

Matematički opis reakcija terpolimerizacije metakrilatnih kopolimera

Sacher, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:830250>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josip Sacher

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josip Sacher

**MATEMATIČKI OPIS REAKCIJA TERPOLIMERIZACIJE METAKRILATNIH
KOPOLIMERA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Elvira Vidović

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2020.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je izraditi MATLAB program za procjenu parametara (omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti) za slučajeve terpolimerizacija i izvršiti procjenu parametara za dva terpolimerizacijska sustava. Za izradu programa kao model procesa korištene su modificirane Alfrey-Goldfingerove jednadžbe dok je optimizacijski algoritam napravljen korištenjem modela grešaka u varijablama i genetičkog algoritma. Na oba sustava primijenjen je dizajn eksperimenata pri procjeni parametara a model je provjeren na podacima koji nisu korišteni prilikom procjene parametara. Prvi terpolimerizacijski sustav sastoji se od dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM), metil-metakrilata (MMA) i dodecil-metakrilata (DDMA). Eksperimentalni podaci za prvi sustav preuzeti su iz literature a procjena parametara za taj sustav izvršena je pomoću vlastito izrađenog programa. Rezultati procjene parametara za prvi sustav su $r_{12}=0,73$, $r_{21}=0,82$, $r_{13}=0,91$, $r_{31}=0,89$, $r_{23}=1,32$, $r_{32}=1,34$ što je blisko parametrima koji su navedeni u literaturi. Usprkos dobroj procjeni parametara, literaturni podaci o parametrima određenim u zasebnim binarnim eksperimentima daju bolje rezultate. Za prvi sustav simulacijom su pronađena šira pseudoazeotropna područja a postojanje jednog područja je i eksperimentalno potvrđeno. Drugi sustav sastoji se od metil-metakrilata (MMA), 2-(tert-butilamino)etil-metakrilata (TBAEMA) i oktadecil-metakrilata (ODMA). Za drugi sustav eksperimentalni podaci su prikupljeni provođenjem vlastitih polimerizacija u toluenu i analizom sastava kopolimera ^1H NMR spektroskopijom. Rezultati procjene parametara za drugi sustav su $r_{12}=0,84$, $r_{21}=0,90$, $r_{13}=1,75$, $r_{31}=0,62$, $r_{23}=1,10$, $r_{32}=0,77$. Vlastito procijenjeni parametri bolje opisuju eksperimentalne podatke nego literaturno dostupni parametri iz zasebnih binarnih eksperimenata. Za drugi sustav simulacijom nisu pronađena pseudoazeotropna područja od većeg značaja.

Ključne riječi: modeliranje, simulacija, model grešaka u varijablama, genetički algoritam, procjena parametara, metakrilatni kopolimeri, terpolimerizacija, modificirane Alfrey Goldfingerove jednadžbe, dizajn eksperimenata

SUMMARY

The aim of this work was to develop a MATLAB program for parameter estimation (ratios of copolymerization reactivities) for cases of terpolymerizations and to perform parameter estimation for two terpolymerization systems. Modified Alfrey-Goldfinger equations were used as process model, while the optimization algorithm was created using the error in variables model and the genetic algorithm. On both systems, the design of the experiments was applied when estimating the parameters and the model was tested on data that were not used when estimating the parameters. The first terpolymerization system consists of dimethylaminoethyl- methacrylate (DMAEM), methyl- methacrylate (MMA) and dodecyl- methacrylate (DDMA). Experimental data for the first system were taken from the literature and the estimation of parameters for this system was performed using a self-developed program. The results of parameter estimation for the first system are $r_{12} = 0.73$, $r_{21} = 0.82$, $r_{13} = 0.91$, $r_{31} = 0.89$, $r_{23} = 1.32$, $r_{32} = 1.34$ which is close to the parameters listed in the literature. Despite a good estimate of the parameters, the literature data on the parameters determined in separate binary experiments give better results. For the first system, wider pseudoazeotropic areas were found by simulation, and the existence of one area was experimentally confirmed. The second system consists of methylmethacrylate (MMA), 2-(tert-butylamino)ethyl- methacrylate (TBAEMA) and octadecyl- methacrylate (ODMA). For the second system, experimental data were collected by conducting polymerizations in toluene and analyzing the composition of the copolymer by ^1H NMR spectroscopy. The results of parameter estimation for the second system are $r_{12} = 0.84$, $r_{21} = 0.90$, $r_{13} = 1.75$, $r_{31} = 0.62$, $r_{23} = 1.10$, $r_{32} = 0.77$. Self-estimated parameters better describe experimental data than parameters available in literature from separate binary experiments. For the second system, no significant pseudoazeotropic areas were found by simulation.

Keywords: modeling, simulation, error in variables model, genetic algorithm, parameter estimation, methacrylate copolymers, terpolymerization, modified Alfrey Goldfinger equations, experimental design

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 3 |
| 2.1 Matematički modeli i modeliranje..... | 3 |
| 2.1.1 Općenito o modeliranju | 3 |
| 2.1.2 Matematička složenost i vrste modela | 5 |
| 2.1.2.1 Sastavnice modela i linearnost | 5 |
| 2.1.2.2 Različiti kriteriji podjele modela..... | 7 |
| 2.1.3 Koraci pri modeliranju i simulaciji..... | 8 |
| 2.1.3.1 Definiranje cilja | 9 |
| 2.1.3.2 Priprema informacija i formuliranje modela | 9 |
| 2.1.3.3 Rješavanje jednadžbi..... | 10 |
| 2.1.3.4 Analiza rezultata i provjera modela | 10 |
| 2.2 Procjena parametara | 11 |
| 2.2.1 Odabir funkcije cilja..... | 11 |
| 2.2.2 Metode analize i optimiranja | 12 |
| 2.2.2.1 Izbor metode analize..... | 12 |
| 2.2.2.2 Izbor metode optimiranja | 14 |
| 2.2.2.3 Genetički algoritam..... | 16 |
| 2.2.1 Statističke metode u procjeni parametara i model grešaka u varijablama | 17 |
| 2.3 Radikalske kopolimerizacije | 22 |
| 2.3.1 Kinetika kopolimerizacije triju monomera, model terpolimerizacije | 22 |
| 2.3.1.1 Dizajn eksperimenata za kopolimerizaciju triju monomera | 27 |
| 2.3.2 Maziva ulja i PAMMA molekula | 28 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 30 |
| 3.1. Izrada programa za procjenu parametara | 30 |

| | |
|---|----|
| 3.1.1. Struktura eksperimentalnih podataka | 30 |
| 3.1.2. Matrica varijance i kovarijance | 31 |
| 3.1.3. Model procesa | 32 |
| 3.1.4. Parcijalne derivacije modela procesa po varijablama i parametrima..... | 35 |
| 3.1.4. Algoritam programa | 35 |
| 3.2 Literaturni podaci..... | 37 |
| 3.3 Sinteza polimera | 40 |
| 3.3.1 Materijali..... | 40 |
| 3.3.2 Plan eksperimenata | 41 |
| 3.3.3 Postupak sinteze | 42 |
| 3.3.4 Karakterizacija nuklearnom magnetskom rezonancijom..... | 43 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 45 |
| 4.1 DMAEM/MMA/DDMA | 45 |
| 4.1.1 Procjena parametara | 45 |
| 4.1.2 Provjera modela za različite setove parametara | 49 |
| 4.1.3 Pseudoazeotropno područje..... | 51 |
| 4.2 TERPOLIMERNI SUSTAV MMA/TBAEMA/ODMA | 53 |
| 4.2.1 Iskorištenje reakcija i NMR spektroskopija | 53 |
| 4.2.1.1 Gravimetrija | 53 |
| 4.2.1.2 ¹ H NMR analiza..... | 53 |
| 4.2.1 Procjena parametara | 56 |
| 4.1.2 Provjera modela za različite setove parametara | 59 |
| 4.2.3 Pseudoazeotropno područje..... | 61 |
| 5. ZAKLJUČAK | 62 |
| 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA | 64 |
| 7. POPIS LITERATURE | 65 |

| | |
|---|----|
| 8. PRILOZI | 67 |
| 8.1 MATLAB programi | 67 |
| 8.1.1 Program za procjenu parametara | 67 |
| 8.1.2 Program za simulaciju eksperimentalnih točaka | 79 |
| 8.1.3 Program za pronalaženje pseudoazeotropnih točaka | 81 |
| 8.2 NMR spektri | 83 |
| 8.2.1 Protoni čiji se signali mogu pronaći u NMR spektrima uzoraka..... | 83 |
| 8.2.2 NMR spektri uzoraka..... | 84 |
| 9. ŽIVOTOPIS | 86 |

1. UVOD

Preduvjet za razvoj sintetskih polimernih materijala jest poznavanje mehanizma njihove sinteze i matematičkih modela koji to opisuju, kako bi se u konačnici moglo predvidjeti sastav te ponašanje materijala pri različitim uvjetima uporabe. Veliki broj polimera dobiva se radikalskom polimerizacijom monomera a ovisno o procesnim uvjetima mijenja se sastav i struktura polimera. Najjednostavniji slučaj je polimerizacija jedne vrste monomera pri kojoj nastaje homopolimer dok međusobnom kopolimerizacijom više različitih vrsta monomera nastaju kopolimeri. Razlozi zbog kojih se radi kopolimerizacija su brojni ali svima je zajedničko da se tako dobivaju materijali čija svojstva nije moguće postići homopolimerizacijom jednog monomera. Zbog toga u uporabi postoji veliki broj kopolimera koji se sastoje od dva različita monomera. Ipak, zbog tehnološkog napretka i potrebe za boljim polimernim materijalima sve češći je slučaj kopolimerizacije triju različitih monomera, što kao posljedicu ima vrhunska svojstva materijala i prošireno područje primjene. Modeli kopolimerizacije dvaju monomera relativno su jednostavni, stoga procjena parametara u tim modelima nije problematična. U slučaju kopolimerizacije triju monomera model postaje znatno kompliciraniji a samim time je i procjena parametara otežana. Zbog toga, povijesno su se takvi slučajevi rješavali razdvajanjem eksperimenata, odnosno provodila su se tri niza različitih eksperimenata sa dva monomera a tako procijenjeni parametri onda su se koristili u modelu kopolimerizacije triju monomera. Takav pristup zahtijeva dosta eksperimentalnog rada u laboratoriju i načelno nije ispravan, jer je parametre potrebno procjenjivati izravno iz modela procesa. Također, problem je što eksperimentalni podaci za procjenu parametara sadrže greške u zavisnim i nezavisnim varijablama što (ako se ne uzme u obzir) može dovesti do netočne procjene parametara. Cilj ovog diplomskog rada je izraditi računalni program za nelinearnu procjenu parametara iz modela kopolimerizacije triju monomera (terpolimerizacije). Provesti će se procjena parametara za literaturno poznate slučajeve kako bi se provjerila ispravnost programa a dodatno će se napraviti eksperiment i provesti procjena parametara za još novi sustav kopolimerizacije. Kako bi se uzelo u obzir postojanje grešaka u svim varijablama, primijenit će se statistička metoda procjene parametara poznata pod nazivom „Error in variables model“ (EVM) odnosno model grešaka u varijablama (MGV). Model terpolimerizacije i MGV metoda smatraju se najboljim načinom procjene parametara za slučajeve terpolimerizacija. Gotovi programski paketi na tržištu su skupi i najčešće nedostupni znanstvenicima i studentima, tako da je dodatna

motivacija ovog rada omogućiti pristup vlastitom programu čime bi se ubrzao proces inovacija u području kopolimernih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 MATEMATIČKI MODELI I MODELIRANJE

2.1.1 Općenito o modeliranju

Postoje različite definicije modela a najčešća definicija koja se može naći u tehničkim enciklopedijama glasi:

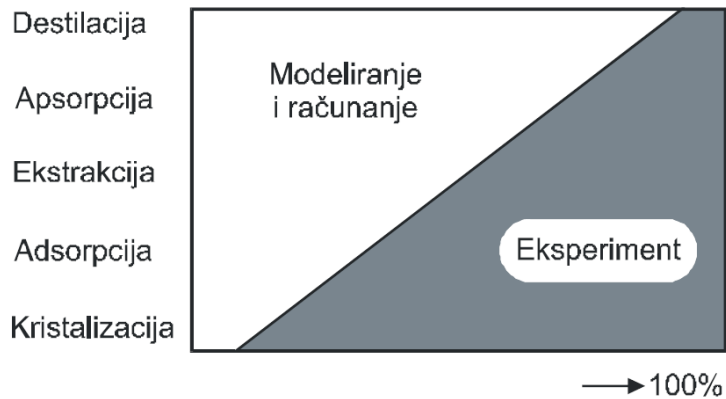
„Model je matematički ili fizički sustav koji zadovoljava određene, specificirane uvjete, čije se ponašanje i svojstva primjenjuju za razumijevanje fizičkih, kemijskih, bioloških ili društvenih sustava s kojima je analogan na odgovarajući način.“¹

Ipak, u području kemijskog inženjerstva gotovo isključivo nalazimo matematičke modele, stoga je točnija definicija:

„Model (proces) je niz jednažbi (uključujući potrebne ulazne podatke za rješavanje tih jednažbi) koje nam omogućavaju predviđanje ponašanja kemijskog procesnog sustava.“¹

Dobar matematički model neophodan je za istraživanja u tehničkim znanostima, zato što omogućuje opisivanje sustava i predviđanje njegovog ponašanja. Povijesno, veliki broj modela nije našao primjenu zbog kompleksnosti jednažbi i nemogućnosti njihova rješavanja u realnom vremenu. Zbog toga, modeli su često pojednostavljivani kako bi se mogli riješiti ali to bi rezultiralo smanjenjem točnosti i opsega njihove primjenjivosti. Razvojem računala rješavanje jednažbi postalo je jednostavnije i brže što je omogućilo iskorištavanje punog potencijala modela. Osobna računala široko su dostupna javnosti od devedesetih godina prošlog stoljeća, ali zbog male procesne moći i memorije, rješavanje kemijsko-inženjerskih problema katkada je trajalo danima. Današnja osobna računala imaju visoku procesnu moć i dovoljno radne memorije, tako da se i kompleksni problemi najčešće rješavaju unutar jedne minute od pokretanja proračuna. Zbog toga, osobna računala danas su nezaobilazni alat u modeliranju i simulaciji. Općenito, pri svakom istraživanju nastoji se izbjeći provođenje eksperimenata zato što je to (najčešće) skup i dugotrajan proces. Cijena istraživanja i razvoja može premašiti iznos potencijalnog profita što dovodi do odustajanja od razvoja. Svakodnevni primjer toga nalazi se u farmaceutskoj industriji gdje se razvoj potencijalno dobrih lijekova zaustavlja ako se njihovom prodajom neće moći ostvariti profit. Takav postupak opravdan je u ekonomskom smislu ali u stvarnosti je tragedija.

Na slici 1 prikazana je zastupljenost modeliranja u kemijskom inženjerstvu za osnovne jedinične operacije.



Slika 1. Omjer modeliranja i računanja prema eksperimentiranju kod projektiranja postrojenja za suvremene kemijsko-inženjerske operacije²

Iz slike je vidljivo kako različite kemijsko-inženjerske operacije pri projektiranju zahtijevaju različiti udio eksperimenta odnosno modeliranja i računanja. Primjerice, kod projektiranja destilacije udio eksperimenta iznosi samo 10 %, međutim, treba uzeti u obzir da je slika preuzeta iz starijeg udžbenika. U današnje vrijeme udio eksperimenta pri projektiranju destilacije gotovo je sveden na nulu (pogotovo u području naftno-petrokemijskih procesa). Suprotnost je projektiranje kristalizacije gdje je udio eksperimenta u projektiranju visokih 90 %. Kako je to proces koji se često provodi u farmaceutskoj industriji, ne čudi da se značajna sredstva ulažu u bolje razumijevanje tog procesa. Ipak, većina ostalih procesa (čak i onih koji nisu navedeni na slici) zahtjeva eksperimentalni rad pri projektiranju. Velika prednost modeliranja i simulacije jest što omogućuje dizajniranje eksperimenata odnosno moguće je odrediti kako provesti minimalni broj eksperimenata i pritom dobiti vjerodostojne informacije o sustavu. Takav pristup značajno smanjuje troškove istraživanja a pritom daje kvalitetnije rezultate nego neplanirani i brojniji eksperimenti.

2.1.2 Matematička složenost i vrste modela

2.1.2.1 Sastavnice modela i linearnost

Matematički modeli sastoje se od nezavisnih varijabli, zavisnih varijabli, parametara i jednažbi (algebarske, diferencijalne i konstitutivne) koje međusobno povezuju te veličine. Nezavisne varijable (kako i sam naziv sugerira) ne ovise o drugim varijablama u sustavu a najčešće se radi o vremenu, prostornim koordinatama, početnom sastavu i dr. Zavisne varijable (veličine stanja) su one varijable koje ovise o iznosu nezavisnih varijabli, primjerice sastav polimerne molekule (zavisna varijabla) ovisi o sastavu početne smjese monomera (nezavisna varijabla). Parametri modela mogu i ne moraju biti konstante, najčešće se u određenom području zavisnih i nezavisnih varijabli smatraju konstantama (što pojednostavljuje model) ali također mogu biti izraženi kao funkcija drugih varijabli. Primjerice, koeficijent prijenosa topline može se smatrati konstantom u određenom temperaturnom području i hidrodinamičkim uvjetima ili može biti izražen kao njihova funkcija. Parametri modela najčešće nisu poznati odnosno simulaciji sustava prethodi procjena parametara u modelu (najčešće regresijskom analizom iz eksperimentalnih podataka).

Matematička složenost modela ovisi o:³

1. Broju nezavisnih varijabli
2. Vrsti i broju zavisnih varijabli
3. Složenosti konstitutivnih jednažbi
4. Početnim i/ili rubnim uvjetima
5. Linearnosti modela

Linearnost (odnosno nelinearnost) vjerojatno je najvažnija stavka matematičke složenosti modela jer o tome ovisi strategija rješavanja jednažbi i postupak procjene parametara. Općenito, operator F se smatra linearnim ako zadovoljava svojstvo aditivnosti i proporcionalnosti (načelo superpozicije).³

$$F(ax_1 + bx_2) = aF(x_1) + bF(x_2) \quad (1)$$

Gdje su b i a konstante a x_1 i x_2 varijable.

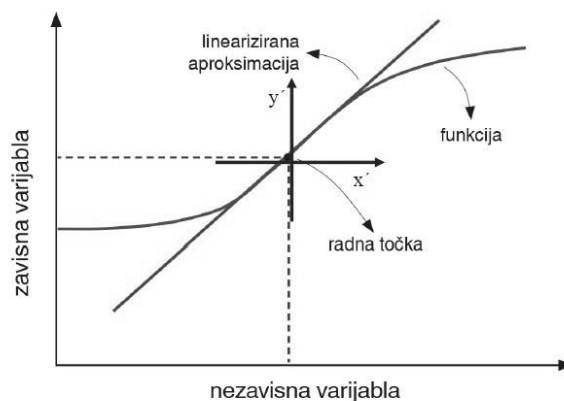
Nelinearne modele moguće je linearizirati na više načina ali to se najčešće provodi razvojem funkcije u Taylorov red u blizini točke x_s (radne točke).³

$$f(x) = f(x_s) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_s} \frac{(x-x_s)^1}{1!} + \dots + \left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x_s} \frac{(x-x_s)^n}{n!} \quad (2)$$

Odbacivanjem članova drugog i višeg reda dobiva se linearna aproksimacija funkcije u blizini točke x_s .

$$f(x) \approx f(x_s) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_s} (x - x_s) \quad (3)$$

Postupak linearizacije na primjeru funkcije (S krivulje) prikazan je na slici 2.



Slika 2. Linearizacija funkcije u blizini radne točke³

Točnost aproksimacije ovisit će o nelinearnosti (obliku funkcije) i udaljenosti od radne točke. Jasno je da se linearizacija ne može provesti kada je modelom potrebno opisati ponašanje u cijelom radnom području i kada su modeli izrazito nelinearni. Većina pojava u kemijskom inženjerstvu opisana je nelinearnim modelima, stoga ih je najčešće potrebno koristiti u izvornom obliku. Nelinearni modeli sklone su pojavi višestrukih rješenja, iznenadnih promjena, graničnih ciklusa i determinističkog kaosa.¹ Također, procjena parametara u tim modelima je dodatno otežana. Navedeni problemi najčešće su neizbježni, iako je nekada moguće smanjiti njihov utjecaj.

