirati viskozne produkte primerne za nadaljnjo uporabo (vzorci 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14).

V nadaljevanju smo produkte uspešno izvedenih sintez (vzorca 11 in 12) reagirali s PFPE diolom. Reakcija PFPE diola in produktov uspešno izvedenih sintez je potekala uspešno, pri čemer so nastali homogeni produkti, primerni za nadaljnjo uporabo. V obeh primerih (TDI in MDI) smo dosegli želene lastnosti produktov, kar kaže na uspešnost sinteze izvedene s katalizatorjem DBTDL.

Rezultati kažejo, da je za sintezo polimerov iz izocianatov in hidroksiakrilatov pri danih pogojih ključna uporaba ustreznega katalizatorja. DBTDL se je izkazal za primernega, saj omogoča nadzorovan potek reakcije, do prehitrega strjevanje produktov pa ne pride.

Na sliki 11 lahko vidimo razliko v izgledu nastalih produktov. Pri prvih treh vzorcih na sliki je bil uporabljen katalizator DBTDL, pri zadnjem pa TBD. V primeru slednjega je nastal trd produkt. Pri uporabi DBTL pa je viskozen produkt.



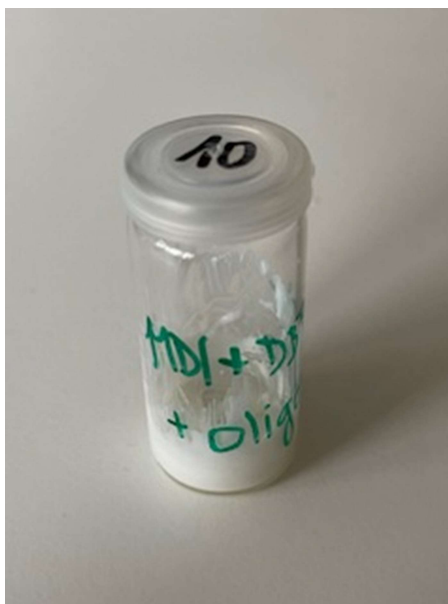
Slika 11: Levo vzorci z DBTDL (vzorci 5, 6, 12) in desno vzorec z TBD (vzorec 4)

Na sliki 12 so razvidni vzorci s katalizatorjem DBTDL glede na različna časovna obdobja. Pri vzorcih 11 in 12 smo sintezo izvajali 6 h. Nastal je viskozen produkt. Pri vzorcih 13 in 14, se je sinteza izvajala 8 h. Ugotovili smo, da je že po 8 h nastal trd, obarvan produkt. Glede na to, smo določili, da je najbolj optimalen čas sinteze od 4 do 6 h.



Slika 12: Levo vzorca z DBTDL po 6 h (vzorca 11 in 12) in desno vzorca z DBTDL po 8 h (vzorca 13 in 14)

Na sliki 13 je prikazan vzorec 10, produkt MDI in PFPE diola. Nastal je bel in viskozen produkt.



Slika 13: Vzorec z produktom MDI in PFPE diolom (vzorec 10)

4.2 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija

S FTIR spektroskopijo smo določili prisotnost funkcionalnih skupin, s čimer smo želeli potrditi uspešnost sinteze.

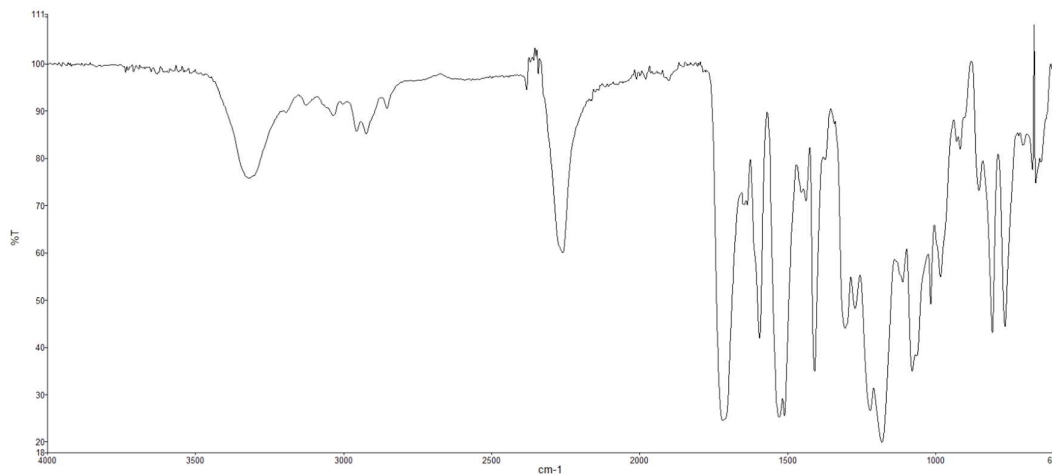
V tabeli 3 so podani karakteristični vrhovi funkcionalnih skupin izocianatne in akrilatne skupine in signali, prisotni pri naših vzorcih, kot so razvidni iz literature [11].