2.1.2.2 Različiti kriteriji podjele modela

Postoji više načina kako se modeli dijele a ovise o kriteriju koji je uzet za podjelu. Neke od podjela u kemijskom inženjerstvu su:¹

1. Prema sadržaju fizičkog prostora (homogeni, heterogeni)
2. Prema broju nezavisnih varijabli (jedno dimenzijski, više dimenzijski)
3. Prema značajkama zavisnih varijabli (deterministički, vjerojatnosti)
4. Prema vremenskoj zavisnosti (statički, dinamički)
5. Prema zavisnosti veličina stanja o prostornim koordinatama (s usredotočenim veličinama, s raspodijeljenim veličinama)
6. Prema načinu na koji se dolazi do modela (teorijski, empirijski, poluempirijski)

Važna podjela je prema načinu na koji se dolazi do modela jer o tome ovisi sama primjenjivost modela. U tablici 1 su detaljno opisana svojstva teorijskih, empirijskih i poluempirijskih modela.

Tablica 1. Usporedba svojstava teorijskih, empirijskih i poluempirijskih modela³

| Vrsta modela | Prednosti | Nedostaci |
|--|--|--|
| Teorijski - temelje se na kemijskim, fizikalnim i biološkim načelima | - fizikalni uvid u vladanje procesa - primjenjivi na širokom području radnih uvjeta | - složeni razvoj - dulje vrijeme potrebno za razvoj - problemi kod procjene parametara kompleksnih procesa |
| Empirijski - temelje se na eksperimentalnim podacima | - jednostavniji za razvoj od teorijskih modela - informacije iz realnog procesa | - problemi kod ekstrapolacije |
| Poluempirijski - elementi teorijskih i empirijskih modela | - uključuju teorijsko znanje - ekstrapoliranje na šire područje radnih uvjeta - lakši za razvoj od teorijskih modela | - neki od nedostataka teorijskih i empirijskih modela |

Iako su teorijski modeli najslabiji, danas je uglavnom naglasak na njima upravo zato što su primjenjivi na širokom području radnih uvjeta. Također, zbog fizikalnog uvida u vladanje procesa temelj su inovacija i boljeg shvaćanja procesa.

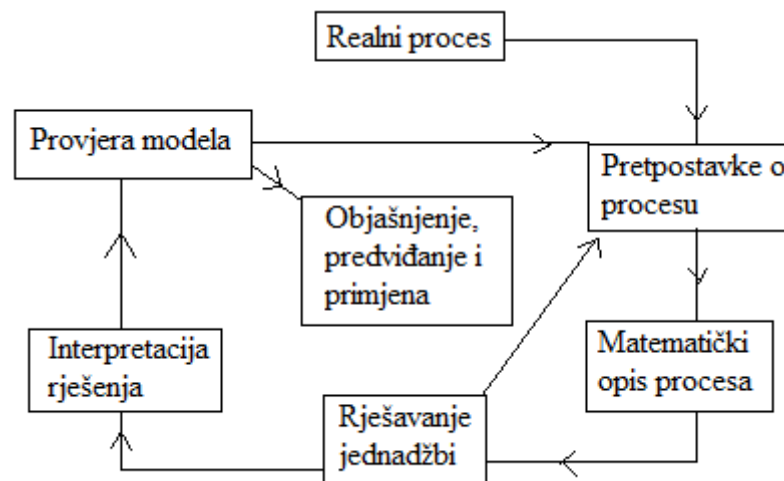
2.1.3 Koraci pri modeliranju i simulaciji

Strogo gledano, pod pojmom modeliranje smatra se izvođenje matematičke formulacije dok se simulacijom ispituje vladanje procesa pri različitim uvjetima³, iako se pod pojmom modeliranje najčešće misli na cjelokupan proces. Koraci pri modeliranju nisu strogo definirani i mijenjaju se ovisno o tome što se želi postići. Najčešće je riječ o iterativnom procesu koji se sastoji od više koraka.

Razvoj modela procesa sastoji se od sljedećih koraka:³

1. Definiranje cilja (svrhe)
2. Priprema informacija
3. Formuliranje modela
4. Rješavanje
5. Analiza rezultata i provjera modela

Shematski, slijed postupaka prikazan je na slici 3.



Slika 3. Slijed postupaka pri predlaganju i izvođenju matematičkog modela¹

Postupak se dodatno komplicira kada je potrebno provoditi procjenu parametara stoga je to poglavlje u ovom radu zasebno opisano.

2.1.3.1 Definiranje cilja

Nekada je zahtjevno opisati cjelokupan proces stoga se odabiru važne varijable procesa koje je potrebno što bolje opisati. Odabir varijabli ovisi o tome što se u konačnici želi postići modeliranjem. Primjerice u industrijskom procesu polimerizacije može doći do nekontroliranog porasta temperature reaktora (tako-zvanog „bježanja reakcije“) kada je sustav hlađenja loše projektiran. To može dovesti do štete i ljudskih žrtava i u tom slučaju cilj modeliranja bio bi poznavati temperaturu reaktora u svakom trenutku procesa. U sličnom procesu, primjerice procesu kopolimerizacije, cilj modeliranja je predvidjeti svojstva polimernog materijala, zbog čega je važna varijabla njegov sastav. Definirati cilj općenito znači jednostavno ograničiti i uobličiti proces za koji se želi izvesti matematički model.¹

2.1.3.2 Priprema informacija i formuliranje modela

Nakon definiranja cilja, potrebno je prikupiti što više informacija o sustavu (procesu) i utvrditi koje varijable imaju najveći utjecaj na promatrano svojstvo procesa. Nakon toga, uvođenjem pretpostavki o sustavu uklanjaju se varijable koje nemaju značajnog utjecaja. Ovisno o broju pretpostavki, za isti proces moguće je predložiti više različitih modela koji su različite složenosti. U interesu je uzeti što veći broj pretpostavki o sustavu (jer to smanjuje složenost modela) ali ne valja koristiti suviše jednostavne modele jer to dovodi do nesigurnosti. Općenito, treba naći balans između pretpostavki i složenosti modela.

U kemijskom inženjerstvu model se formulira pomoću općih zakona o očuvanju mase i energije (bilančnih jednadžbi).¹ Primjerice, bilanca komponente dana je jednadžbom 4.

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_{dovedeno} + \dot{n}_{odvedeno} \mp r \quad (4)$$

gdje je n množina tvari a r brzina kemijske reakcije.

U modelima se osim bilančnih jednadžbi nalaze i konstitutivne jednadžbe koje definiraju funkcijske veze između veličina stanja.¹ Primjerice u jednadžbi 4 r je definiran konstitutivnim jednadžbama odnosno kinetikom reakcije. Ovisno o složenosti modela, mijenja se broj i vrsta konstitutivnih jednadžbi.

2.1.3.3 Rješavanje jednadžbi

Cilj rješavanja jednadžbi jest eksplicitno izračunati vrijednosti zavisnih varijabli unutar odgovarajućeg područja nezavisnih varijabli.¹ Naravno, prethodno je potrebno poznavati parametre modela, početne i/ili rubne uvjete i ostale ulazne veličine. Modeli su obično dani algebarskim, diferencijalnim ili parcijalnim diferencijalnim jednadžbama stoga analitičko rješenje nije uvijek moguće, također, algebarske jednadžbe mogu biti dane u implicitnom obliku, što također onemogućava analitičko rješavanje. Zbog toga, većina problema rješava se numeričkim metodama uz korištenje računala.

2.1.3.4 Analiza rezultata i provjera modela

Dobivena rješenja potrebno je interpretirati s obzirom na fizičku sliku procesa, pretpostavke i početne i/ili rubne uvjete. Ako rješenja nemaju smisla, greška može postojati u bilo kojem od prethodno navedenih koraka. Tek kada rješenja imaju smisla pristupa se provjeri modela, odnosno uspoređuju se vrijednosti dobivene simulacijom sa vrijednostima koje su dobivene eksperimentom. Provjerom modela dokazuje se valjanost pretpostavki i ocjenjuje se njegova primjena. U ovom koraku moguće je predložiti poboljšanja u strukturi i složenosti modela koja bi mogla rezultirati boljom primjenjivošću.¹

2.2 PROCJENA PARAMETARA

Vrijednosti parametara u modelu najčešće nisu prethodno poznate, tako da ih je potrebno odrediti iz eksperimentalnih podataka. Postupak procjene parametara može se podijeliti na četiri koraka.¹

1. Izbor najprikladnije funkcije cilja koja se optimira
2. Izbor metode analize i metode optimiranja
3. Optimalna primjena metode u svrhu dobivanja najbolje procijenjenjenih parametara
4. Izbor najboljeg modela kojim je opisan sustav

Ako je model unaprijed odabran i dobro poznat, provode se samo prva dva koraka odnosno izbor funkcije cilja i izbor metode analize i optimiranja. Svrha procjene parametara je odrediti vrijednosti parametara koji najbolje opisuju eksperimentalne podatke, što se postiže minimiziranjem ili maksimiziranjem funkcije cilja. Metode optimiranja rađene su tako da traže minimum funkcije (jer je to češći problem) a maksimum se može naći jednostavno, tako da se traži minimum recipročne vrijednosti funkcije cilja. Stoga u ovom radu se pod optimiranjem smatra traženje minimuma funkcije cilja.

2.2.1 Odabir funkcije cilja

Ako se pretpostavi da su podaci međusobno statistički nezavisni i da imaju normalnu razdiobu gustoće vjerojatnosti, kao nepristrana ocjena prihvatljivosti uzima se suma kvadrata pogrešaka između rezultata predviđenih modelom i eksperimentalnih podataka.¹

$$SSE(\beta) = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i^{model}(\beta) - y_i^{model})^2 \quad (5)$$

Gdje je *SSE-sum of squared errors* (suma kvadrata pogrešaka). Suma kvadrata pogrešaka je složena funkcija matematičkog modela, parametara i eksperimentalnih podataka i najčešće se odabire kao funkcija cilja za procjenu parametara. Određivanjem minimuma funkcije cilja dobivaju se parametri koji imaju najmanju standardnu pogrešku odnosno najmanju varijancu između predviđanja modela i eksperimentalnih podataka.¹ Pojedini eksperimentalni podaci mogu imati veću nesigurnost ili može postojati veći broj podataka za pojedinu veličinu, zbog toga se u funkciju cilja često uvode težinski faktori (*W*) kako bi se uzeo u obzir utjecaj na funkciju cilja (jednadžba 6).

$$SSE(\beta) = (\hat{y} - y_e)^T W (\hat{y} - y_e) \quad (6)$$

Primjerice, ako postoji velika mjerna nesigurnost pri mjerenju jednog eksperimentalnog podatka (naspram drugih) on će imati manji težinski faktor kako ne bi značajno utjecao na rezultate procjene parametara. Funkciju cilja moguće je i drugačije definirati ali načelno se postupak svodi na minimiziranje sume kvadrata pogrešaka između eksperimentalnih podataka i predviđanja modela.

2.2.2 Metode analize i optimiranja

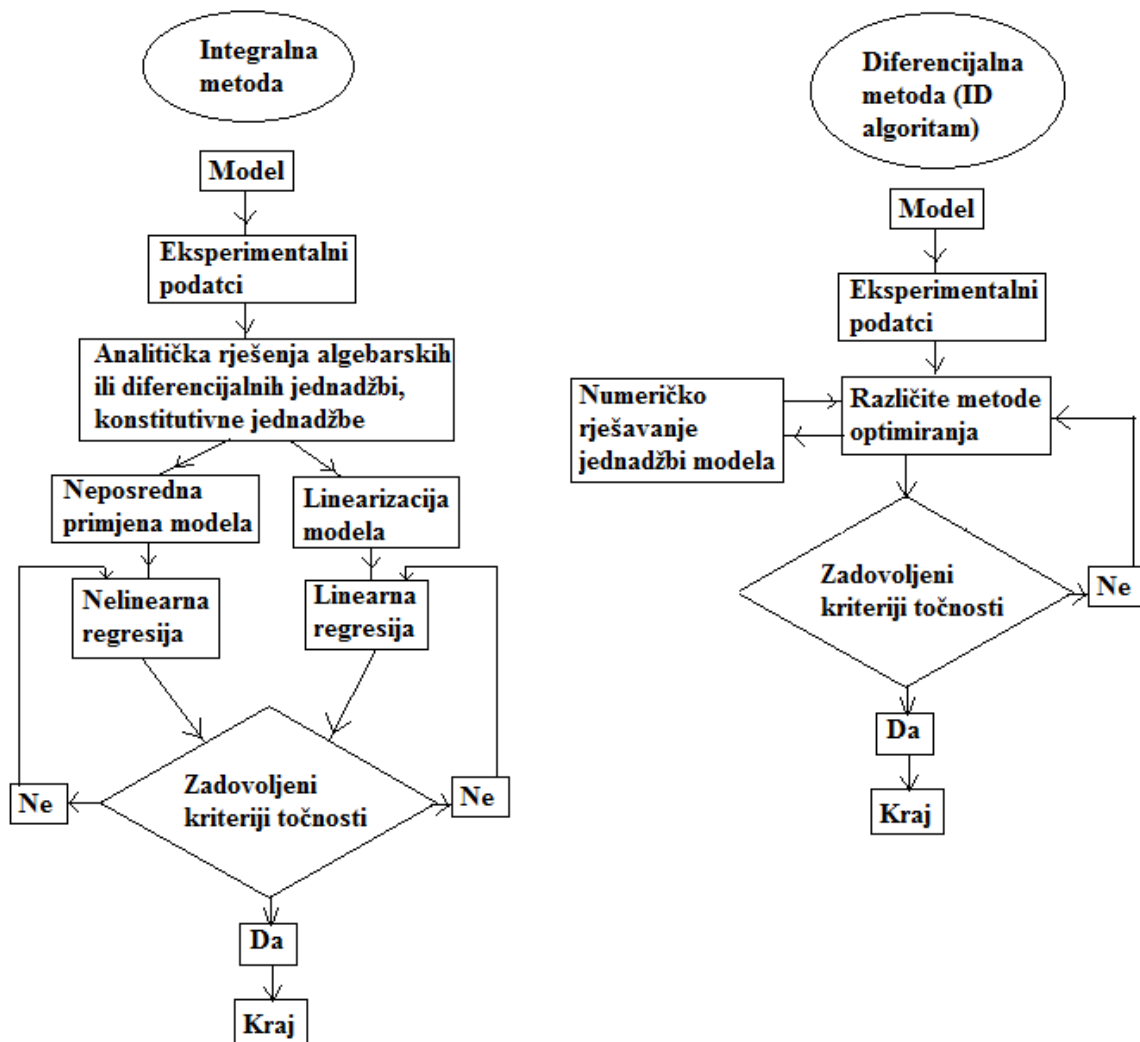
2.2.2.1 Izbor metode analize

Postoje dvije metodologije odnosno dva pristupa procjeni parametara čiji izbor ovisi o matematičkoj složenosti modela. Integralna analiza koristi se kada se zavisne varijable mogu eksplicitno izračunati iz modela dok se diferencijalna metoda (ID algoritam) koristi kada su zavisne varijable implicitno vezane uz nezavisne varijable odnosno kada se njihova vrijednost ne može eksplicitno izračunati iz modela. U tablici 2 dan je pregled matematičkih kriterija prema kojima se odabire vrsta analize i metoda optimiranja.

Tablica 2. Kriterij izbora metode analize i metode optimiranja¹

| Matematički oblik modela | Izbor analize | Izbor metode optimiranja |
|---|----------------------|---------------------------------|
| -eksplicitna veza između zavisnih i nezavisnih varijabli -modeli su jednostavne konstitutivne jednadžbe ili rješenja diferencijalnih jednadžbi | integralna | gradijentne i bezgradijentne |
| -implicitna veza između zavisnih i nezavisnih varijabli - model je algebarska ili diferencijalna jednadžba | diferencijalna | bezgradijentne |
| -skup algebarskih ili diferencijalnih jednadžbi | diferencijalna | bezgradijentne |

Metoda analize definira općenitu strukturu programa dok metoda optimiranja odabire vrijednosti parametara koji će dovesti do zadovoljavajućih kriterija točnosti. Dijagrami toka za obje metode prikazani su na slici 4.

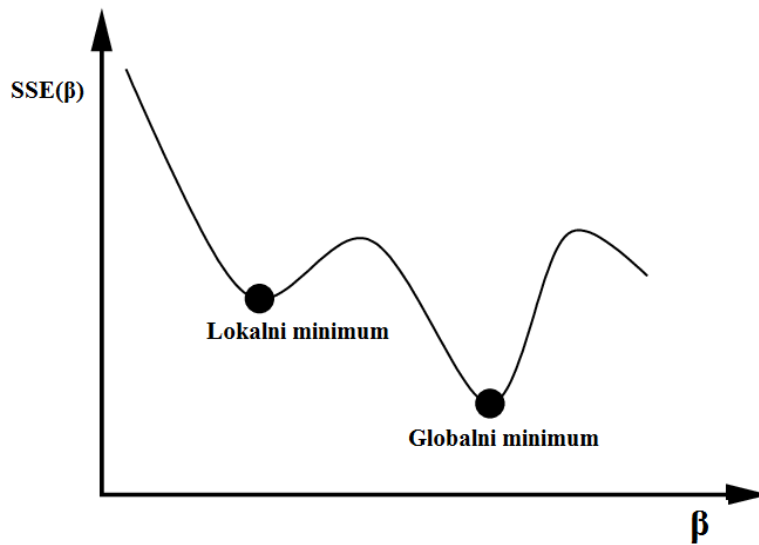


Slika 4. Dijagrami toka za integralnu i diferencijalnu metodu analize.¹

Većina programskih jezika već sadrži integralnu i diferencijalnu metodu analize. Kod integralne metode u program se unosi jednadžba modela i eksperimentalni podaci a cijeli proces je automatiziran. Kod diferencijalne metode proces je nešto složeniji zbog toga što se jednadžbe modela rješavaju numerički. Primjerice, rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi znatno je složenije od običnih diferencijalnih jednadžbi, stoga se struktura potprograma mijenja ovisno o vrsti jednadžbi, dok ostatak strukture ID algoritma ostaje isti.

2.2.2.2 Izbor metode optimiranja

Algoritam za procjenu parametara (metoda optimiranja) traži vrijednosti parametara koje daju minimum funkcije cilja. Problem koji se često javlja pri procjeni parametara (optimiranju) je postojanje više različitih minimuma funkcije a stvarno rješenje je onaj minimum koji ima najnižu vrijednost funkcije cilja. Problem za jednodimenzionalni slučaj (gdje se traži jedan parametar) koji je ilustriran na slici 5.



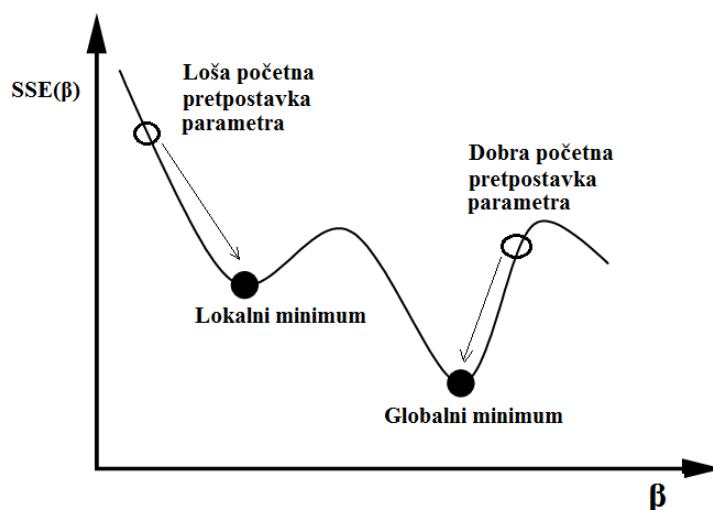
Slika 5. Lokalni i globalni minimum

U matematičkom smislu minimum funkcije je točka čija je druga derivacija (prema promatranoj veličini) veća od nule. Gradijentne i bezgradijentne metode zahtijevaju unošenje početnih pretpostavki parametara u program, dakle potrebno je ogledno znati koje su očekivane vrijednosti parametara. Gradijentne metode deriviraju funkciju cilja po parametrima i traže nove pretpostavke parametara „nizvodno“ od početne pretpostavke. Bezgradijentne metode najčešće su simpleksne metode koje izračunavaju vrijednost funkcije cilja za nekoliko točaka u blizini početne pretpostavke te također traže nove pretpostavke parametara koje će dovesti do niže vrijednosti funkcije cilja. Najčešće metode optimiranja dane su u tablici 3.

Tablica 3. Metode optimiranja¹

| Gradijentne metode | Bezgradijentne metode |
|---------------------------|------------------------------|
| Fletcher – Reeves | Hooke – Jeeves |
| Gauss – Newton | Rosenbrock |
| Levenberg | Powel |
| Marquardt | Nelder - Mead |

Mana gradijentnih i bezgradijentnih metoda optimiranja je što ne razlikuju lokalni od globalnog minimuma i njihova točnost uvelike ovisi o početnim pretpostavkama parametara. Ako je početna pretpostavka parametara dobra, rezultat procjene odgovara globalnom minimumu, u protivnom, loša pretpostavka dovodi do lokalnog minimuma. Problem je ilustriran na slici 6.



Slika 6. Početne pretpostavke parametara i ishod procjene

Prednost bezgradijentnih metoda naspram gradijentnih je što ne zahtijevaju deriviranje jednadžbi po parametrima, što uvelike olakšava postupak procjene. Međutim, gradijentne metode brže pronalaze rješenje što može biti korisno ako je problem računalno zahtjevan. Ako se problem sastoji od velikog broja parametara i složenih jednadžbi, može postojati veliki broj lokalnih minimuma koji se mogu nalaziti u blizini globalnog minimuma. U takvim slučajevima različite pretpostavke parametara dovode do različitih vrijednosti funkcije cilja (odnosno procijenjenih parametara). Zbog toga su razvijeni posebni algoritmi koji su sposobni pronaći globalni minimum neovisno o broju i blizini lokalnih minimuma. Primjeri takvih algoritama su genetički algoritam, algoritam diferencijalne evolucije, algoritam kolonije mrava, algoritam

simuliranog kaljenja, metoda uzorka i dr.¹ Za probleme u kemijskom inženjerstvu genetički algoritam daje izvrsne rezultate i sve češće se koristi za procjenu parametara.

2.2.2.3 Genetički algoritam

Genetički algoritam je heuristička metoda optimizacije koja je inspirirana Charles Darwinovom teorijom prirodne evolucije a posljednjih godina algoritam je primijenjen za rješavanje širokog spektra problema.⁴ Algoritam oponaša proces prirodne selekcije gdje najbolji kandidati imaju veću vjerojatnost razmnožavanja, odnosno veću vjerojatnost da njihovi geni budu proslijeđeni u iduću generaciju. U slučaju optimizacije, geni su predstavljeni broječanim vrijednostima parametara a prirodna selekcija daje prednost kandidatima koji imaju manju funkciju cilja.

Struktura genetskog algoritma sastoji se od 5 dijelova odnosno koraka:

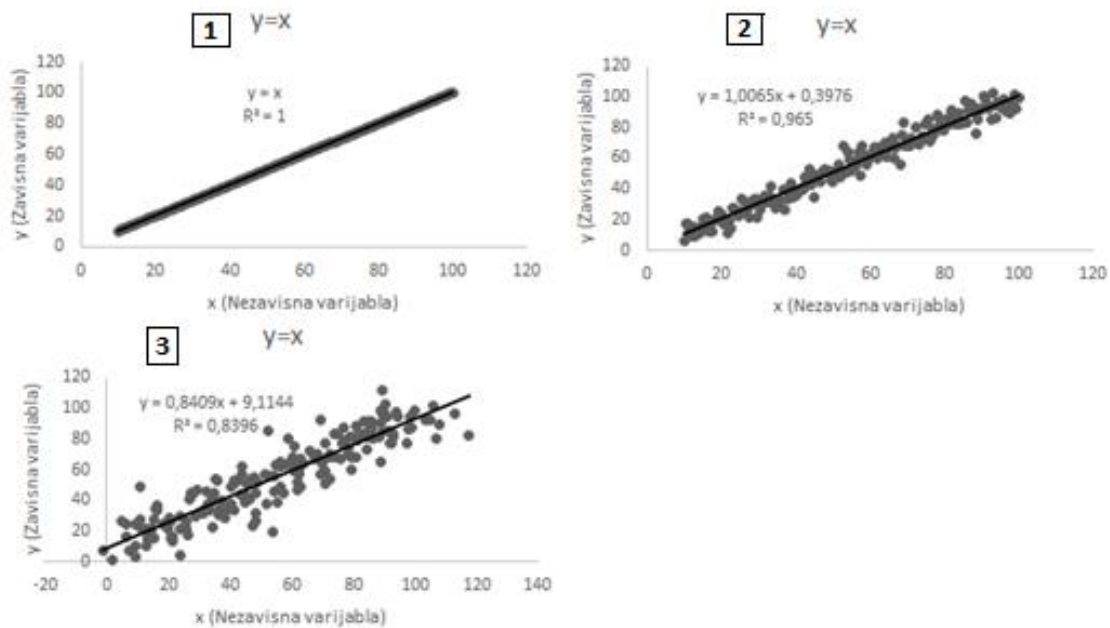
1. Stvaranje početne populacije
2. Izračunavanje funkcije cilja za sve kandidate u populaciji
3. Izbor kandidata
4. Križanje
5. Mutacija

Početna populacija predstavlja skup rješenja problema koji su nasumično odabrani i nalaze se u dozvoljenom području rješenja (zadovoljavaju sva ograničenja koja su zadana modelom). Za kandidate unutar populacije izračuna se funkcija cilja koja daje direktnu informaciju o kvaliteti pojedinog kandidata. Ako je funkcija cilja niska (što je povoljno) kandidatu se daje veća vjerojatnost da bude izabran za križanje, iako se zbog nedeterminističke prirode algoritma ne mora nužno dogoditi da će svi dobri kandidati biti odabrani za križanje. Nakon što su kandidati izabrani pristupa se križanju (što je najvažniji korak genetičkog algoritma). Za svaki par roditelja nasumično se odabire točka križanja, odnosno način na koji će se izmijeniti vrijednosti parametara. Nakon što su stvoreni novi kandidati u malom broju slučajeva dodaje se mutacija kako bi se održala raznovrsnost kandidata i spriječila preuranjena konvergencija (zadovoljenje kriterija točnosti) ali i kako bi se istražilo cijelo područje mogućih rješenja. Algoritam završava s radom kada nema velike promjene u križanju ili kada je dostignut maksimalni broj generacija.

2.2.1 Statističke metode u procjeni parametara i model grešaka u varijablama

Statističkom analizom dobiva se uvid u kvalitetu modela i eksperimentalnih podataka odnosno u nesigurnost pri procjeni parametara. Metode statističke analize dijele se na grafičku statističku analizu (slikovni prikazi) i na numeričku analizu modela (statistički testovi).¹ Pretpostavka je da su greške modela (odstupanja od predviđanja modela) posljedica determinističkih (sustavnih) i slučajnih pogrešaka. Analizom varijance (ANOVA) dobiva se kvantitativni uvid u točnost modela odnosno može se uočiti razlika između sustavnih i slučajnih pogrešaka modela.¹ Pri procjeni parametara, analizom varijance dobivaju se područja pouzdanosti parametara koja daju raspon stvarnih vrijednosti parametara uz određenu vjerojatnost i matematički stupanj slobode. Analiza varijance pojavljuje se kao sastavni dio statističkih metoda procjene parametara i može se razlikovati ovisno o metodi koja se primjenjuje.

Većina metoda regresijske analize ne uzima u obzir postojanje grešaka u nezavisnim varijablama već samo u zavisnim varijablama, što može biti problematično ako su prisutne obje vrste pogrešaka.^{5,6} Na slici 7 su prikazana tri slučaja linearne regresijske analize na model jednadžbe pravca ($y = x$) gdje su podacima dodane različite vrste pogrešaka. U prvom slučaju eksperimentalni podaci nemaju grešaka (i nalaze se na pravcu) dok u drugom slučaju imaju greške samo u zavisnoj varijabli. U trećem slučaju greške su prisutne u zavisnoj i nezavisnoj varijabli.



Slika 7. Utjecaj grešaka u varijablama na rezultate linearne regresijske analize

Vidljivo je da u slučaju postojanja grešaka u zavisnim varijablama (slučaj 2) linearna regresijska analiza daje rezultat koji je blizak stvarnom. Međutim, u slučaju postojanja grešaka u zavisnim i nezavisnim varijablama (slučaj 3) rezultat regresijske analize nije dobar (niska vrijednost koeficijenta smjera i visoka vrijednost odsječka). Vidljivo je kako greške u nezavisnim varijablama mogu značajno utjecati na rezultate procjene parametara čak i za jako jednostavne (linearne) probleme. Model grešaka u varijablama (MGV) uzima u obzir postojanje grešaka u svim varijablama i omogućuje procjenu parametara za takve slučajeve a osim procjene parametara metoda daje do znanja koje su stvarne vrijednosti varijabli.⁷ Osnovna pretpostavka metode je da se eksperimentalni podaci (varijable) sastoje od stvarnih vrijednosti (stvarne varijable) i pogrešaka.⁸ Veza između stvarnih varijabli i pogrešaka može biti različita a ovisi o vrsti problema, metodama pomoću kojih se dolazi do eksperimentalnih podataka i drugim faktorima.⁹ Primjerice, ako se eksperimentalni podaci dobivaju metodama analitičke kemije postoji pogreška metode koju je potrebno uzeti u obzir. Najčešća struktura veze između stvarnih i mjerenih varijabli (i njihovih pogrešaka) su aditivna pogreška i multiplikativna pogreška koje su dane jednadžbama 7 i 8.¹⁰

Za aditivnu pogrešku vrijedi izraz

$$\underline{x}_i = \underline{\xi}_i + \underline{\varepsilon}_i \quad (7)$$

Za multiplikativnu pogrešku vrijedi izraz

$$\underline{x}_i = \underline{\xi}_i(1 + k\underline{\varepsilon}_i) \quad (8)$$

Gdje su \underline{x}_i mjerene varijable, $\underline{\xi}_i$ stvarne varijable, $\underline{\varepsilon}_i$ pogreške a k je konstanta.

U kemijskom inženjerstvu češće se javlja multiplikativna pogreška zbog čega se jednadžba 8 mora pojednostaviti kako bi se metoda mogla primijeniti. Ako se jednadžba 8 logaritmiraju dobiva se jednadžba 9.

$$\ln(\underline{x}_i) = \ln(\underline{\xi}_i(1 + k\underline{\varepsilon}_i)) \quad (9)$$

Izraz desno od znaka jednakosti može se zamijeniti sa zbrojem logaritama

$$\ln(\underline{x}_i) = \ln(\underline{\xi}_i) + \ln((1 + k\underline{\varepsilon}_i)) \quad (10)$$

$\ln((1 + k\underline{\varepsilon}_i))$ može se zamijeniti sa $k\underline{\varepsilon}_i$ ako ukupna razina pogreške ne prelazi 10 % tako da se dobiva konačan izraz za multiplikativnu pogrešku koja je po svojoj strukturi svedena na aditivnu pogrešku.

$$\ln(\underline{x}_i) = \ln(\underline{\xi}_i) + k\underline{\varepsilon}_i \quad (11)$$

Model procesa za MGCV metodu dan je jednadžbom 12.¹⁰

$$g(\underline{\xi}_i, \underline{\theta}^*) = 0 \quad (12)$$

Funkcija g je funkcija stvarnih varijabli i parametara ($\underline{\theta}^*$) i iznosi 0 odnosno to su jednadžbe koje predstavljaju model procesa. Na prvi pogled to nije intuitivno ali je korisno, naime, veliki broj modela procesa dan je implicitno što znači da se ti problemi rješavaju numerički uspoređivanjem sa nulom. Svaki eksplicitni model jednostavno se prevodi u implicitni, tako da je to velika prednost ove metode zbog čega ju je moguće primijeniti na veliki broj problema u kemijskom inženjerstvu.

Postoje različiti algoritmi MGCV metode ali najčešće se metoda kombinira sa nekom od već poznatih metoda optimiranja (primjerice genetičkim algoritmom) odnosno algoritam koristi dvije petlje koje su ugniježdene. Algoritam optimiranja (vanjska petlja) daje pretpostavke parametara dok MGCV algoritam (unutarnja petlja) izračunava stvarne vrijednosti varijabli i funkciju cilja. S obzirom na vrijednosti funkcije cilja algoritam optimiranja pretpostavlja nove

vrijednosti parametara i tako se dolazi do rješenja. Za određenu pretpostavku parametara, vrijednosti stvarnih varijabli izračunavaju se pomoću jednadžbe 13 iteracijskim postupkom (unutarnja petlja).¹⁰

$$\underline{\xi}_i^{(k+1)} = \underline{\bar{x}}_i - \underline{V} \underline{B}_i' (\underline{B}_i \underline{V} \underline{B}_i')^{-1} [\underline{g}(\underline{\xi}_i^{(k)}, \underline{\theta}) + \underline{B}_i (\underline{\bar{x}}_i - \underline{\xi}_i^{(k)})] \quad (13)$$

Gdje je \underline{V} matrica varijance i kovarijance varijabli dana jednadžbom 13.1 a \underline{B}_i je matrica dana jednadžbom 13.2.¹⁰

$$\underline{V} = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1}^2 & \sigma_{x_1 x_2}^2 & \cdots & \sigma_{x_1 x_v}^2 \\ \sigma_{x_2 x_1}^2 & \sigma_{x_2}^2 & \cdots & \sigma_{x_2 x_v}^2 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \sigma_{x_v x_1}^2 & \sigma_{x_v x_2}^2 & \cdots & \sigma_{x_v}^2 \end{bmatrix} \quad (13.1)$$

$$\underline{B}_i = \left[\frac{\partial \underline{g}(\underline{\xi}_i, \underline{\theta})}{\partial \underline{g}(\underline{\xi}_i)_t} \right]_{\underline{\xi}_i = \underline{\xi}_i^{(k)}} \quad (13.2)$$

Struktura matrice varijance i kovarijance varijabli detaljnije je objašnjena u eksperimentalnom dijelu ali njena uloga slična je kao matrice težinskih faktora za kriterij *SSE*.

Obično se kao kriterij konvergencije uzima uzastopna vrijednost izračunatih varijabli koja se ne razlikuje za više od 10^{-6} . Svrha unutarnje petlje je naći vrijednosti stvarnih varijabli (za pretpostavljene parametre) koje zadovoljavaju jednadžbu 12 odnosno numerička su rješenja modela procesa. Nakon što su za određenu pretpostavku parametara pronađene vrijednosti stvarnih varijabli, MGW algoritam izračunava vrijednost funkcije cilja pomoću jednadžbe 14.¹⁰

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n r_i (\underline{\bar{x}}_i - \underline{\hat{\xi}}_i)' \underline{V}^{-1} (\underline{\bar{x}}_i - \underline{\hat{\xi}}_i) \quad (14)$$

Iz jednadžbe je vidljivo da se optimira minimalno kvadratno odstupanje između stvarnih varijabli i mjerenih varijabli. Kada pogreške postoje samo u zavisnim varijablama, ovako definirana funkcija cilja dat će jednake rezultate procjene kao *SSE* kriterij ali MGW metoda uzima u obzir postojanje grešaka u svim varijablama, odnosno ne pravi razliku između njih. Valja napomenuti da se u slučaju multiplikativne strukture pogreške vrijednosti varijabli u jednadžbi 14 zamjenjuju sa njihovim prirodnim logaritmima (zbog ranije pokazanog izvoda). Kada algoritam optimiranja konvergira dobivaju se parametri modela koji daju minimalno odstupanje stvarnih i mjerenih varijabli. Za te parametre i varijable izračunava se informacijska matrica (\underline{G}) koja je dana jednadžbom 15 (ali se numerički izračunava pomoću jednadžbe 16).¹¹

$$\underline{G} = E \left[\frac{d^2 \phi}{d\theta_i d\theta_j} \right] \quad (15)$$

$$\underline{G} = \sum_{i=1}^n r_i \underline{Z}_i' (\underline{B}_i \underline{V} \underline{B}_i')^{-1} \underline{Z}_i \quad (16)$$

Gdje je \underline{Z}_i matrica dana jednačbom 17.¹¹

$$\underline{Z}_i = \left[\frac{\partial g(\xi_i, \underline{\theta})}{\partial \theta_t} \right] \quad (17)$$

Pomoću informacijske matrice i jednačbe 18 izračunavaju se područja pouzdanosti parametara za određeni stupanj slobode i razinu značajnosti, kritične vrijednosti očitavaju se iz tablica hi-kvadrat distribucije.¹¹

$$(\underline{\theta} - \hat{\underline{\theta}})' \underline{G} (\underline{\theta} - \hat{\underline{\theta}}) \leq \chi_{(p, 1-\alpha)}^2 \quad (18)$$

Područja pouzdanosti izračunavaju se za sve parametre u modelu (najčešće u parovima) i prikazuju se elipsama.

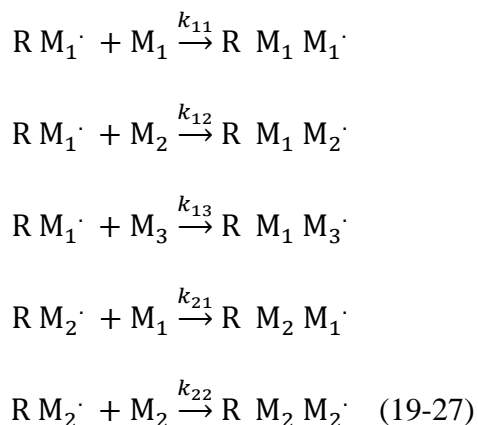
Iz gornjih jednačbi vidljivo je da metoda nije jednostavna i da zahtjeva poznavanje programiranja kako bi se mogla primijeniti. Izbor algoritma optimiranja (vanjske petlje) također je jako važan kako se ne bi pojavili problemi koji su navedeni ranije.

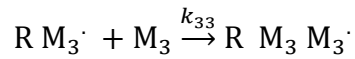
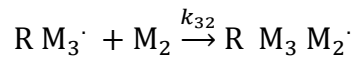
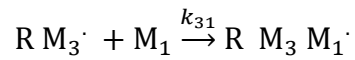
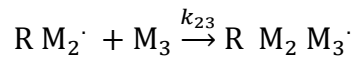
2.3 RADIKALSKE KOPOLIMERIZACIJE

Veliki broj kopolimera dobiva se radikalskom kopolimerizacijom monomera a ovisno o primijeni proizvoda reakcije je moguće provoditi na više načina. Općenito, radikalske kopolimerizacije mogu se provoditi u otapalu, suspenziji, emulziji ili u masi monomera, dok izbor reaktora također ovisi o primijeni. Reakcija započinje raspadom inicijatora na radikale koji reagiraju sa monomerima. Novonastali spoj radikala i monomera također je reaktivan i on dalje reagira sa monomerima (reakcija propagacije) tvoreći tako rastući makroradikal dok ne dođe do završetka rasta molekule odnosno terminacije. Do terminacije može doći spajanjem dva makroradikala ili disproporcioniranjem makroradikala. Karakteristika kopolimerizacija je upravo u tome što je prisutan veći broj različitih monomera koji mogu reagirati sa rastućom molekulom polimernog makroradikala. Ako su određeni monomeri reaktivniji oni će više reagirati sa rastućim makroradikalom i zbog toga će u kopolimeru biti veći udio reaktivnijeg monomera. S obzirom na to da je sastav kopolimera važno svojstvo koje izravno utječe na primjenska svojstva proizvoda važno je poznavati kakva je reaktivnost pojedinih monomera prilikom polimerizacije. Tek kada je poznata reaktivnost monomera moguće je projektirati procese koji će dovesti do željenog sastava i mikrostrukture kopolimera. Teoretski broj monomera koje je istovremeno moguće kopolimerizirati je neograničen ali u praksi se najčešće kopolimeriziraju dva ili tri monomera (a u rijetkim slučajevima i do pet monomera).