Tabela 3: FTIR spektri naših vzorcev

vzorec	valovno število (cm ⁻¹)	kemijska skupina/vez
Vzorec 13	1079	C–O raztezanje (primarni ali sekundarni alkoholi)
	1181	C–O raztezanje (esterske skupine)
	1221	C–O raztezanje (esterske skupine)
	1510, 1595	Aromatski obroč (C=C)
	1720	C=O raztezanje (karbonilne skupine v uretanskih vezeh, akrilatnih skupinah, esterskih skupinah)
	2260	N=C=O (izocianatne skupine)
Vzorec 14	1072	C–O–C raztezanje (etrške ali esterske skupine)
	1181	C–O raztezanje (esterske skupine)
	1407	C–H upogibanje (metilne in metilenske skupine)
	1531	C=C raztezanje (aromatski obroč)
	1595	C=C raztezanje (aromatski obroč)
	1708	C=O raztezanje (karbonilne skupine v uretanskih vezeh, akrilatnih skupinah, esterskih skupinah)
	2269	N=C=O (izocianatne skupine)
	3321, 3302	O–H raztezanje
Vzorec 10	1120	C–F raztezanje
	1187	C–O–C raztezanje
	1229	C–O raztezanje
	1304	C–N raztezanje (uretanske in amidne skupine)
	1535	N–H upogibanje (uretanske in amidne skupine)
	1598	Aromatsko C=C raztezanje (aromatski obroči)
	1718, 1704	C=O raztezanje (karbonilne skupine v uretanskih vezeh, akrilatnih skupinah, esterskih skupinah)
	3326	N–H raztezanje (uretanske in amidne skupine)
Vzorec 16	979	Upogibanje izven ravnine C–H (aromatski obroči ali druge nepolarne skupine)
	1183	C–O–C raztezanje
	1229, 1220	C–F raztezanje / C–O raztezanje (perfluorirane spojine, esterske skupine)
	1304	C–N raztezanje (uretanske in amidne skupine)
	1413	C–H upogibanje (metilne in metilenske skupine)
	1537	N–H upogibanje (uretanske in amidne skupine)
	1717	C=O raztezanje (karbonilne skupine v uretanskih vezeh, akrilatnih skupinah, esterskih skupinah)

4.2.1 Reakcija MDI in hidroksiakrilata v prisotnosti katalizatorja

Na sliki 14 je FTIR spekter produkta sinteze MDI in hidroksiakrilata sintetiziran v prisotnosti katalizatorja (vzorec 13).

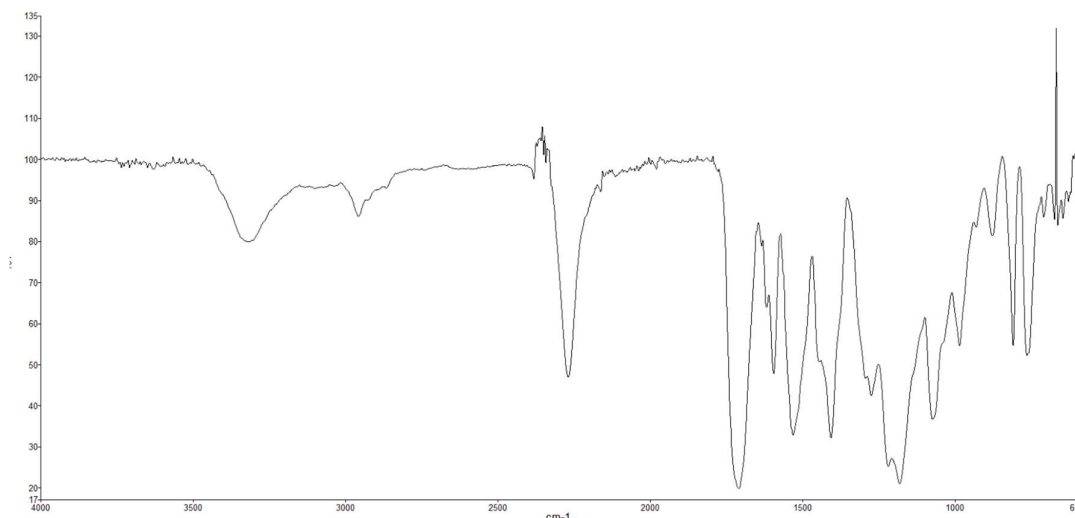


Slika 14: FTIR spekter produkta reakcije MDI in hidroksiakrilata (vzorec 13)

Pri reakciji med hidroksiakrilatom in MDI v razmerju 1:1 ostane ena izocianтна skupina nezreagirana, kar potrjuje FTIR spekter vzorca 13 s trakom pri 2260 cm^{-1} . Prisotnost traku pri 1720 cm^{-1} , nakazuje na prisotnost karbonilne skupine v akrilatnih ali estrskih komponentah. Aromatski obroči, ki izhajajo iz MDI, so bili potrjeni s trakovi pri 1595 cm^{-1} in 1510 cm^{-1} . Prisotnost trakov pri 1221 cm^{-1} in 1181 cm^{-1} kaže na raztezanje C–O vezi, kar je značilno za estrske skupine v hidroksi akrilatu. Trak pri 1079 cm^{-1} potrjuje prisotnost C–O vezi, specifične za hidroksilno skupino akrilata.

4.2.2 Reakcija TDI in hidroksiakrilata v prisotnosti katalizatorja

Na sliki 15 je FTIR spekter produkta sinteze TDI in hidroksiakrilata sintetiziran v prisotnosti katalizatorja (vzorec 14).

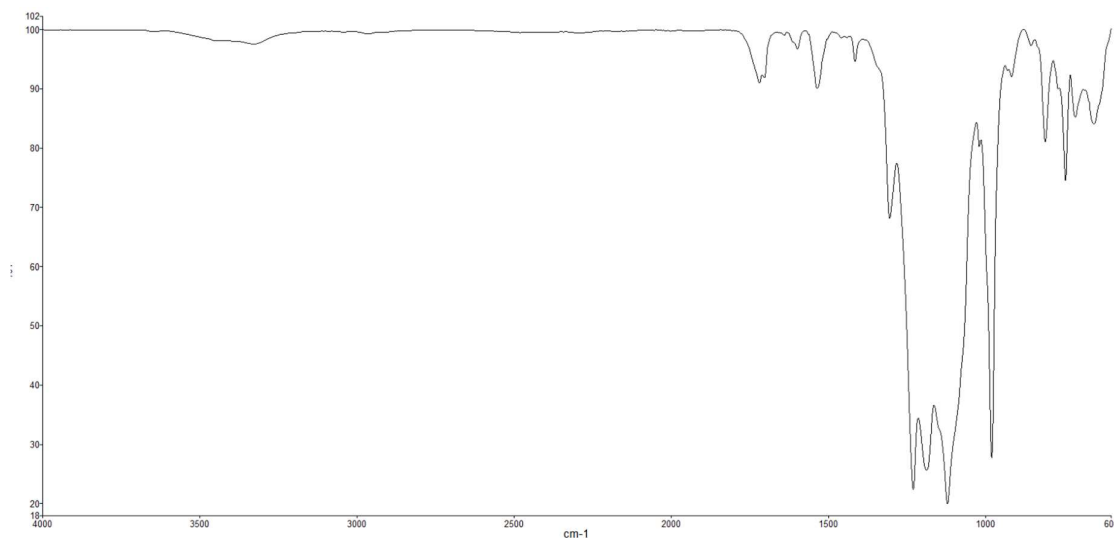


Slika 15: FTIR spekter produkta reakcije TDI in hidroksi akrilata (vzorec 14)

Pri sintezi vzorca 14 so FTIR spektri pokazali prisotnost O–H skupin s širokim trakom nad 3100 cm^{-1} . Trak pri 2269 cm^{-1} potrjuje prisotnost izocianatne skupine. Trak pri 1708 cm^{-1} nakazuje na prisotnost karbonilne skupine v akrilatnem delu. Aromatske dvojne vezi so zaznane pri 1595 cm^{-1} in 1531 cm^{-1} , kar potrjuje prisotnost aromatskega obroča v produktu. Deformacija C–H vezi pri 1407 cm^{-1} kaže na prisotnost metilnih skupin. Traka pri 1181 cm^{-1} in 1072 cm^{-1} nakazujeta prisotnost estrske skupine, kar potrjuje prisotnost predvidenih funkcionalnih skupin v vzorcu 14.