2.3.1 Kinetika kopolimerizacije triju monomera, model terpolimerizacije

Model kopolimerizacije triju monomera izvodi se iz kemijske kinetike a postoji devet mogućih reakcija propagacije prikazanih jednadžbama 19-27.¹²





Brzine tih reakcija dane su jednadžbama 28-36.

$$R_{11} = k_{11} [R M_1 \cdot] [M_1]$$

$$R_{12} = k_{12} [R M_1 \cdot] [M_2]$$

$$R_{13} = k_{13} [R M_1 \cdot] [M_3]$$

$$R_{21} = k_{21} [R M_2 \cdot] [M_1]$$

$$R_{22} = k_{22} [R M_2 \cdot] [M_2] \quad (28-36)$$

$$R_{23} = k_{23} [R M_2 \cdot] [M_3]$$

$$R_{31} = k_{31} [R M_3 \cdot] [M_1]$$

$$R_{32} = k_{32} [R M_3 \cdot] [M_2]$$

$$R_{33} = k_{33} [R M_3 \cdot] [M_3]$$

Vidljivo je da reaktivnosti monomera ovise o konstantama brzina reakcije u kojima se pojavljuju. Brzine smanjenja koncentracije monomera dane su jednadžbama 37-39 a to su ujedno i brzine kojima se pojedini monomeri ugrađuju u polimernu molekulu.¹²

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} + R_{31}$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} + R_{32} \quad (37-39)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = R_{13} + R_{23} + R_{33}$$

Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti dani su omjerom konstanti brzina reakcije homopolimerizacije i kopolimerizacije za parove monomera i prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti

| | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ | $r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}$ | $r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ | $r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}$ | $r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$ | $r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$ |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|

Oni daju informaciju je li pojedini monomer više reagira sa sobom ili sa drugim monomerima. Ako su vrijednosti omjera reaktivnosti jednake jedan u tom slučaju monomer jednako reagira sam sa sobom i sa drugim monomerima odnosno riječ je o idealnoj kopolimerizaciji. Ako su vrijednosti omjera reaktivnosti različite i nisu bliske jedinici tada dolazi do različite brzine ugradnje monomera u polimernu molekulu što otežava vođenje procesa.

Uvodi se pretpostavka o ravnotežnoj koncentraciji propagirajućih radikala (RM_1 , RM_2 , RM_3) koja omogućuje pojednostavljivanje modela.¹²

$$R_{12} + R_{13} = R_{21} + R_{31}$$

$$R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32} \quad (40-42)$$

$$R_{31} + R_{32} = R_{13} + R_{23}$$

Uzimanjem u obzir gore navedenih pretpostavki i uz uvođenje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti dolazi se do osnovne jednadžbe ovisnosti sastava terpolimera o sastavu smjese monomera. Jednadžba 43 poznata je kao Alfrey-Goldfingerova jednadžba (AG jednadžba).¹²

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}}{[M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\}} \quad (43)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_3]} = \frac{[M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\}}{[M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}}$$

Umjesto koncentracije monomera praktičnije je koristiti množinske udjele, također, jednadžba se razdvaja na tri jednadžbe kako bi se mogla primijeniti, što je dano jednadžbama 44-46.¹¹

$$\frac{df_1}{df_2} = \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)}$$

$$\frac{df_1}{df_3} = \frac{F_1}{F_3} = \frac{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)} \quad (44-46)$$

$$\frac{df_2}{df_3} = \frac{F_2}{F_3} = \frac{f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)}{f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

Gore navedene jednadžbe korištene su dugi niz godina za opisivanje kopolimerizacija triju monomera. Kao što je vidljivo, potrebno je poznavati šest parametara (omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti) i sastav pojne smjese (množinski udio monomera) da bi se odredio trenutni sastav kopolimera koji nastaje (udio pojedinog mera u sintetiziranom kopolimeru). Potrebno je koristiti bilo koje dvije od tri navedenih jednadžbi.

Problem koji se javlja jest kako odrediti iznose parametara koji se pojavljuju u modelu. Ispravan pristup bio bi provesti terpolimerizacijske eksperimente i izvršiti procjenu parametara nekom od ranije navedenih optimizacijskih metoda. Navedene jednadžbe mogu se linearizirati ali tada značajno gube svoju točnost a dodatan problem je što model daje više odziva (tri jednadžbe) pa je primjena optimizacijskih algoritama otežana. Također, zbog prirode eksperimenata postoje greške u zavisnim i nezavisnim varijablama što može dovesti do ranije navedenih problema odnosno netočne procjene parametara. Ozbiljna mana navedenih jednadžbi je što nisu simetrične, odnosno dobivaju se različiti rezultati ovisno o tome koje dvije od tri jednadžbe se koriste. Isti problem se javlja i prilikom procjene parametara jer ovisno o odabiru jednadžbi ovisi i rezultat procjene parametara. S obzirom da je potrebno odrediti razmjerno velik broj parametara (6) i da su oni najčešće nepoznatog iznosa, metode optimizacije koje zahtijevaju unošenje početnih pretpostavki parametara najčešće konvergiraju u lokalni a ne u globalni minimum.

Vidljivo je da je problem procjene parametara za navedeni slučaj iznimno nezahvalan, zbog čega je većina polimernih inženjera odlučila ne baviti se terpolimerizacijom.

Povijesno, problem se najčešće rješavao tako da su parametri određeni u tri zasebna binarna sustava korištenjem modela kopolimerizacije dvaju monomera a tako određeni parametri uvrštavani su u jednadžbu kopolimerizacije triju monomera. Binarni model je jednostavniji jer se može linearizirati i procjena parametara se može provesti linernom regresijskom analizom. Mana tog pristupa je što zahtjeva veliki broj eksperimenata (u prosjeku trideset) i što u suštini nije točan, jer se sustav promatra kao mješavina zasebnih binarnih komponenti i negiraju se kompleksne interakcije triju monomera. Zbog toga, postoji veliki broj slučajeva gdje se parametri određeni u binarnim sustavima ne mogu koristiti za opisivanje ternarnih sustava.

Rješavanju ovog kompleksnog problema značajno su pridonijeli Kazemi i suradnici¹³ koji su predložili novi set jednadžbi koje su po svojoj prirodi simetrične. Jednadžbe se nazivaju modificirane Alfrey-Goldfingerove jednadžbe (modificirane AG jednadžbe) i dane su jednadžbama 47-49.¹⁴

$$F_1 = \frac{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right) + f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right) + f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

$$F_2 = \frac{f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)}{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right) + f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right) + f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

(47-49)

$$F_3 = \frac{f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right) + f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right) + f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

Uz uvjet sastava kopolimera i pojne smjese:

$$F_1 + F_2 + F_3 - 1 = 0 \quad (50)$$

$$f_1 + f_2 + f_3 - 1 = 0 \quad (51)$$

Gdje je F molarni udio mera u kopolimeru a f molarni udio monomera u pojnoj smjesi.

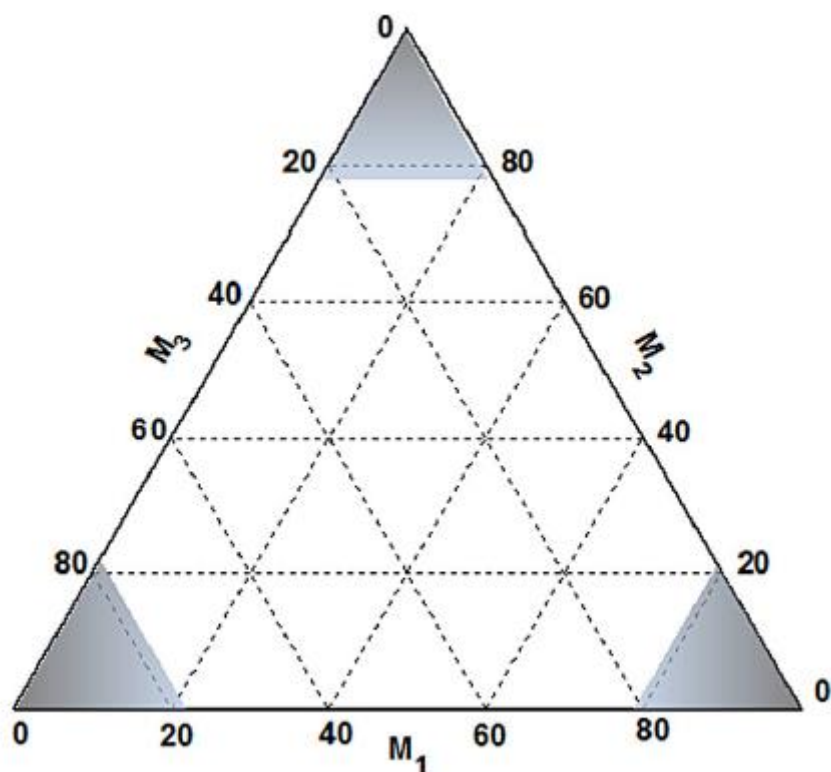
Zbog simetričnosti jednadžbi, sasvim je svejedno koje će se jednadžbe (dvije od tri) uzeti za procjenu parametara i simulaciju sustava (uz poštivanje jednadžbi 50 i 51). Još jedna prednost jednadžbi jest što su eksplicitne po zavisnim varijablama odnosno rješenje bilo koje jednadžbe je molarni udio mera u kopolimeru a ne omjer molarnih udjela dva mera (kao što je to u prijašnjim jednadžbama). To je također važno jer se eksperimentalno određuje množinski udio

mera u kopolimeru (najčešće nuklearnom magnetskom rezonancijom) a ne omjer množinskih udjela mera kako je navedeno u prijašnjim jednadžbama.

Navedene jednadžbe koriste se zajedno sa MGV metodom i otpimizacijskim algoritmom kako bi se izvršila procjena parametara izravno iz ternarnih eksperimenata. To je jedini ispravni pristup kojim je moguće otkloniti niz ranije navedenih problema i doći do rezultata u relativno kratkom vremenu. Valja napomenuti da se navedeni model odnosi na trenutačni sastav polimera odnosno ne uzima u obzir konverziju. Zbog toga, eksperimente je potrebno provoditi do niske vrijednosti konverzije (do 10 %) kako to ne bi imalo utjecaja na procjenu parametara.

2.3.1.1 Dizajn eksperimenata za kopolimerizaciju triju monomera

Dizajn eksperimenata omogućuje provođenje minimalnog broja eksperimenata koji će dati maksimalnu kvalitetu prilikom simulacije sustava odnosno procjene parametara. Općenito, heurističko pravilo je da je minimalni broj eksperimenata koje je potrebno provesti za procjenu parametara jednak samom broju parametara koji se procjenjuju. Dakle, ako se procjenjuje šest parametara minimalni broj eksperimenata iznosio bi šest. Međutim, to pravilo vrijedi za modele sa jednim odzivom (jednom zavisnom varijablom) a kako je navedeni problem model sa više odziva (više jednadžbi i zavisnih varijabli) matematički stupanj slobode računa se drugačije i minimalni broj eksperimenata iznosi tri, a ne šest. Kazemi i suradnici¹³ također su istraživali dizajn eksperimenata za terpolimerizacije korištenjem modificiranih AG jednadžbi i MGV metode. Autori su došli do zaključka da je najbolje provesti tri eksperimenta u rubnim područjima sastava, odnosno da je u svakom od eksperimenata (pojnih smjesa) potrebno imati jedan monomer u visokom molarnom udjelu, primjerice 80 mol. %, dok su ostala dva monomera u udjelima od 10 mol. %. Idealna područja za provođenje eksperimenata prikazana su na slici 8.



Slika 8. Položaj optimalnih eksperimenata za terpolimerizacije¹³

2.3.2 Maziva ulja i PAMMA molekula

Motorna ulja koriste se za podmazivanje motora i zaštitu njegovih vitalnih dijelova a performanse ulja kontinuirano se poboljšavaju zbog sve zahtjevnijih propisa o očuvanju okoliša. Bazna ulja većinski su sastojak motornih ulja sa udjelom preko 80 % dok ostatak čine aditivi. Djelovanja aditiva su brojna ali jedno od najvažnijih djelovanja jest modifikacija indeksa viskoznosti. Motorna ulja moraju imati nisku viskoznost pri niskim temperaturama i visoku viskoznost pri visokim temperaturama jer se tako omogućuje pokretanje motora zimi odnosno zaštita motora pri radu na visokim temperaturama. Zbog toga, baznim uljima često se dodaju poli(alkil-metakrilatni) kopolimeri (PAMMA molekula) odnosno esteri metakrilne kiseline različitih duljina ugljikovodičnih lanaca.¹² Novi zahtjevi za dizelske motore zahtijevaju niske emisije dušičnih oksida iz automobila stoga se ispušni plinovi propuhuju kroz motorno ulje kako bi se apsorbirao dio dušičnih oksida. Posljedica toga je da se motorno ulje brže prlja, odnosno povećava se količina mulja i čađe. Zbog toga, sve je veći naglasak na aditivima koji imaju detergent disperzivna svojstva a to su najčešće spojevi sa kisikom i dušikom koji imaju

visoku gustoću elektronskog oblaka koja pomaže dispergirati nečistoće.¹² U slučaju motornih ulja takve komponente uvode se također kao esteri metakrilne kiseline koji sadrže dušikove spojeve.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio sastoji se od izrade MATLAB programa za procjenu parametara terpolimerizacije iz literaturno poznatog slučaja terpolimerizacije i procjene parametara za novi sustav terpolimerizacije.

3.1. IZRADA PROGRAMA ZA PROCJENU PARAMETARA

Program za procjenu parametara izrađen je u programskom jeziku MATLAB a sastoji se od glavnog programa i zasebnih funkcija koje se pozivaju. Genetički algoritam koristi se u vanjskoj petlji koja traži parametre dok MGV algoritam traži vrijednosti stvarnih varijabli i funkcije cilja u unutarnjoj petlji programa. Genetički algoritam nije zasebno programiran već je korišten genetički algoritam koji je sastavni dio *Optimization toolbox*-a unutar MATLAB-a. Također, standardne postavke genetičkog algoritma nisu mijenjane. Derivacije modela izračunate su eksplicitno korištenjem *symbolic math toolbox*-a i unesene su u zasebne funkcije. U ovom poglavlju je opisano kako je program izrađen a kod programa dan je u prilogu.

3.1.1. Struktura eksperimentalnih podataka

Eksperimentalni podaci, odnosno nezavisne i zavisne varijable unose se u zajedničku matricu prikazanu jednačbom 52.

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} f_1^{(1)} & f_1^{(2)} & \dots & f_1^{(i)} \\ f_2^{(1)} & f_2^{(2)} & \dots & f_2^{(i)} \\ f_3^{(1)} & f_3^{(2)} & \dots & f_3^{(i)} \\ F_1^{(1)} & F_1^{(2)} & \dots & F_1^{(i)} \\ F_2^{(1)} & F_2^{(2)} & \dots & F_2^{(i)} \\ F_3^{(1)} & F_3^{(2)} & \dots & F_3^{(i)} \end{bmatrix}_{i=1,2,\dots,n} \quad (52)$$

Ta matrica predstavlja mjerene varijable a se sastoji od stupaca i redaka gdje se zasebni eksperimenti unose u različite stupce. Primjerice, ako se promotri prvi stupac matrice on se odnosi na prvi eksperiment a sastoji se od udjela monomera u reakcijskoj smjesi (prva tri redaka) i udjela mera u sintetiziranom polimeru (redovi 4,5 i 6). U programu se pojedini podaci najčešće izdvajaju iz matrice u zasebne vektore kako bi se nad njima mogle izvršiti matematičke operacije.

3.1.2. Matrica varijance i kovarijance

Matrica varijance i kovarijance može imati različitu strukturu koja ovisi o točnosti eksperimentalnih podataka i o broju varijabli koje se mjere. Za slučajeve terpolimerizacija heurističko pravilo je da maksimalna pogreška u nezavisnim varijablama (sastavu smjese monomera) iznosi 1 % dok u zavisnim varijablama (sastavu sintetiziranog polimera) iznosi 5 %. Pritom se pretpostavlja da je pogreška normalno distribuirana oko svoje stvarne vrijednosti. Ako se promotri prethodno navedeni izraz za strukturu pogreške prikazan jednadžbom vidljivo je da konstanta k iznosi 0,01 za nezavisne varijable odnosno 0,05 za zavisne varijable. Ako se pretpostavi da ne postoji kovarijanca između mjerenih varijabli i da se mjeri svih šest varijabli, struktura matrice varijance i kovarijance poprima oblik prikazan jednadžbom 53. Varijanca se jednostavno izračuna kao kvadrat konstante k podijeljen sa 3.

$$\underline{V} = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1}^2 & \sigma_{x_1x_2}^2 & \dots & \sigma_{x_1x_v}^2 \\ \sigma_{x_2x_1}^2 & \sigma_{x_2}^2 & \dots & \sigma_{x_2x_v}^2 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \sigma_{x_vx_1}^2 & \sigma_{x_vx_2}^2 & \dots & \sigma_{x_v}^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{k_1^2}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k_1^2}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_1^2}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{k_2^2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{k_2^2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{k_2^2}{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{0.01^2}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{0.01^2}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{0.01^2}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{0.05^2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{0.05^2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{0.05^2}{3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.00003 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.00003 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.00003 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.00083 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.00083 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.00083 \end{bmatrix} \quad (53)$$

Navedena matrica varijance i kovarijance je samo aproksimativna ali se pokazala kao dobra za slučajeve kada nisu dostupna ponovljena mjerenja odnosno kada se varijanca ne može odrediti iz eksperimentalnih podataka. Također, nije točno da ne postoji kovarijanca između mjerenih varijabli (međusobni utjecaj mjerenja) ali je u prethodnim istraživanjima dokazano da ta pretpostavka ne unosi značajnu pogrešku u procjenu parametara. Zbog toga, sve kovarijance varijabli u matrici iznose nula.

3.1.3. Model procesa

Preoblikovane AG jednađbe daju odnos između udjela monomera u reakcijskoj smjesi i udjela mera u polimeru. Originalno su dane tri jednađbe koje su međusobno simetrične zbog čega se mogu koristiti bilo koje dvije jednađbe kako bi se odredio udio mera u polimeru (jer je ukupni zbroj molarnih udjela jedan).

Model procesa predstavljaju dvije preoblikovane AG jednađbe i dva linearna ograničenja koja su vezana uz sastav smjese monomera odnosno sastav polimera. Model je prikazan jednađbom 54 odnosno -sastoji se od jednađbi J_1 , J_2 , J_3 i J_4 (matrica veličine 4×1).

$$g(\underline{\xi}_i, \underline{\theta}^*) = \begin{bmatrix} J_1 \\ J_2 \\ J_3 \\ J_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (54)$$

J_1

$= F_1$

$$- \frac{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right) + f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right) + f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

$= 0$

J_2

$= F_2$

$$- \frac{f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)}{f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right) + f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right) + f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}$$

$= 0$

$$J_3 = F_1 + F_2 + F_3 - 1 = 0$$

$$J_4 = f_1 + f_2 + f_3 - 1 = 0$$

Kao što je ranije navedeno u teorijskom dijelu, model procesa je dan implicitno zbog čega je svaka od jednačbi izjednačena sa nulom. Kada se u gornje jednačbe uvrste stvarne vrijednosti varijabli funkcija poprima vrijednost nula (postaje vektor ničica). To je ujedno i princip pomoću kojeg je moguće odrediti vrijednosti stvarnih varijabli u unutarnjoj petlji programa.

3.1.4. Parcijalne derivacije modela procesa po varijablama i parametrima

Za normalno funkcioniranje programa potrebno je poznavati parcijalne derivacije modela procesa po varijablama i po parametrima (što je opisano funkcijama \underline{B}_j i \underline{Z}_j). Parcijalne derivacije modela po varijablama (funkcija \underline{B}_j) prikazane su jednađbom 55 dok su parcijalne derivacije po parametrima prikazane jednađbom 56 (funkcija \underline{Z}_j).