4.2.3 Sinteza z MDI visokomolekularnega uretanskega akrilata

Na sliki 16 je FTIR spekter produkta z MDI in PFPE diolom (vzorec 10).

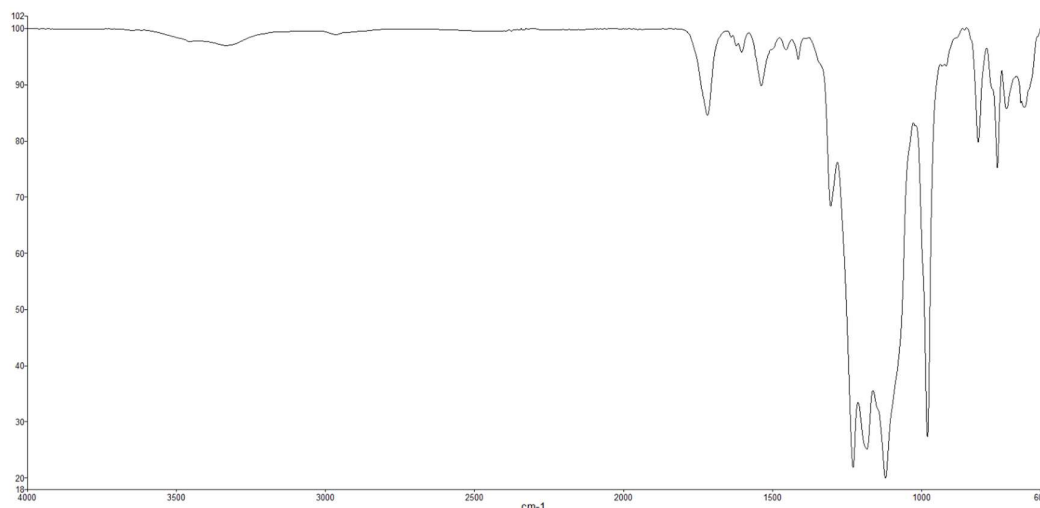


Slika 16: FTIR spekter z MDI in PFPE diolom (vzorec 10)

Pri sintezi vzorca 10 so FTIR spektri pokazali značilne absorpcijske trakove, ki potrjujejo uspešnost sinteze. Trak pri 1120 cm^{-1} potrjuje prisotnost C–F vezi, kar je značilno za PFPE diol. Traka pri 1187 cm^{-1} in 1229 cm^{-1} kažeta na raztezanje C–O–C in C–O vezi. Trak pri 1304 cm^{-1} označuje raztezanje C–N vezi. Trak pri 1535 cm^{-1} odraža upogibanje N–H vezi, kar je prisotno v uretanskih in amidnih skupinah. Aromatsko C=C raztezanje je zaznano pri 1598 cm^{-1} , kar potrjuje prisotnost aromatskih obročev, značilnih za MDI. Trakovi pri 1718 cm^{-1} in 1704 cm^{-1} predstavljajo raztezanje C=O vezi, kar je značilno za karbonilne skupine v uretanskih vezeh, akrilatnih in esterskih skupinah. Nazadnje, trak pri 3326 cm^{-1} označuje raztezanje N–H vezi, kar potrjuje prisotnost uretanskih in amidnih skupin. Skupaj te ugotovitve potrjujejo prisotnost značilnih uretanskih vezi.

4.2.4 Sinteza z TDI visokomolekularnega uretanskega akrilata

Na sliki 17 je FTIR spekter produkta med TDI in PFPE diolom (vzorec 16).



Slika 17: FTIR spekter TDI z PFPE diolom (vzorec 16)

Pri sintezi vzorca 16 so spektri pokazali značilne absorpcijske trakove, ki potrjujejo uspešnost sinteze. Trak pri 979 cm^{-1} kaže na upogibanje izven ravnine C–H, kar je značilno za aromatske obroče ali druge nepolarne skupine. Trak pri 1183 cm^{-1} potrjuje prisotnost C–O–C vezi, kar kaže na esterske ali etrske skupine. Trakovi pri 1229 cm^{-1} in 1220 cm^{-1} nakazujejo na raztezanje C–F vezi v perfluoriranih spojinah ter C–O vezi, kar je značilno za PFPE diol in esterske skupine. Raztezanje C–N vezi pri 1304 cm^{-1} potrjuje prisotnost uretanskih in amidnih skupin v produktu. Trak pri 1413 cm^{-1} predstavlja upogibanje C–H vezi, kar je povezano z metilnimi in metilenskimi skupinami. Upogibanje N–H vezi pri 1537 cm^{-1} kaže na prisotnost uretanskih in amidnih skupin. Trak pri 1717 cm^{-1} označuje raztezanje C=O vezi, kar potrjuje prisotnost karbonilnih skupin v uretanskih, akrilatnih in esterskih skupinah. Skupaj te ugotovitve potrjujejo prisotnost uretanskih vezi.

Glede na vse zgoraj navedene značilne trakove za uretanske vezi in trakove v naših FTIR spektrih, se lahko potrdi prisotnost uretanskih vezi, tako da lahko sklepamo, da je bila sinteza uspešna.

4.3 Termogravimetrična analiza

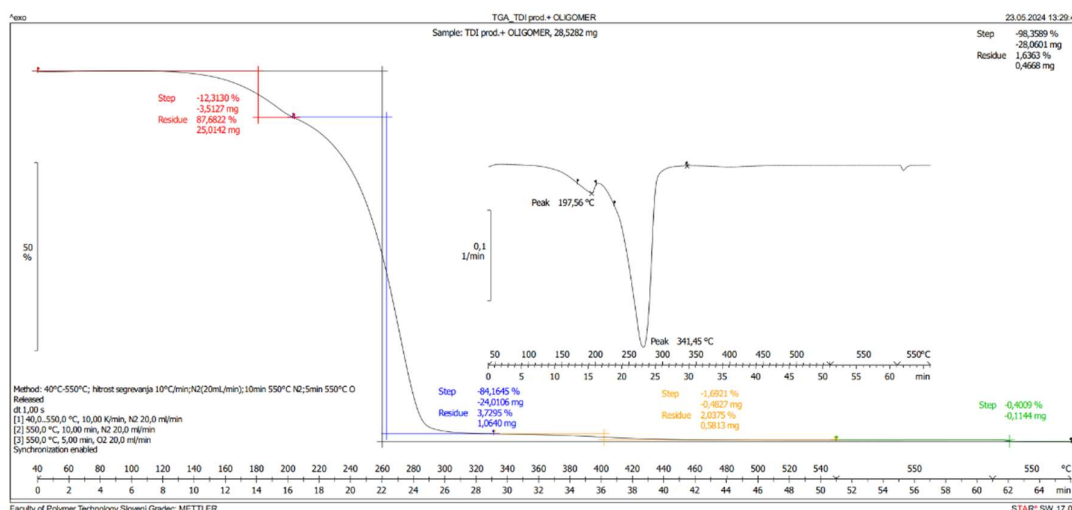
V tabeli 4 so prikazane vrednosti temperature razpadov in izgube mase.

Tabela 4: Temperature razpadov vzorcev in izgube mase

Vzorec	T_{d1} [°C]	ΔY_1 [%]	T_{d2} [°C]	ΔY_2 [%]	Delež saj [mas%]	Delež pepela [%]
Vzorec 10	187,4	8,3	311,1	87,7	2,0	2,0
Vzorec 16	197,6	12,3	341,5	84,1	1,7	1,9