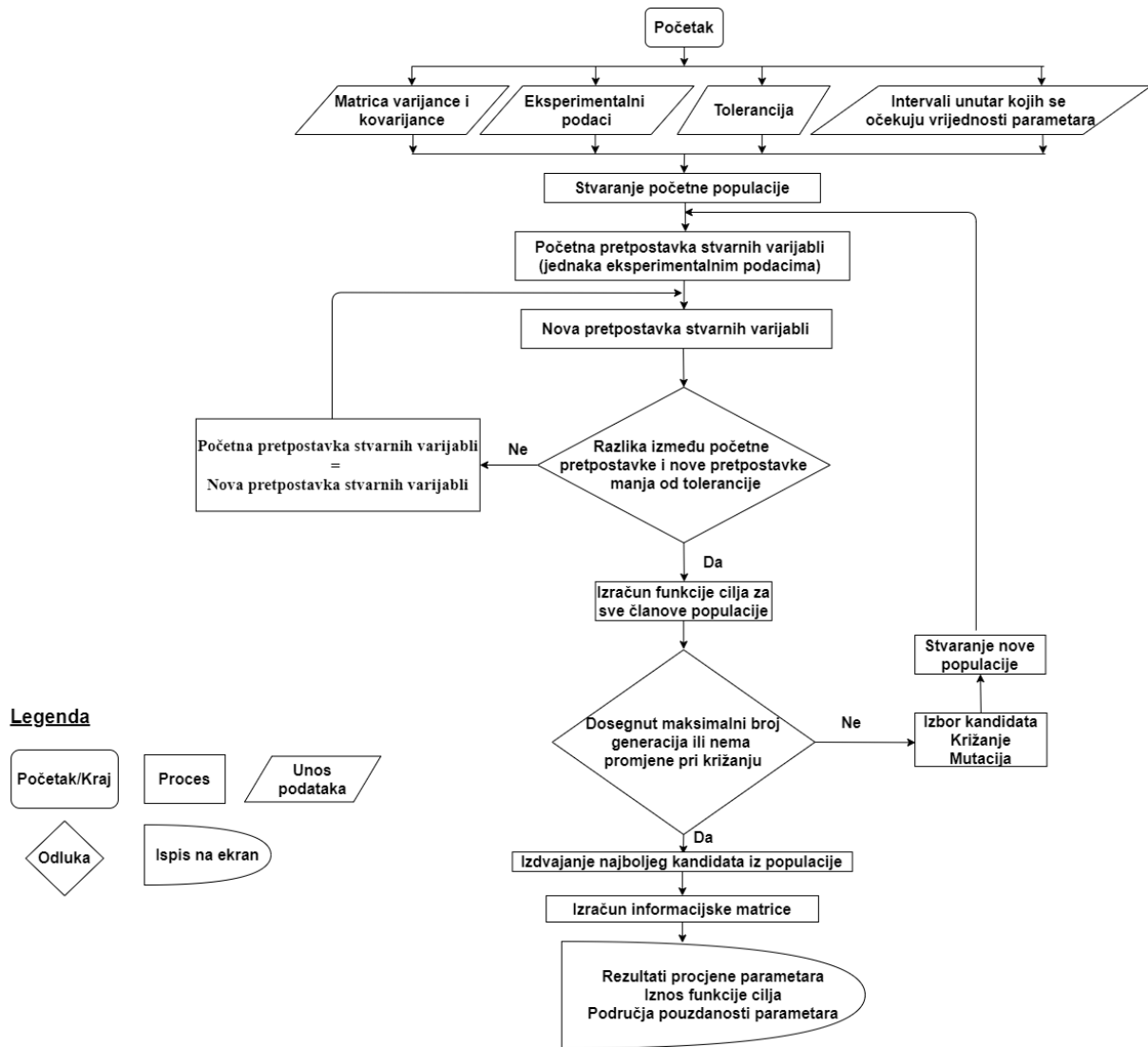
$$\underline{B}_j = \left[\frac{\partial g(\underline{\xi}_i, \underline{\theta})}{\partial g(\underline{\xi}_i)_t} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial J_1}{\partial f_1} & \frac{\partial J_1}{\partial f_2} & \frac{\partial J_1}{\partial f_3} & \frac{\partial J_1}{\partial F_1} & \frac{\partial J_1}{\partial F_2} & \frac{\partial J_1}{\partial F_3} \\ \frac{\partial J_2}{\partial f_1} & \frac{\partial J_2}{\partial f_2} & \frac{\partial J_2}{\partial f_3} & \frac{\partial J_2}{\partial F_1} & \frac{\partial J_2}{\partial F_2} & \frac{\partial J_2}{\partial F_3} \\ \frac{\partial J_3}{\partial f_1} & \frac{\partial J_3}{\partial f_2} & \frac{\partial J_3}{\partial f_3} & \frac{\partial J_3}{\partial F_1} & \frac{\partial J_3}{\partial F_2} & \frac{\partial J_3}{\partial F_3} \\ \frac{\partial J_4}{\partial f_1} & \frac{\partial J_4}{\partial f_2} & \frac{\partial J_4}{\partial f_3} & \frac{\partial J_4}{\partial F_1} & \frac{\partial J_4}{\partial F_2} & \frac{\partial J_4}{\partial F_3} \end{bmatrix} \quad (55)$$

$$\underline{Z}_j = \left[\frac{\partial g(\underline{\xi}_i, \underline{\theta})}{\partial \theta_t} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial J_1}{\partial r_{12}} & \frac{\partial J_1}{\partial r_{21}} & \frac{\partial J_1}{\partial r_{13}} & \frac{\partial J_1}{\partial r_{31}} & \frac{\partial J_1}{\partial r_{23}} & \frac{\partial J_1}{\partial r_{32}} \\ \frac{\partial J_2}{\partial r_{12}} & \frac{\partial J_2}{\partial r_{21}} & \frac{\partial J_2}{\partial r_{13}} & \frac{\partial J_2}{\partial r_{31}} & \frac{\partial J_2}{\partial r_{23}} & \frac{\partial J_2}{\partial r_{32}} \\ \frac{\partial J_3}{\partial r_{12}} & \frac{\partial J_3}{\partial r_{21}} & \frac{\partial J_3}{\partial r_{13}} & \frac{\partial J_3}{\partial r_{31}} & \frac{\partial J_3}{\partial r_{23}} & \frac{\partial J_3}{\partial r_{32}} \\ \frac{\partial J_4}{\partial r_{12}} & \frac{\partial J_4}{\partial r_{21}} & \frac{\partial J_4}{\partial r_{13}} & \frac{\partial J_4}{\partial r_{31}} & \frac{\partial J_4}{\partial r_{23}} & \frac{\partial J_4}{\partial r_{32}} \end{bmatrix} \quad (56)$$

Izračunate vrijednosti parcijalnih derivacija nisu prikazane (jer bi to bilo nepraktično) ali se mogu pronaći u kodu programa koji je u prilogu. Funkcije \underline{B}_j i \underline{Z}_j također su funkcije stvarnih varijabli.

3.1.4. Algoritam programa

U program je potrebno unijeti eksperimentalne podatke i raspon veličina u kojima se očekuju vrijednosti parametara. Za sve parametre raspon veličina je između nula i dva jer metakrilati rijetko imaju omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti koji su veći od dva. Ostatak jednađbi koje se koriste navedene su u teorijskom dijelu a konačan algoritam programa dan je na slici 9.



Slika 9. Algoritam programa za procjenu parametara

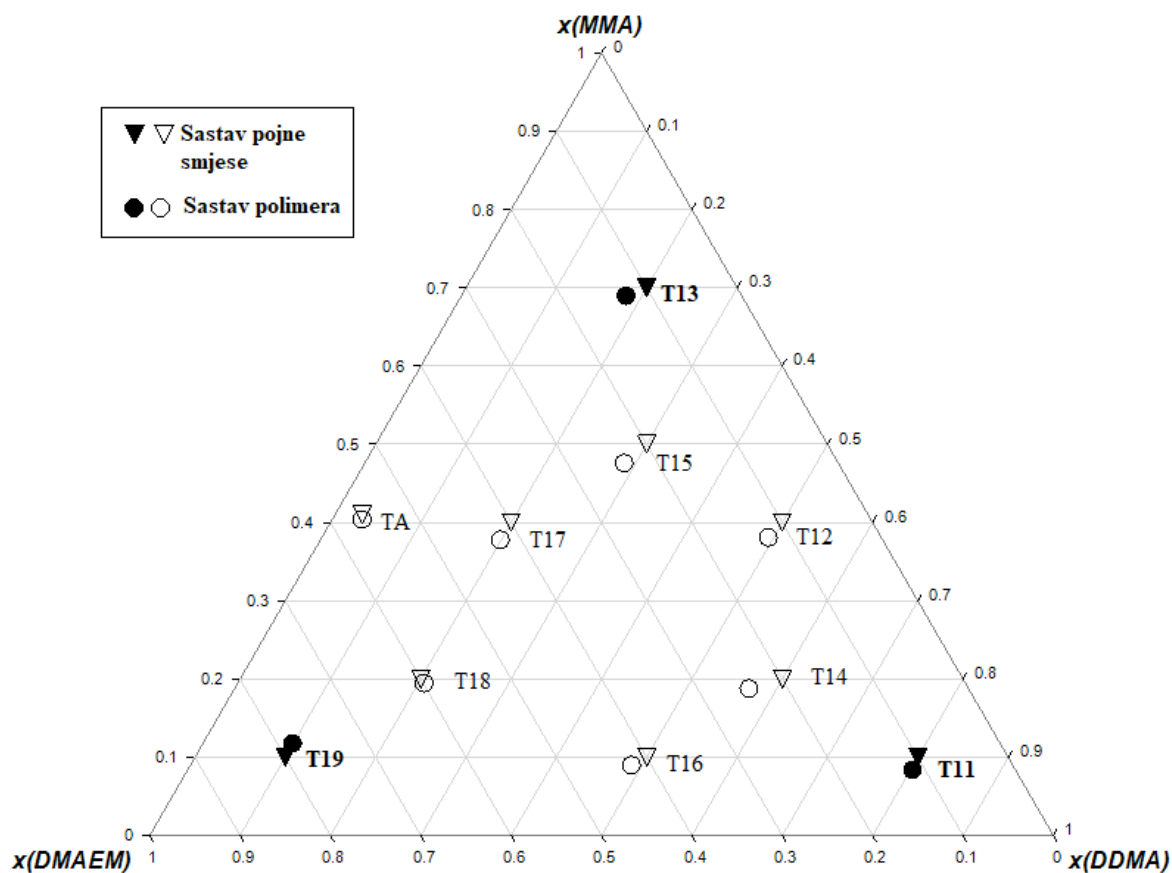
3.2 LITERATURNI PODACI

Šoljić i suradnici¹⁶ istraživali su omjere kopolimerizacijske reaktivnosti dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM), metil-metakrilata (MMA) i dodecil-metakrilata (DDMA) u otapalu toluenu. Autori su prvo odredili omjere kopolimerizacijske reaktivnosti u zasebnim binarnim eksperimentima, a zatim su tako određene parametre koristili kako bi opisali terpolimerizacijski sustav odnosno naknadno provedene terpolimerizacije. Provedeno je deset terpolimerizacija, a sastavi pojnih smjesa i eksperimentalno određeni sastavi polimera prikazani su u tablici 5 (literaturni podaci).

Tablica 5. Eksperimentalni podaci za sustav DMAEM/MMA/DDMA prema Šoljić¹⁶

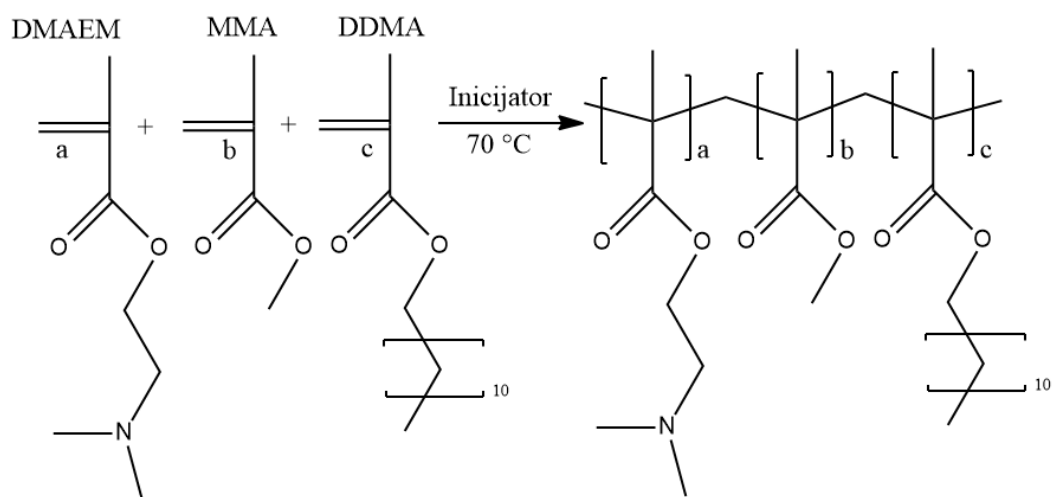
| Br. | <u>Množinski udio monomera u smjesi</u> | | | <u>Množinski udio mera u kopolimeru</u> | | | X, mas, % |
|-----|---|-------------|--------------|---|-------------|--------------|-----------|
| | f_1 , DMAEM, | f_2 , MMA | f_3 , DDMA | F_1 , DMAEM | F_2 , MMA | F_3 , DDMA | |
| T11 | 0,1 | 0,1 | 0,8 | 0,114 | 0,084 | 0,802 | 0,7 |
| T12 | 0,1 | 0,4 | 0,5 | 0,125 | 0,381 | 0,494 | 0,96 |
| T13 | 0,1 | 0,7 | 0,2 | 0,128 | 0,69 | 0,182 | 1,32 |
| T14 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,243 | 0,188 | 0,569 | 1,69 |
| T15 | 0,2 | 0,5 | 0,3 | 0,237 | 0,476 | 0,287 | 2,11 |
| T16 | 0,4 | 0,1 | 0,5 | 0,422 | 0,09 | 0,488 | 2,97 |
| T17 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,423 | 0,378 | 0,199 | 3,82 |
| T18 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | 0,599 | 0,195 | 0,206 | 5,05 |
| T19 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,783 | 0,118 | 0,099 | 6,85 |
| TA | 0,56 | 0,41 | 0,03 | 0,563 | 0,404 | 0,033 | 5,75 |

U svim slučajevima kopolimerizacije konverzija je iznosila manje od 10 % tako da se načelno svi podaci mogu iskoristiti za procjenu parametara. Za procjenu parametara uzeti su eksperimenti koji se nalaze u idealnom području koncentracija (T11, T13 i T19) dok su ostali podaci korišteni za provjeru modela. Literaturni podaci prikazani su na slici 10, a podaci T11, T13 i T19 označeni su ispunom i nalaze se u blizini vrhova trokutnog dijagrama.



Slika 10. Grafički prikaz eksperimentalnih podataka prema Šoljić i suradnici¹⁶

Shema reakcije prikazana je na slici 11.



Slika 11. Reakcija sinteze kopolimera DMAEM/MMA/DDMA

Ostali podaci, odnosno podaci koji nisu upotrijebljeni za procjenu parametara iskorišteni su za provjeru modela. Za dani slučaj terpolimerizacije autori su objavili vrijednosti parametara koji su dobiveni u binarnim eksperimentima, dok je druga skupina autora (Kazemi i suradnici¹³) izvršila procjenu parametara za njihove podatke koristeći optimalne eksperimente. U ovom radu također je izvršena procjena parametara za dani sustav (koristeći optimalne eksperimente) kako bi se utvrdilo je li rezultat procjene parametara blizak rezultatu kojega su objavili Kazemi i suradnici.¹³ Na taj način utvrđena je ispravnost programa za procjenu parametara. Nakon procjene parametara, ostali eksperimenti simulirani su sa tri seta parametara (iz binarnih eksperimenata, od Kazemi i suradnici¹³ i vlastito procijenjeni) kako bi se utvrdilo koji set parametara najbolje opisuje podatke. Kao nepristrani kriterij za ocjenu korištena je modificirana srednja kvadratna pogreška (*MMSE- modified mean square error*) između eksperimentalno određenog sastava kopolimera i simuliranog sastava kopolimera. Taj kriterij je odabran zbog toga što je to nepristrani kriterij koji nije korišten u funkciji cilja prilikom procjene parametara. Razlog zbog kojega je kriterij *MMSE* modificiran je zbog toga što je odziv procesa vektor od tri veličine (sastav kopolimera za sve tri komponente) a ne samo jedna. Stoga se kvadrat pogrešaka po pojedinim sastavima unutar vektora na kraju međusobno zbraja, kako bi se dobila skalarna vrijednost. Formula za *MMSE* dana je jednadžbom 57.

$$MMSE(\beta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{model}(\beta) - y_i^{model})^2 \quad (57)$$

3.3 SINTEZA POLIMERA

3.3.1 Materijali

Za sintezu i pretaloživanje polimera korištene su sljedeće kemikalije:

Monomeri:

Metil-metakrilat, MMA, $M = 100,12 \text{ g mol}^{-1}$, 99% (INA Maziva)

2-(tert-butilamino)etil-metakrilat, TBAEMA, $M = 185,3 \text{ g mol}^{-1}$, 97% (Sigma Aldrich)

Oktadecil-metakrilat, ODMA, $M = 338,6 \text{ g mol}^{-1}$, 97% (INA Maziva)

Otapalo za sintezu:

Toluen (Carlo Erba), 99,5 %

Neotapalo za pretaloživanje polimera:

Petrol eter

Propan-1-ol

Inicijator:

tert-butil peroksi-2-etilheksanoat (Trigonox 21S), 70 mas.% otopina u toluenu (Akzo chemie),
 $M = 216,30 \text{ g mol}^{-1}$

3.3.2 Plan eksperimenata

Pojne smjese pripremljene su dodavanjem potrebne količine monomera, inicijatora i toluena u odmjernu tikvicu volumena 25 ml. Nakon dodavanja monomera i inicijatora, ostatak volumena tikvice do 25 ml nadopunjen je toluenom kako bi se postigla željena koncentracija monomera od 2 M odnosno inicijatora od 0,02 M. Otopina inicijatora pripremljena je zasebno za veći broj eksperimenata tako da je u odmjernoj tikvici od 25 ml otopljeno 1,5450 g inicijatora (70 mas. % u toluenu) u 18,4550 g toluena. Na taj način prilikom pripreme pojne smjese potrebno je dodati 2 grama tako pripremljene otopine inicijatora, čime se smanjuje pogreška (zbog razmjerno male količine inicijatora).

U tablici 6 navedeni su željeni sastavi pojne smjese i potrebne odvage monomera dok su u tablici 7 prikazane stvarne odvage monomera i inicijatora odnosno stvarni sastavi pojmih smjesa. Sastavi su iskazani u molarnim udjelima i označeni su slovom f ili x .

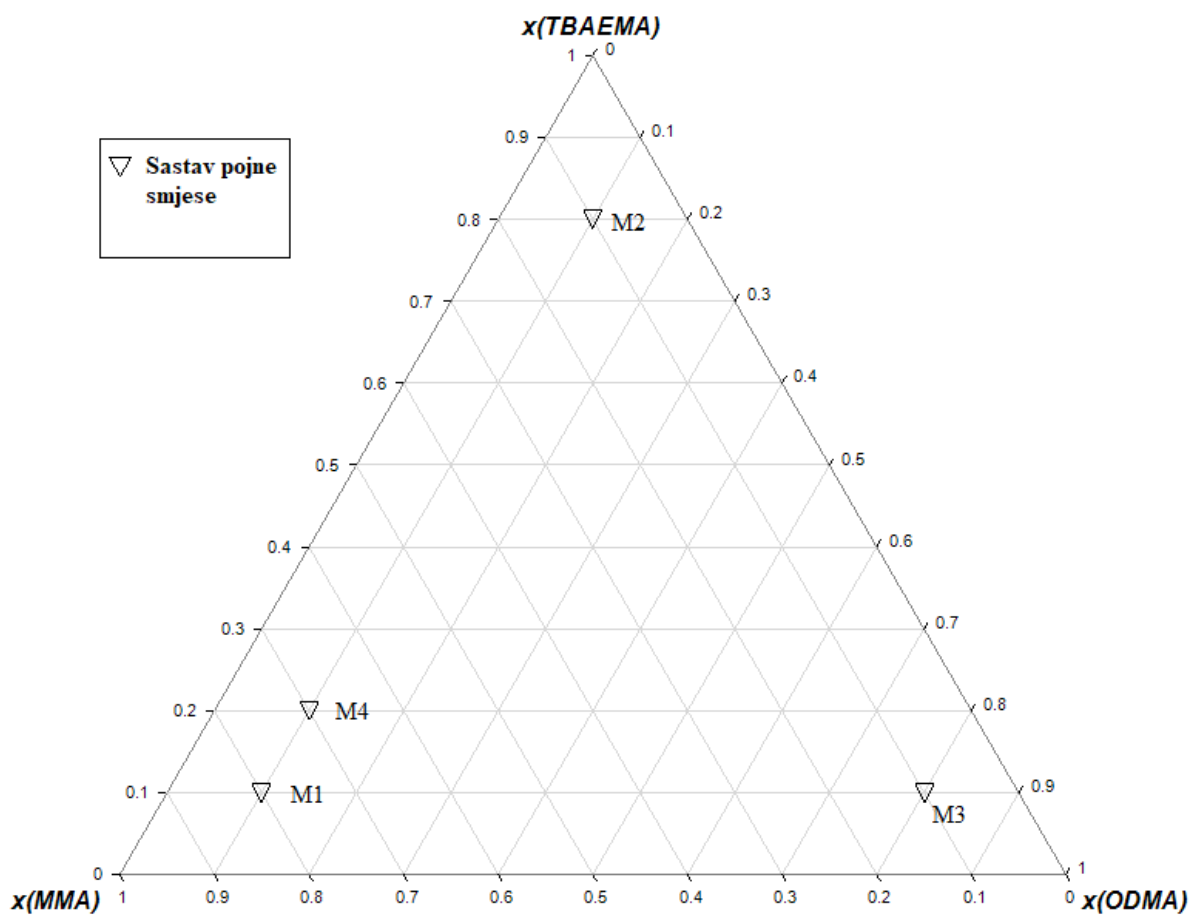
Tablica 6. Željeni sastavi pojne smjese i potrebne odvage monomera

| Br. | $f_{1,MMA}$, mol. % | $f_{2,TBAEMA}$, mol. % | $f_{3,ODMA}$, mol. % | m_{MMA} , g | m_{TBAEMA} , g | m_{ODMA} , g |
|-----|-------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|---------------------|-------------------|
| M1 | 80 | 10 | 10 | 4,0048 | 0,9265 | 1,6929 |
| M2 | 10 | 80 | 10 | 0,5006 | 7,4120 | 1,6929 |
| M3 | 10 | 10 | 80 | 0,5006 | 0,9265 | 13,5428 |
| M4 | 70 | 20 | 10 | 3,5042 | 1,8530 | 1,6930 |

Tablica 7. Stvarni sastavi pojne smjese i dodane odvage monomera

| Br. | $f_{1,MMA}$, mol. % | $f_{2,TBAEMA}$, mol. % | $f_{3,ODMA}$, mol. % | m_{MMA} , g | m_{TBAEMA} , g | m_{ODMA} , g | Inicijator, g |
|-----|-------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| M1 | 80,06 | 9,94 | 10,00 | 4,0095 | 0,9217 | 1,6931 | 2,0039 |
| M2 | 10,04 | 79,98 | 9,98 | 0,5030 | 7,4172 | 1,6912 | 2,0020 |
| M3 | 9,95 | 9,95 | 80,10 | 0,4973 | 0,9211 | 13,5402 | 1,9970 |
| M4 | 69,95 | 20,03 | 10,02 | 3,5006 | 1,8548 | 1,6956 | 2,0010 |

Sastavi pojmih smjesa prikazani su na slici 12.