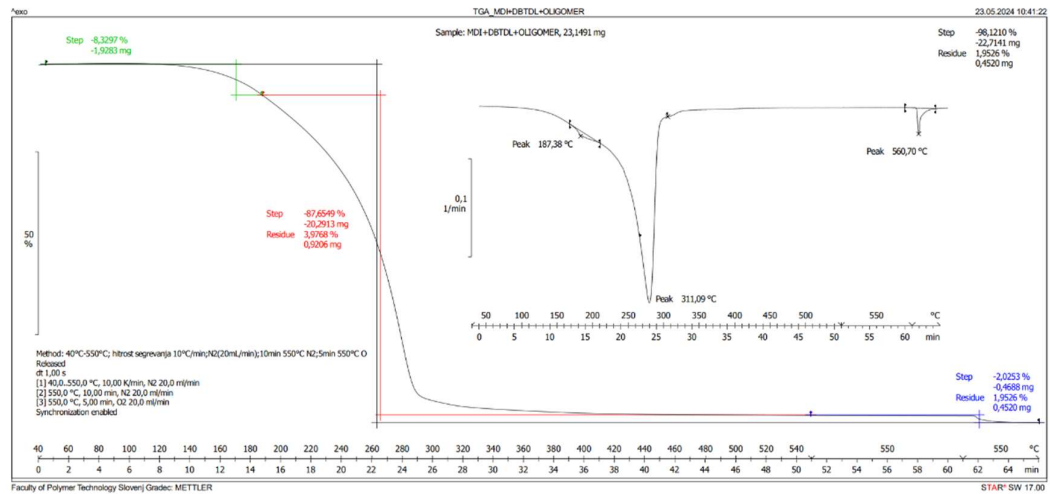
V tabeli 4 so prikazane termične lastnosti za vzorca 10 in 16. Hidroksiakrilatni derivat MDI (vzorec 10) oz. hidroksiakrilatni derivat TDI (vzorec 16) smo reagirali s PFPE diolom. Kot je razvidno iz rezultatov, da ima vzorec 16 boljše termične lastnosti kot vzorec 10, saj se začne razpadati pri višji temperaturi (341,45 °C v primerjavi s 311,09 °C). Kot lahko razberemo iz TGA diagrama so pri obeh vzorcih prisotne lahkohlapne komponente, ki se odstranijo do temperature 200 °C, kar pomeni, da je treba izvesti dodatno študijo poteka reakcije, da reagirajo vse komponente v večjem obsegu in vključiti ustrezno čiščenje produkta.

Na sliki 18 je prikazan termogram vzorca 16.



Slika 18: Termogram vzorca 16

Na sliki 19 je prikazan termogram vzorca 10.



Slika 19: Termogram vzorca 10

5 SKLEP

V okviru diplomskega dela smo se osredotočili na sintezo perfluoriranega akrilatnega oligomera, ki je zaradi svojih edinstvenih lastnosti privlačen za različne aplikacije. Ključni cilj raziskave je bil določiti sintezne pogoje za pripravo produkta z visoko molekularno maso, pri čemer smo študirali vpliv časa reakcije in uporabljenega katalizatorja na sintetiziran končni produkt.

Sinteza je potekala pri konstantni temperaturi 60 °C, kar je bila optimalna temperatura, izbrana na podlagi predhodnih raziskav in literature. Med sinteznim procesom smo spreminjali čas reakcije. Reakcijski časi so se gibali od 2 do 24 ur, pri čemer smo ugotovili, da je najbolj optimalen čas sinteze približno 6 ur. Ta čas je omogočil zadostno pretvorbo reaktantov v zelene produkte, ne da bi prišlo do neželenih stranskih reakcij ali degradacije produktov.

Za potrditev uspešnosti sinteze smo uporabili Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo, ki je omogočila identifikacijo specifičnih kemijskih vezi v sintetiziranih produktih. FTIR spektri so jasno pokazali prisotnost uretanskih vezi v produktih, kar je potrdilo, da je prišlo do uspešne funkcionalizacije. Uretanske vezi so ključne za nastanek zelene strukture perfluoriranega akrilatnega oligomera, zato je njihova prisotnost pomemben kazalnik uspešnosti sinteze.