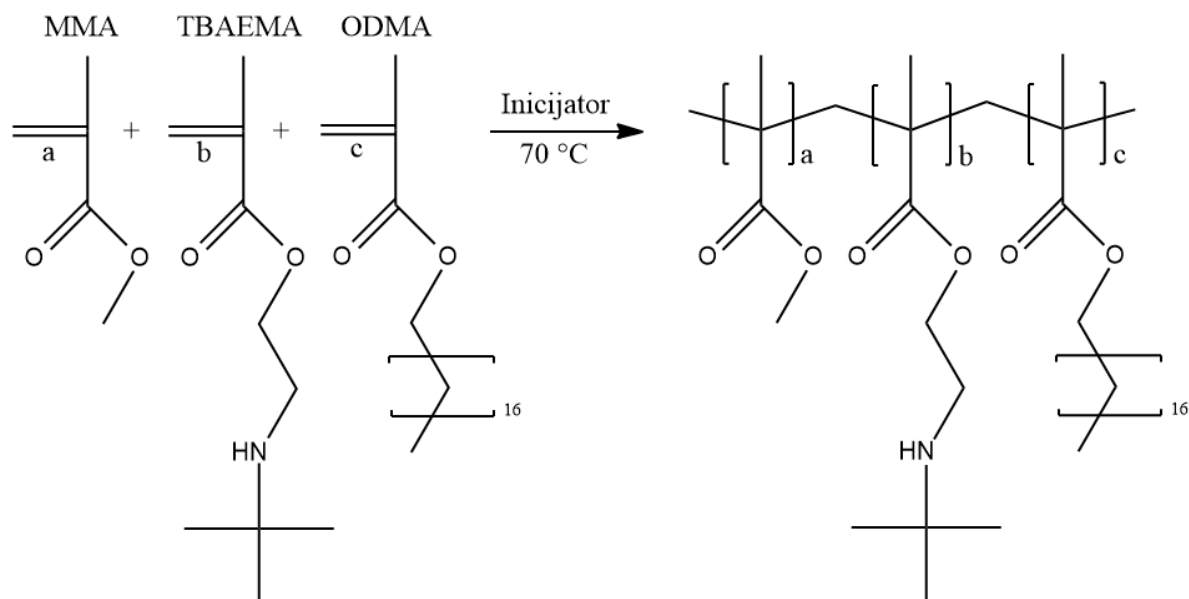
Slika 12. Grafički prikaz pojnih smjesa za sustav MMA/TBAEMA/ODMA

3.3.3 Postupak sinteze

Pojne smjese pripremljene u tikvicama od 25 ml prebačene su u dilatometar volumena 20,31 ml pomoću vakuuma. Dilatometar napunjen pojnom smjesom zagrijavan je uljnom kupelji temperature 70 °C za cijelo vrijeme trajanja reakcije (izotermni uvjeti). Tijek reakcije praćen je vizualno promatranjem visine stupca pojne smjese. Zbog veće gustoće produkta naspram reaktanata reakcijska smjesa se kontrahira napretkom reakcije, zbog čega se stupac reakcijske smjese spušta. Reakcija je prekinuta uranjanjem dilatometra u hladnu vodu kada se stupac reakcijske smjese spustio 3 centimetra. Nakon hlađenja, reakcijska smjesa izvađena je iz dilatometra u tikvicu pomoću vodene sisaljke. Reakcijska smjesa potom je pretaložena u minimalno 350 ml neotapala tako što se reakcijska smjesa pomoću kapaljke polagano dokapavana u čašu s neotapalom. Kao neotapalo za terpolimer (točka M3) većinski udio ODMA

korišten je propan-1-ol dok je za ostale terpolimere korišten petrol eter. Nakon pretaloživanja, neotapalo je dekantirano a čaša sa polimerom i zaostacima reakcijske smjese i neotapala podvrgnuta je sušenju pri 80 °C i atmosferskom tlaku a zatim sušenju pri 90 °C u vakuum sušioniku. Nakon sušenja, iskorištenje reakcije određeno je gravimetrijski vaganjem polimera.

Na slici 13 prikazana je shema reakcije.



Slika 13. Reakcija sinteze kopolimera MMA/TBAEMA/ODMA

3.3.4 Karakterizacija nuklearnom magnetskom rezonancijom

Osušeni polimer (20 mg) otopljen je u deuteriranom kloroformu (CDCl_3) i analiziran ^1H nuklearnom magnetskom rezonancijom (^1H NMR) pri frekvenciji od 300 MHz. Spektri su obrađeni korištenjem programa *SpinWorks 4*. Iz karakterističnih signala protona pojedinih monomera određen je udio mera u kopolimeru. U tablici 8 prikazani su karakteristični signali korišteni za analizu polimera, a informacija o položaju signala preuzeta je od Džalto.¹⁵

Tablica 8. Položaji signala monomera

| Monomer | Signal, ppm |
|----------------|--------------------|
| MMA | 3,60 |
| TBAEMA | 2,80 |
| ODMA | 3,95 |

Određena je površina karakterističnih signala i podijeljena je sa brojem protona koji čine taj signal. Nakon toga, udio pojedinog mera određen je dijeljenjem njegovog signala sa sumom svih signala kao što je prikazano u formuli 58. Udjeli ostalih mera određeni su na isti način.

$$F(MMA) = \frac{\frac{S(3,6)}{3}}{\frac{S(3,6)}{3} + \frac{S(2,8)}{2} + \frac{S(3,95)}{2}} \quad (58)$$

U uzorcima u kojima su postojali zaostali monomeri iznosi signala su korigirani određivanjem udjela monomera u uzorku i smanjivanjem zajedničkog signala mera za postotak u kojemu se neizreagirani monomer nalazi u uzorku.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 DMAEM/MMA/DDMA

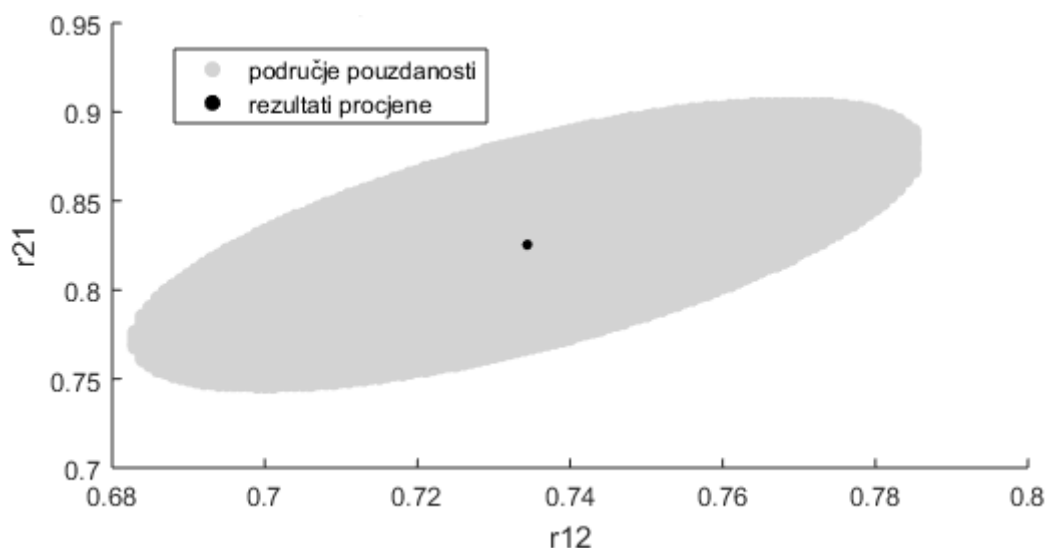
4.1.1 Procjena parametara

Rezultati procjene parametara za sustav DMAEM/MMA/DDMA prikazani su u tablici 9.

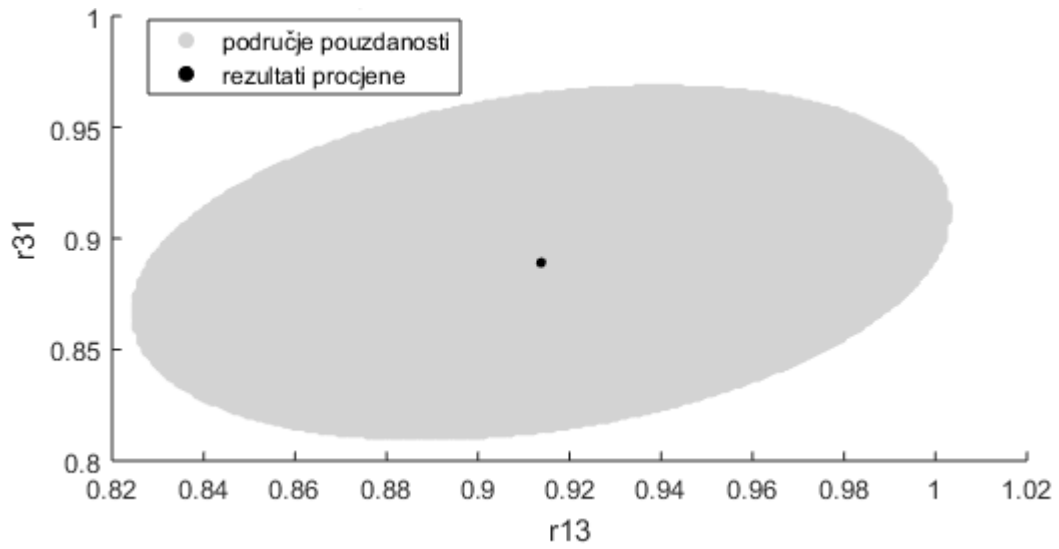
Tablica 9. Rezultati DMAEM/MMA/DDMA

| Parametri | r_{12} | r_{21} | r_{13} | r_{31} | r_{23} | r_{32} | Vrijednost funkcije cilja |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------------|
| Iznos | 0,73 | 0,82 | 0,91 | 0,89 | 1,32 | 1,34 | 0,0095 |

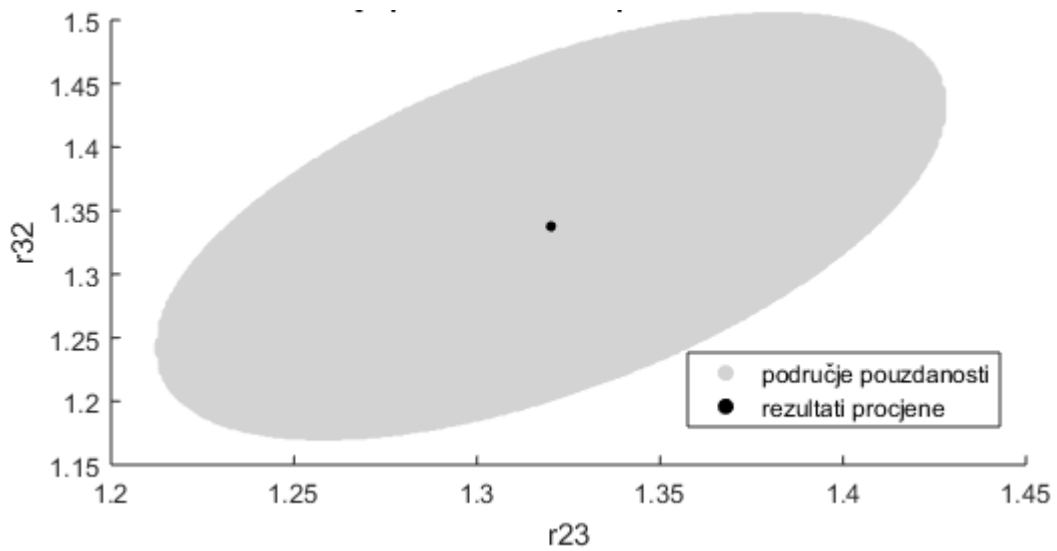
Područja pouzdanosti parametara prikazana su na slikama 14, 15 i 16 a pri računanju područja je korištena kritična tablična vrijednost hi -kvadrat distribucije za dva stupnja slobode i 95 %-tno područje pouzdanosti (0,1).



Slika 14. Područje pouzdanosti za parametre r_{12} i r_{21}

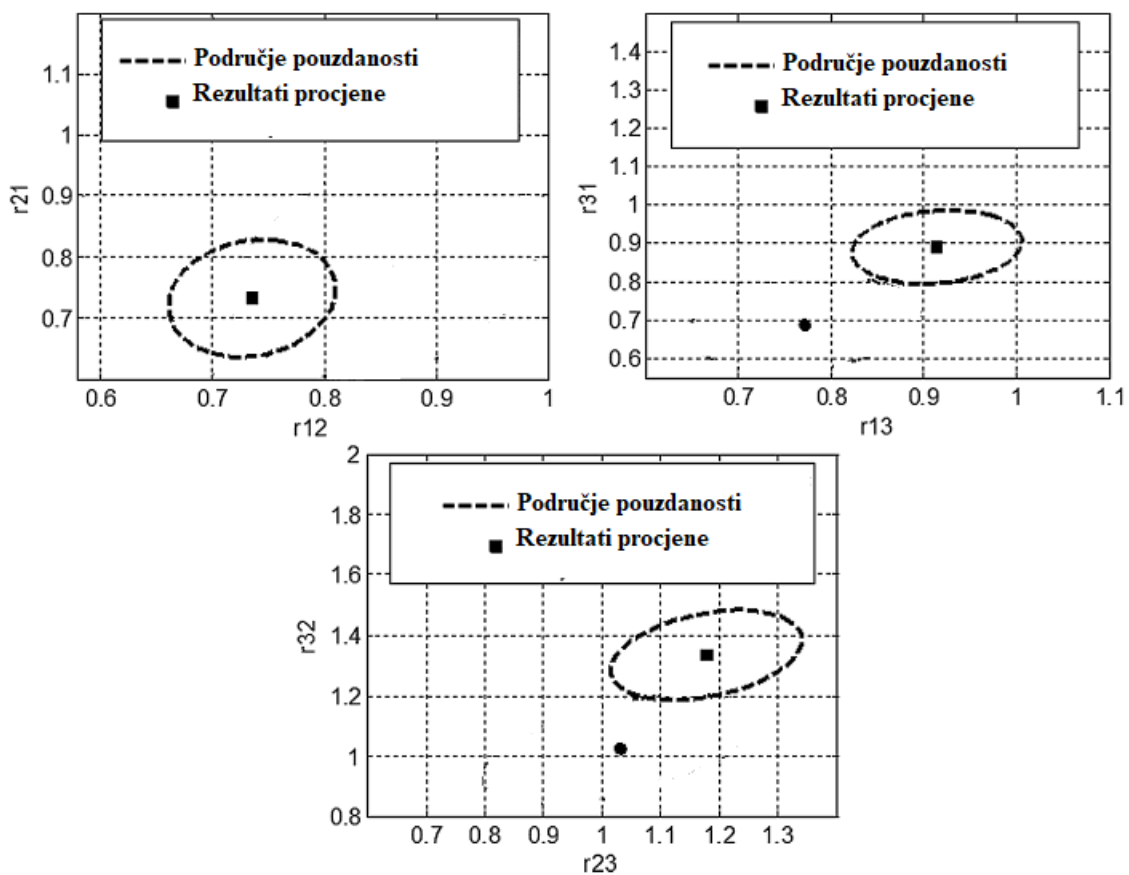


Slika 15. Područje pouzdanosti za parametre r_{13} i r_{31}



Slika 16. Područje pouzdanosti za parametre r_{23} i r_{33}

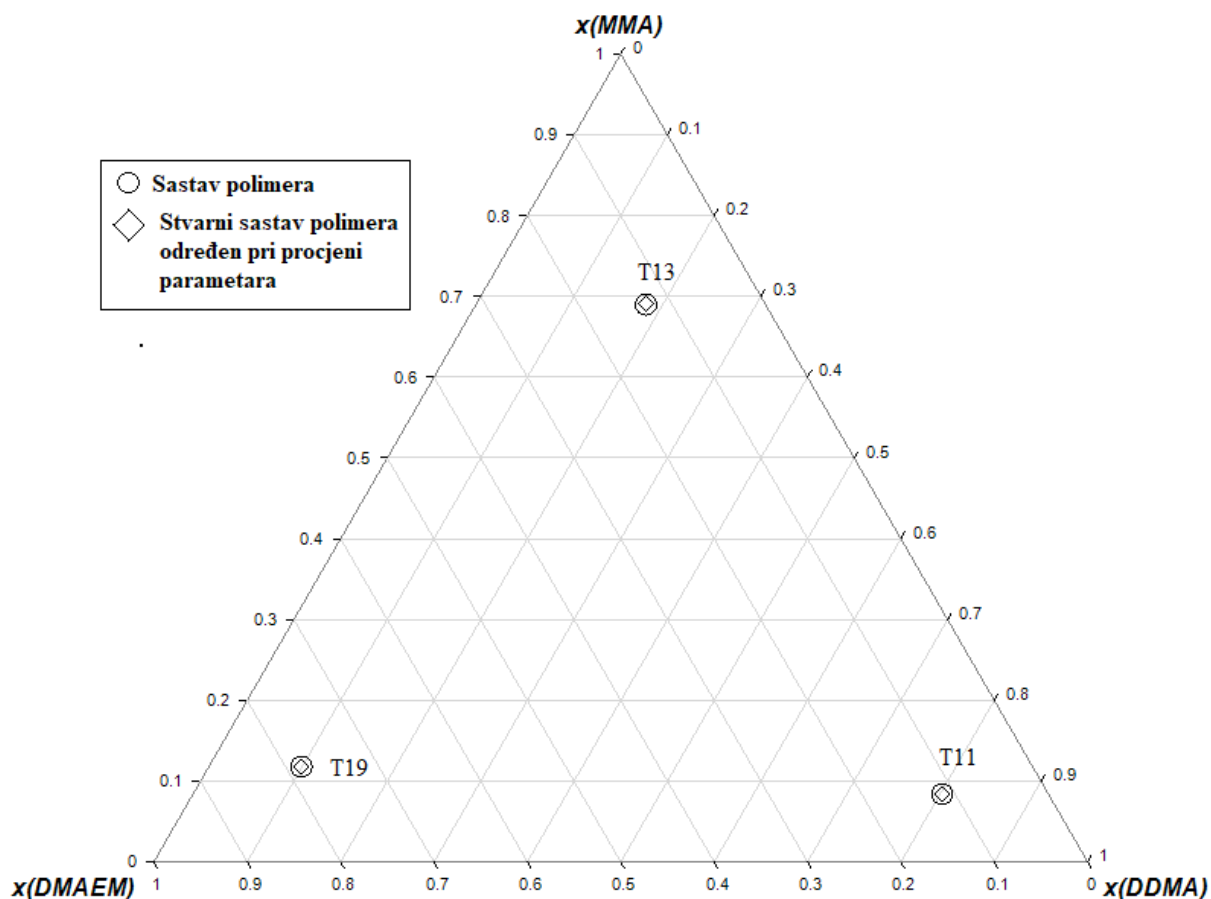
Na slici 17. prikazana su područja pouzdanosti koje su odredili Kazemi i suradnici¹³.



Slika 17. Područje pouzdanosti prema Kazemi i suradnici¹³

Područja pouzdanosti parametara od Kazemi i suradnici¹³ slična su vrijednostima izračunatima u ovom radu.

Na prvi pogled vrijednosti procijenjenih parametara bliske su jedinici što je karakteristika metakrilatnih kopolimera. Metakrilatni kopolimeri sklone su idealnoj kopolimerizaciji, zbog čega se sastav kopolimera ne razlikuje puno od sastava pojne smjese. Prilikom procjene parametara nije bilo problema i program je konvergirao za otprilike jednu minutu. Na slici 18 nalazi se grafički prikaz podataka uzetih za procjenu parametara i stvarne vrijednosti sastava koje je odredio program prilikom procjene parametara.



Slika 18. Eksperimentalno određeni sastav polimera i stvarni sastav polimera

Iz slike 18 vidljivo je da se stvarni sastavi polimera i eksperimentalno određeni sastavi polimera ne razlikuju. To sugerira da podaci koji su iskorišteni za procjenu parametara ne sadrže eksperimentalne pogreške odnosno za njihovo opisivanje pronađen je jednoznačni set parametara.

4.1.2 Provjera modela za različite setove parametara

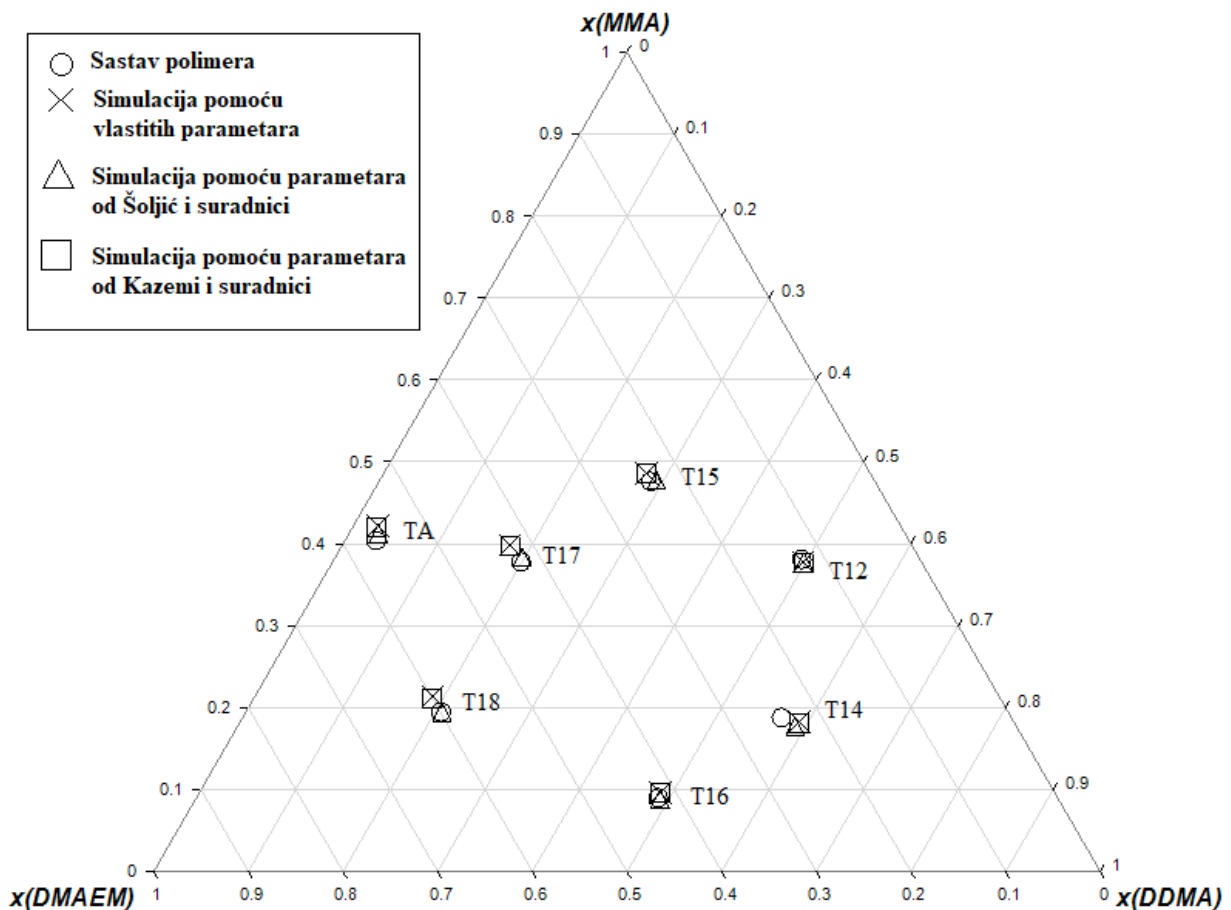
Podaci koji nisu iskorišteni za procjenu parametara korišteni su za provjeru modela. Dostupna su tri seta parametara te je za svaki set izračunat kriterij *MMSE*. Vrijednosti parametara i rezultati nalaze se u tablici 10.

Tablica 10. Dostupni podaci o parametrima za sustav DMAEM/MMA/DDMA

| Podaci o parametrima | r_{12} | r_{21} | r_{13} | r_{31} | r_{23} | r_{32} | <i>MMSE</i> |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------|
| Vlastita procjena | 0,73 | 0,82 | 0,91 | 0,89 | 1,32 | 1,34 | $4,5 * 10^{-4}$ |
| Kazemi i suradnici ¹³ | 0,74 | 0,73 | 0,91 | 0,89 | 1,18 | 1,36 | $4,08 * 10^{-4}$ |
| Šoljić i suradnici ¹⁶ | 0,85 | 0,86 | 0,79 | 0,75 | 1,12 | 1,19 | $1,21 * 10^{-4}$ |

Iz tablice 10 vidljivo je da parametri od Šoljić i suradnici¹⁶ imaju najmanju vrijednost kriterija *MMSE* što sugerira da je upravo taj set parametara najprikladniji za opisivanje ovog sustava. Autori su navedene parametre određivali u zasebnim binarnim eksperimentima zbog čega su proveli veliki broj eksperimenata. Iako taj pristup u suštini nije točan u ovom slučaju dao je najbolju procjenu parametara.

Vlastito procijenjeni parametri i parametri od Kazemi i suradnici¹³ imaju tek neznatne razlike zbog čega se i vrijednost *MMSE* ne razlikuju za značajni iznos. Do tih manjih razlika moglo je doći zbog korištenja različitog algoritma optimiranja, drugačije strukture matrice varijance i kovarijance, korištenja različite strukture pogreške ili zbog nekog nepoznatog razloga. Na slici 19 prikazani su eksperimentalno određeni sastavi polimera i simulirani sastavi pomoću tri seta parametara za podatke koji su iskorišteni za provjeru modela.



Slika 19. Eksperimentalno određeni sastavi polimera i simulirani sastavi

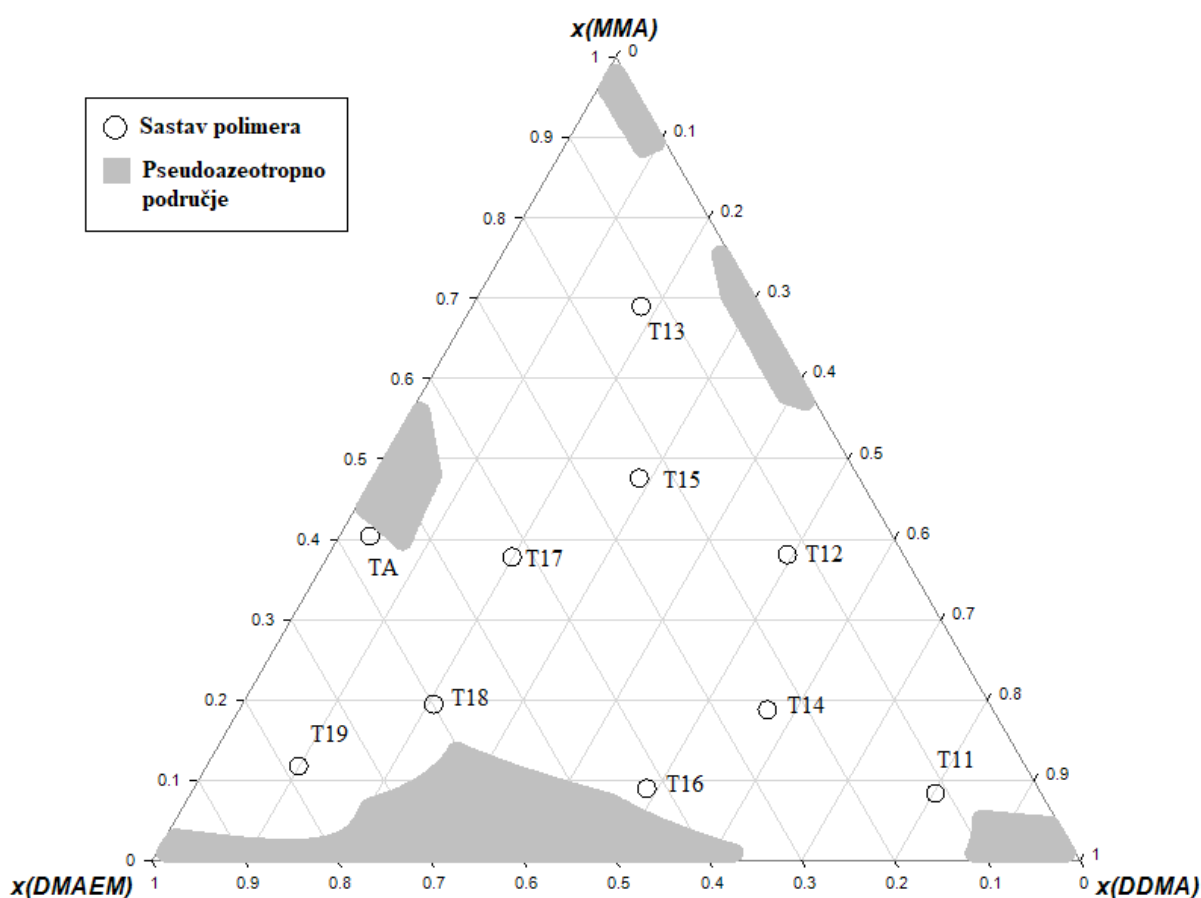
Kao što je vidljivo iz slike 19 svi setovi parametara dobro opisuju eksperimentalne podatke, ipak, parametri od Šoljić i suradnici¹⁶ nešto su bolji jer je vidljivo bolje preklapanje sa eksperimentalno određenim sastavima polimera. Upravo to je sugerirao izračunati kriterij *MMSE*, a njegova prednost je što je to skalarna veličina koja se lako uspoređuje, za razliku od grafičkog pregleda rezultata. Sastavi simulirani s vlastito procijenjenim parametrima i parametrima od Kazemi i suradnici¹³ vizualno se nalaze na istom mjestu. Ipak, kriterij *MMSE* daje blagu prednost parametrima od Kazemi i suradnici¹³.

Program za procjenu parametara koji je dostupan autorima (Kazemi i suradnici¹³) poznat je kao najbolji na tržištu a zbog visoke cijene najčešće nije dostupan studentima i znanstvenicima već samo industriji. S obzirom da vlastito izrađeni MATLAB program daje slične rezultate, može se zaključiti da radi ispravno i da je upotrebljiv za procjenu parametara u još nepoznatim sustavima. To je važno postignuće jer navedeni program ima potencijal znatno smanjiti

potreban broj eksperimenata, a time i materijalnih odnosno ljudskih resursa, što će ubrzati razvoj naprednih kopolimernih materijala u Hrvatskoj.

4.1.3 Pseudoazeotropno područje

Za vlastito procijenjene parametre izvršen je proračun pseudoazeotropnog područja uz toleranciju od 1 %. Rezultati su prikazani na slici 20.



Slika 20. Eksperimentalno određeni sastavi polimera i pseudoazeotropno područje

Iz slike 20 je vidljivo da vlastito procijenjeni parametri predviđaju nekoliko širih pseudoazeotropnih područja što znači da u tim područjima nema značajne razlike između pojne smjese i sastava polimera. To je važno zbog toga što je u tim područjima moguće provoditi šaržne sinteze do visokih konverzija uz nastajanje jednakih molekula na početku i pri kraju sinteze. Kada kopolimerizacija nije idealna porastom konverzije remeti se početni sastav pojne

smjese zbog čega polimer koji nastaje na početku sinteze nema isti sastav i svojstva kao i polimer koji nastaje na kraju sinteze.

Točka TA je eksperimentalno određena azeotropna točka i koja se nalazi na granici pseudoazeotropnog područja. To je još jedna potvrda ispravnosti vlastito procijenjenih parametara ali i samog modela.

4.2 TERPOLIMERNI SUSTAV MMA/TBAEMA/ODMA

4.2.1 Iskorištenje reakcija i NMR spektroskopija

4.2.1.1 Gravimetrija

U tablici 11 nalaze se ukupne mase monomera pripremljenih u tikvici od 25 ml, ukupne mase monomera koja se nalaze u dilatometru tijekom sinteze, mase sintetiziranih polimera i iskorištenja reakcija. Kao što je ranije navedeno, da bi podaci bili ispravni sinteza se mora provoditi do niskih iskorištenja odnosno konverzija (manje od 10 %).

Tablica 11. Mase monomera i iskorištenja reakcija

| Eksperiment | Ukupna masa monomera, g | Masa monomera u dilatometru, g | Masa sintetiziranog polimera, g | Iskorištenje reakcije, mas. % |
|--------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| M1 | 6,6243 | 5,29944 | 0,2600 | 4,91 |
| M2 | 9,6114 | 7,68912 | 0,3303 | 4,30 |
| M3 | 14,9586 | 11,96688 | 0,3584 | 2,99 |
| M4 | 7,051 | 5,6408 | 0,1132 | 2,01 |

Mase sintetiziranog polimera određene su vaganjem pretaloženog i osušenog polimera. Zbog problema pri pretaloživanju postoji vjerojatnost da su realne konverzije veće nego što je navedeno u tablici 11. Ipak, smatra se da su iskorištenja reakcija manja od 10 % stoga se svi podaci mogu iskoristiti za modeliranje.

4.2.1.2 ¹H NMR analiza

Provedena je analiza sastava kopolimera ¹H NMR analizom, a u uzorku M2 zaostali su monomeri ODMA i TBAEMA dok je u ostalim uzorcima (M1 M3 M4) zaostao monomer ODMA. Zbog zaostalih monomera, sastavi kopolimera korigirani su po postupku opisanom u eksperimentalnom dijelu. Molarni udjeli zaostalih monomera nalaze se u tablici 12, dok su korigirani sastavi polimera navedeni u tablici 13 gdje se nalaze objedinjeni eksperimentalni podaci za sustav MMA/TBAEMA/ODMA. ¹H NMR spektri nalaze se u prilogu (8.2).

Tablica 12. Zaostali monomeri u uzorcima

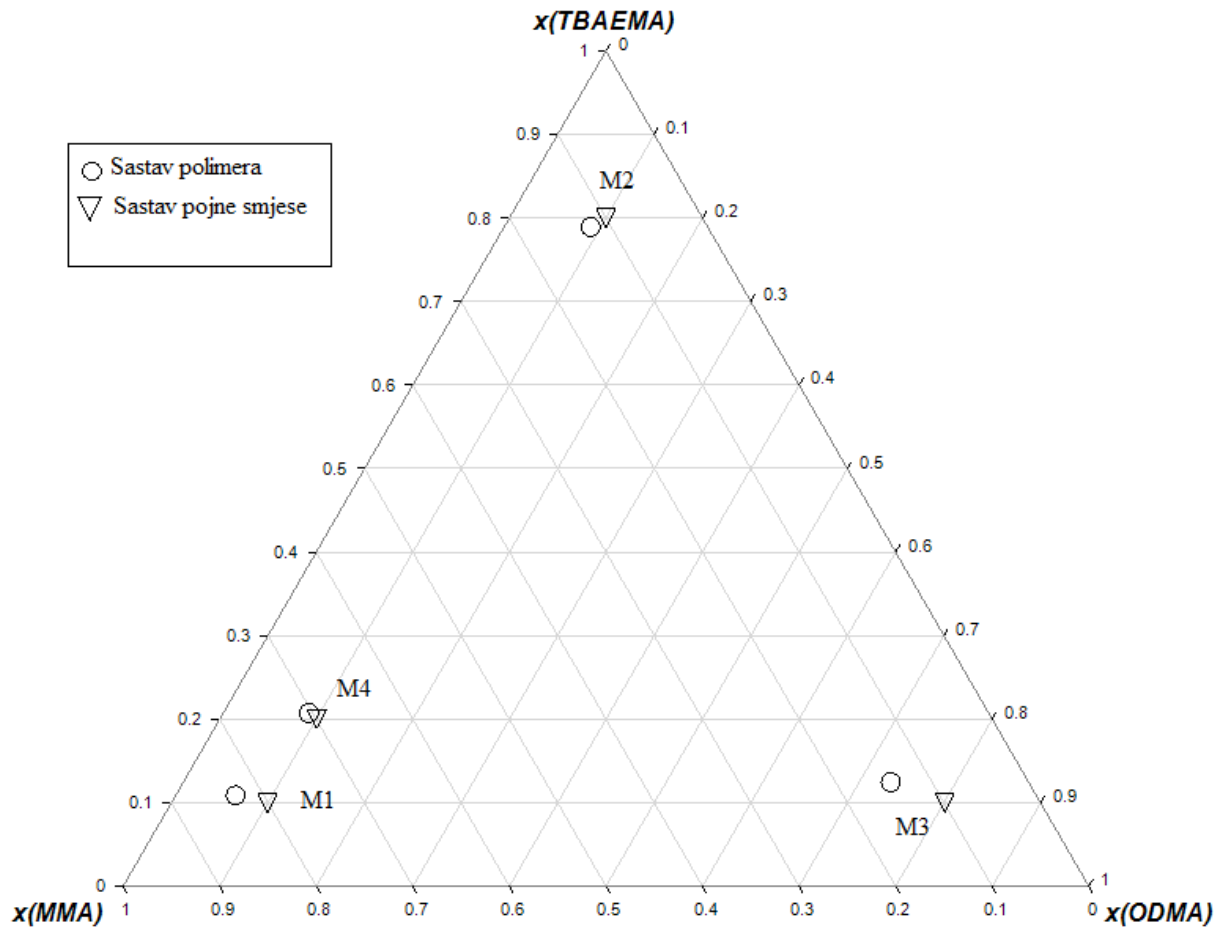
| Uzorak | ODMA, mol. % | TBAEMA, mol. % |
|--------|--------------|----------------|
| M1 | 11,88 | - |
| M2 | 5,13 | 8,05 |
| M3 | 28,80 | - |
| M4 | 5,35 | - |

Iz tablice 12 vidljivo je da monomer ODMA uvijek zaostaje u izoliranom kopolimeru, a do toga dolazi jer se monomer ODMA lako pretaložuje iz reakcijske smjese. Također, prilikom sušenja na atmosferskom tlaku i pri vakuumu taj monomer ne može ispariti jer je velike molekulske mase odnosno visokog vrelišta. To nije začuđujuće jer u svojoj strukturi sadrži ugljikovodični lanac od osamnaest ugljikovih atoma, stoga su mu svojstva slična parafinima odnosno teškom plinskom ulju. U uzorku M3 nalazi se najveći udio zaostalog monomera ODMA jer je to eksperiment u kojemu se ODMA nalazi u udjelu od 80 mol. %. Za pretaloživanje tog uzorka korišten je propan-1-ol jer literatura ukazuje na nemogućnost pretaloživanja u petrol eteru.¹⁵ U uzorku M2 pojavljuje se i monomer TBAEMA jer je on većinski sastav pojne smjese tog eksperimenta. Zaostatak tog monomera možda se može izbjeći dvostrukim pretaloživanjem ili sušenjem u vakuumu pri još višim temperaturama. Dugotrajno izlaganje sintetiziranog terpolimera višim temperaturama može dovesti do degradacije polimera.