Poleg FTIR analize smo končna produkta karakterizirali tudi s termogravimetrično analizo. Ta metoda je omogočila vpogled v termične lastnosti produktov. Ugotovili smo, da ima produkt sintetiziran s TDI višjo temperaturo degradacije kot produkt sintetiziran z MDI.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] T. Ç. Çanak, I. E. Serhatli, Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings, *Prog Org Coat* 76 (2013) 388–399. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.024>.
- [2] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J.L. Hedrick, Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective, *Macromolecules* 48 (2015) 3153–3165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>.
- [3] A. Das, P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (2020) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
- [4] F. M. De Souza, P. K. Kahol, R.K. Gupta, Introduction to Polyurethane Chemistry, *ACS Symposium Series* 1380 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch001>.
- [5] F. Borcan, T. Vlase, G. Vlase, R. Popescu, C.M. Soica, The Influence of an Isocyanate Structure on a Polyurethane Delivery System for 2'-Deoxycytidine-5'-monophosphate, *J Funct Biomater* 14 (2023). <https://doi.org/10.3390/jfb14100526>.
- [6] K. W. Swiderski, I. V. Khudyakov, Synthesis and properties of urethane acrylate oligomers: Direct versus reverse addition, *Ind Eng Chem Res* 43 (2004) 6281–6284. <https://doi.org/10.1021/ie040017g>.
- [7] J. Fu, H. Yu, L. Wang, L. Lin, R. U. Khan, Preparation and properties of UV-curable hyperbranched polyurethane acrylate hard coatings, *Prog Org Coat* 144 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105635>.
- [8] A. Yaseen, M. Umair, Z.A. Rehan, E.H. Alosaimi, Synthesis of catalyzed polyurethane films using varying content of isocyanates, glycols, and chain extenders, *Results Chem* 7 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101357>.
- [9] W. Xia, N. Zhu, R. Hou, W. Zhong, M. Chen, Preparation and characterization of fluorinated hydrophobic UV-crosslinkable thiol-ene polyurethane coatings, *Coatings* 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/coatings7080117>.
- [10] M. Sultan, K. M. Zia, H. N. Bhatti, T. Jamil, R. Hussain, M. Zuber, Modification of cellulosic fiber with polyurethane acrylate copolymers. Part I: Physicochemical properties, *Carbohydr Polym* 87 (2012) 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.070>.
- [11] J. Schmitt, H.-C. Flemming, FTIR Spectroscopy, in: *Microbially Influenced Corrosion of Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 1996: pp. 143–157. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80017-7_11.

- [12] S. Jurjevec, M. Finšgar, Termične Metode: Termogravimetrična Analiza in Diferenčni Dinamični Kalorimeter, *Vakuumist.* 38 (2018) 14–16.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Reakcija sinteze poliuretana [4]	3
Slika 2: Sinteza poliester poliolov [4]	5
Slika 3: Radikalska adicija [4]	6
Slika 4: Izocianati [4]	7
Slika 5: Peščena kopel	12
Slika 6: FTIR spektrometer	14
Slika 7: TGA analizator	15
Slika 8: Reakcija med MDI in hidroksiakrilatom	16
Slika 9: Reakcija sinteze s TDI in hidroksiakrilatom	17
Slika 10: Nastanek uretanske vezi pri reakciji med hidroksiakrilatnim derivatom in PFPE diolom	17
Slika 11: Levo vzorci z DBTDL (vzorci 5, 6, 12) in desno vzorec z TBD (vzorec 4)	18
Slika 12: Levo vzorca z DBTDL po 6 h (vzorca 11 in 12) in desno vzorca z DBTDL po 8 h (vzorca 13 in 14)	19
Slika 13: Vzorec z produktom MDI in PFPE diolom (vzorec 10)	19
Slika 14: FTIR spekter produkta reakcije MDI in hidroksiakrilata (vzorec 13)	21
Slika 15: FTIR spekter produkta reakcije TDI in hidroksi akrilata (vzorec 14)	22
Slika 16: FTIR spekter z MDI in PFPE diolom (vzorec 10)	22
Slika 17: FTIR spekter TDI z PFPE diolom (vzorec 16)	23
Slika 18: Termogram vzorca 16	24
Slika 19: Termogram vzorca 10	25

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Pregled vzorcev	11
Tabela 2: Vrednosti izračunov	13
Tabela 3: FTIR spektri naših vzorcev	20
Tabela 4: Temperature razpadov vzorcev in izgube mase	24

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ΔY_1 - izguba mase (%)

m - masa (g)

M - molska masa (g/mol)

n - množina (mol)

T_d - temperatura degradacije (°C)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTIR - Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

MDI - metilen difenil diizocianat

PFPE - perfluoropolieterski

TDI - toluen diizocianat

TBD - triazabiklodecen

DBTDL - dibutilin dilaurat

TGA - termogravimetrična analiza