Tablica 13. Eksperimentalni podaci za sustav MMA/TBAEMA/ODMA

| Br. | <u>Množinski udio monomera u smjesi</u> | | | <u>Množinski udio mera u kopolimeru</u> | | | X, mas, % |
|-----|---|----------------|--------------|---|----------------|--------------|-----------|
| | f_1 , MMA | f_2 , TBAEMA | f_3 , ODMA | F_1 , MMA | F_2 , TBAEMA | F_3 , ODMA | |
| M1 | 0,8006 | 0,0994 | 0,1000 | 0,8291 | 0,1090 | 0,0619 | 4,91 |
| M2 | 0,1004 | 0,7998 | 0,0998 | 0,1213 | 0,7891 | 0,0896 | 4,30 |
| M3 | 0,0995 | 0,0996 | 0,8010 | 0,1428 | 0,1248 | 0,7324 | 2,99 |
| M4 | 0,6995 | 0,2003 | 0,1002 | 0,7040 | 0,2075 | 0,0885 | 2,01 |

Eksperimentalni podaci grafički su prikazani na slici 21.



Slika 21. Grafički prikaz eksperimentalnih podataka

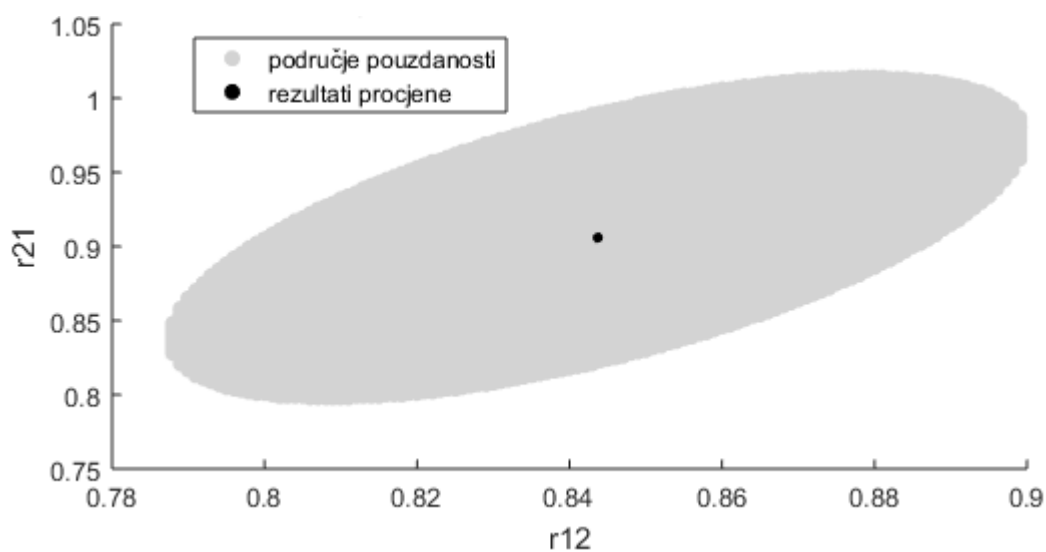
4.2.1 Procjena parametara

Rezultati procjene parametara za sustav MMA/TBAEMA/ODMA prikazani su u tablici 14.

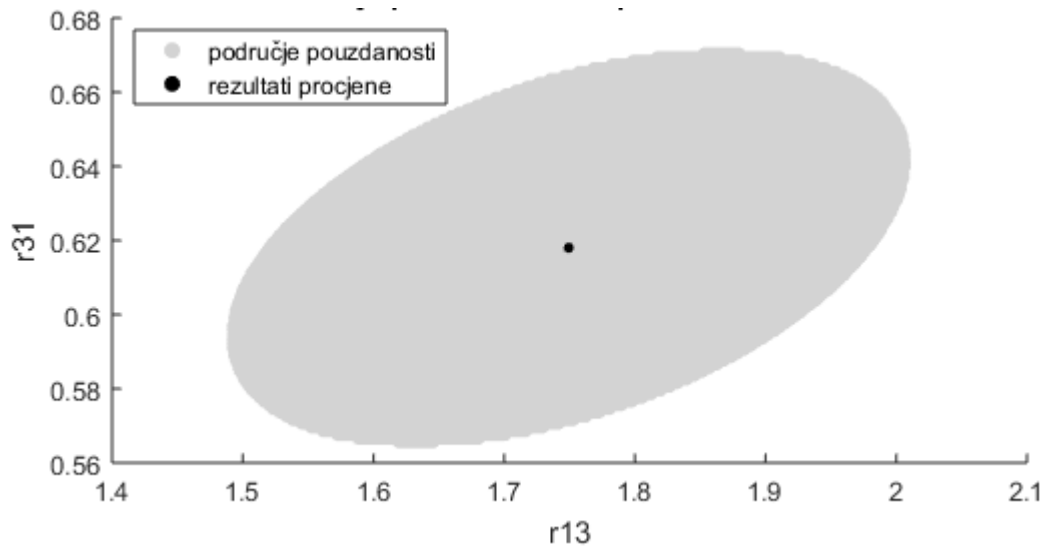
Tablica 14. Rezultati MMA/TBAEMA/ODMA

| Parametri | r_{12} | r_{21} | r_{13} | r_{31} | r_{23} | r_{32} | Vrijednost funkcije cilja |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------------------------|
| Iznos | 0,84 | 0,90 | 1,75 | 0,62 | 1,10 | 0,77 | 3,3570 |

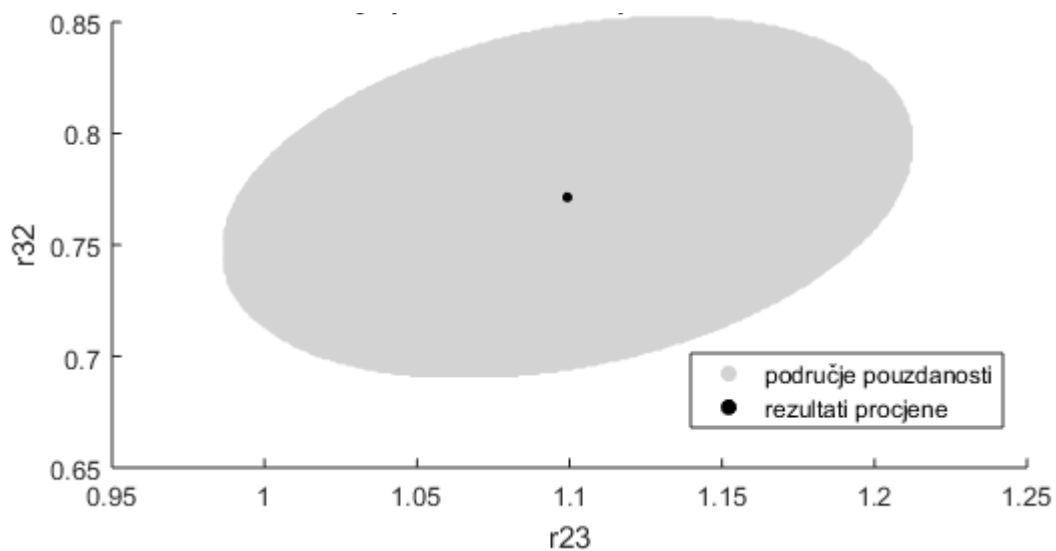
Područja pouzdanosti parametara prikazana su na slikama 22, 23 i 24 a pri računanju područja korištena je kritična tablična vrijednost hi-kvadrat distribucije za dva stupnja slobode i 95 %-tno područje pouzdanosti (0,1).



Slika 22. Područje pouzdanosti za parametre r_{12} i r_{21}

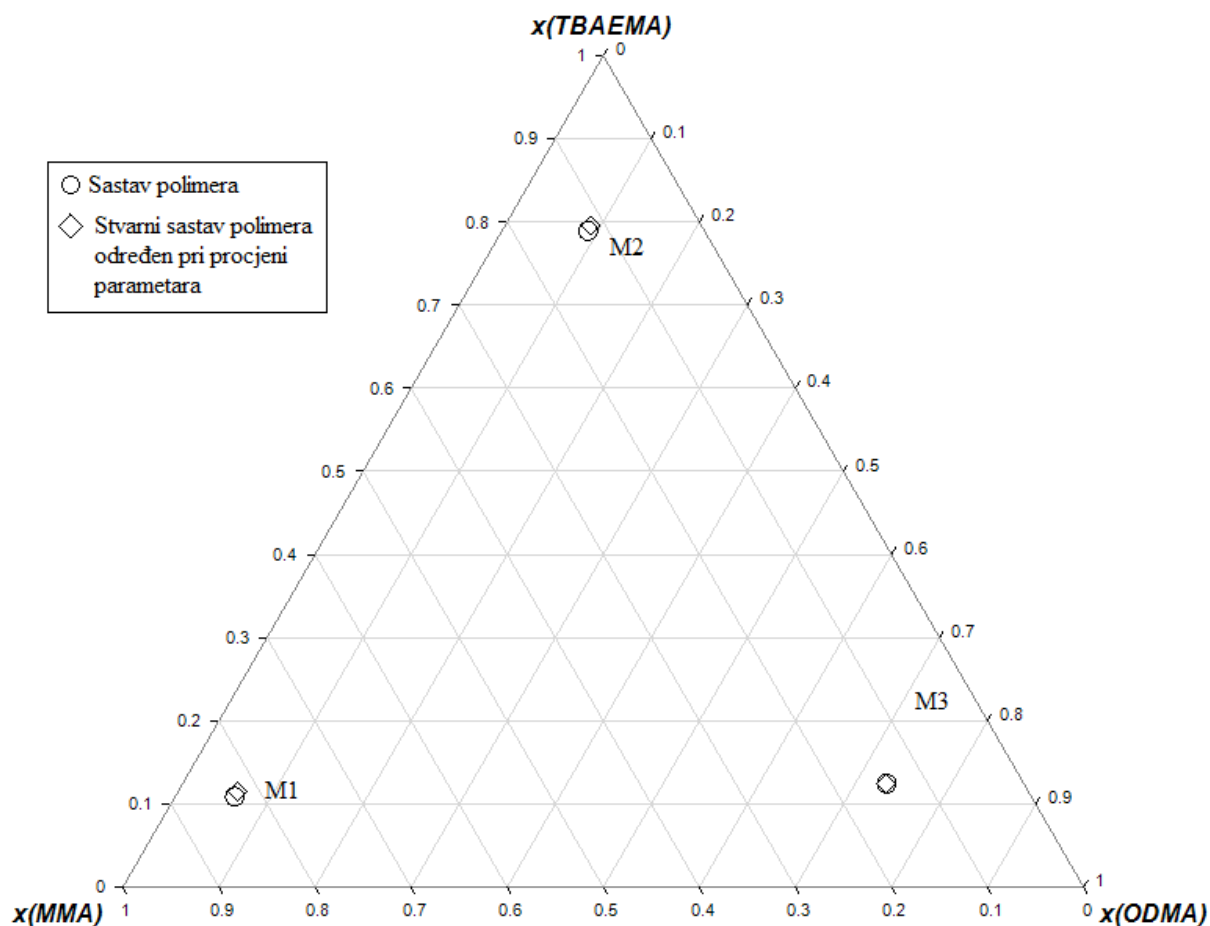


Slika 23. Područje pouzdanosti za parametre r_{13} i r_{31}



Slika 24. Područje pouzdanosti za parametre r_{23} i r_{33}

Procijenjene vrijednosti parametara bliske su jedinici što ukazuje na dobru procjenu parametara. Na slici 25 nalazi se grafički prikaz podataka uzetih za procjenu parametara i stvarne vrijednosti sastava koje pronašao program prilikom procjene parametara.



Slika 25. Eksperimentalno određeni sastav polimera i stvarni sastav polimera

Iz slike 25 vidljivo je da se stvarni sastavi polimera i eksperimentalno određeni sastavi polimera malo razlikuju. To je posljedica postojanja manjih pogrešaka u eksperimentalnim podacima iskorištenima za procjenu parametara. Zbog toga, funkcija cilja ima veću vrijednost nego što je bio slučaj kod procjene parametara za sustav DMAEM/MMA/DDMA.

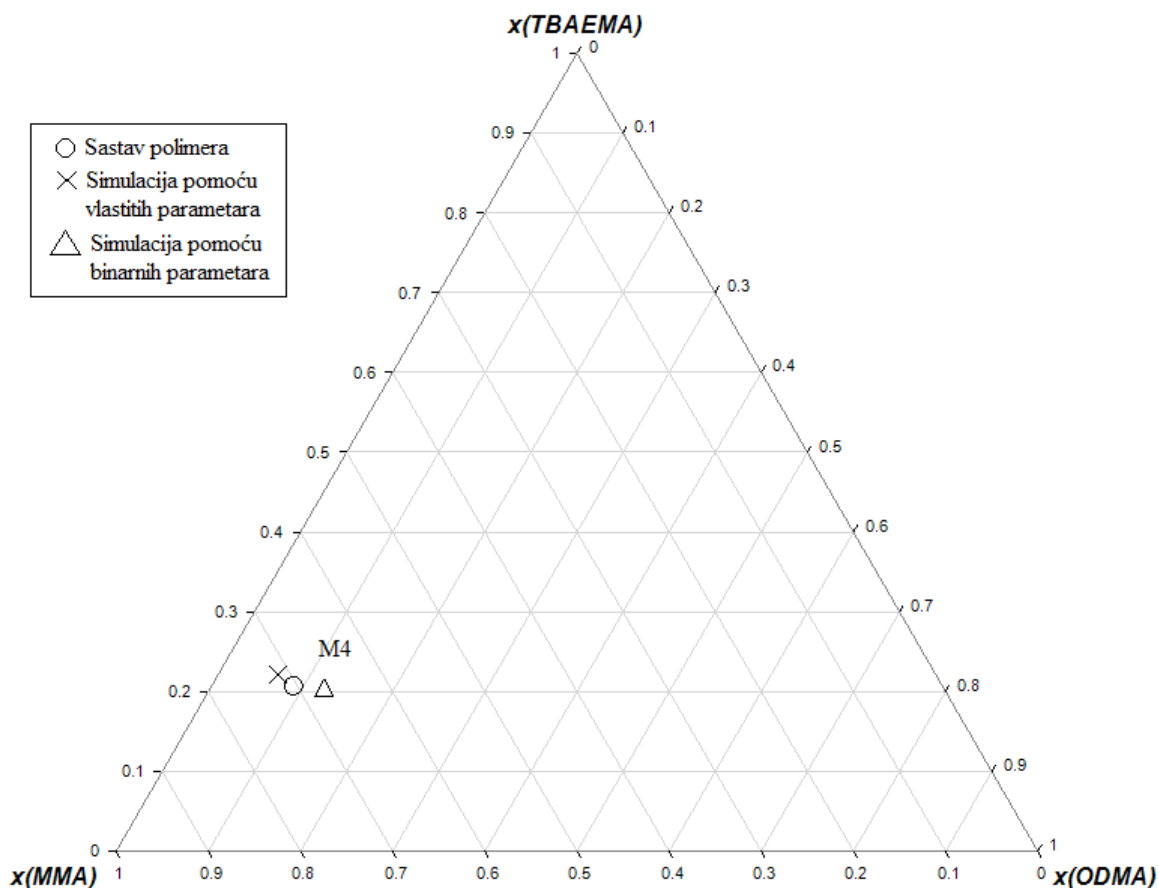
4.1.2 Provjera modela za različite setove parametara

Podaci koji nisu iskorišteni za procjenu parametara korišteni su za provjeru modela (jedna eksperimentalna točka). Dostupna su dva seta parametara te je za svaki set izračunat kriterij *MMSE*. Binarni parametri preuzeti su iz literature. Vrijednosti parametara i rezultati nalaze se u tablici 15.

Tablica 15. Dostupni podaci o parametrima za sustav MMA/TBAEMA/ODMA

| Podaci o parametrima | r_{12} | r_{21} | r_{13} | r_{31} | r_{23} | r_{32} | <i>MMSE</i> |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| Vlastita procjena | 0,84 | 0,90 | 1,75 | 0,62 | 1,10 | 0,77 | 8.7108e-04 |
| Binarni parametri iz literature* | 0,92 | 1,01 | 0,83 | 0,95 | 0,58 | 0,78 | 0,0023 |

*Binarni parametri iz literature preuzeti su iz radova od Džalto¹⁵ (r_{13}, r_{31}) i Veseli¹⁷ ($r_{12}, r_{21}, r_{23}, r_{32}$). Rezultati simulacije grafički su prikazani na slici 26.



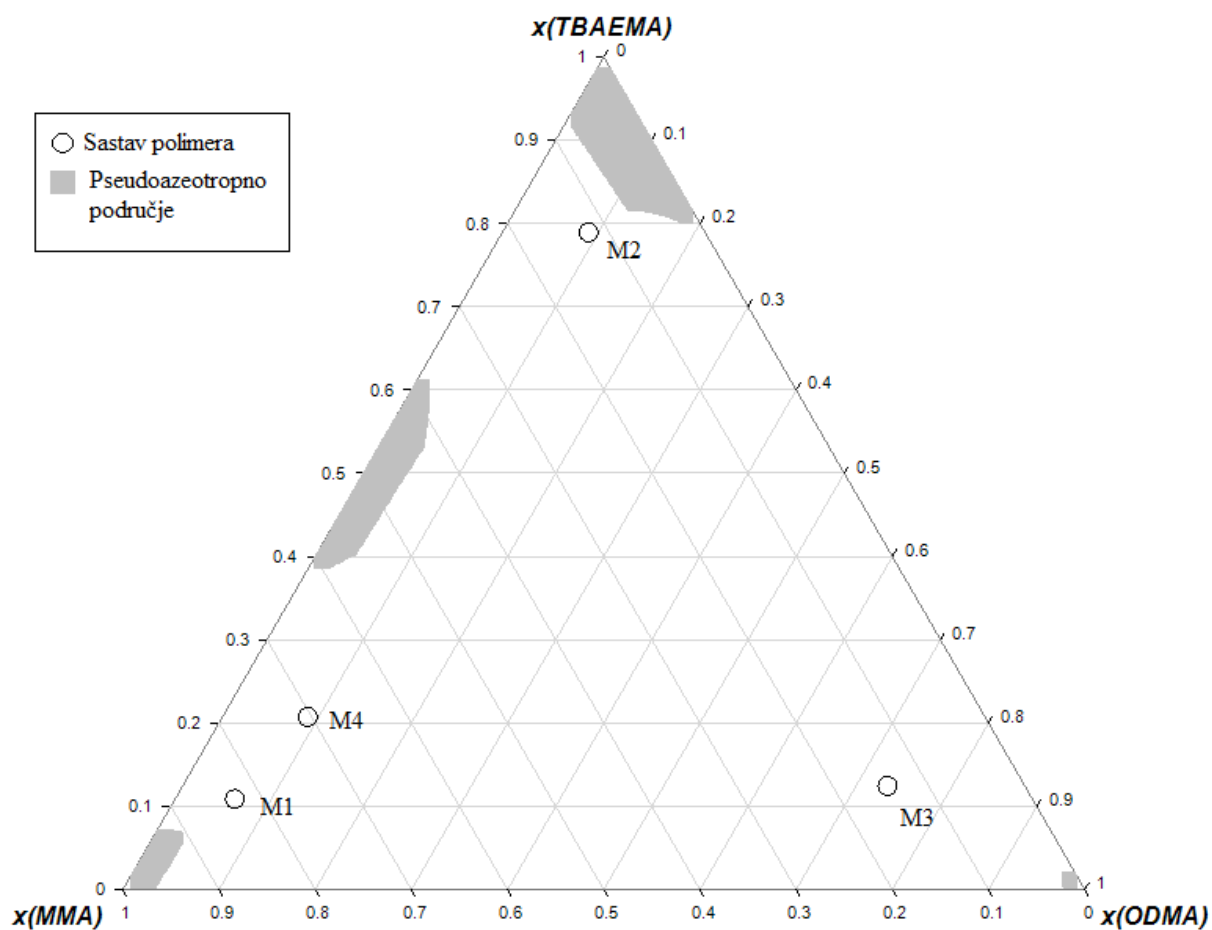
Slika 26. Eksperimentalno određeni sastavi polimera i simulirani sastavi

Iz slike 26 vidljivo je da vlastito procijenjeni parametri bolje opisuju eksperimentalni podatak nego parametri preuzeti iz binarnih eksperimenata (što potvrđuje i kriterij *MMSE*). Zbog toga, pri opisivanju sustava MMA/TBAEMA/ODMA prednost treba dati vlastito procijenjenim parametrima. Kao što je bilo ranije rečeno, parametri određeni u binarnim eksperimentima nisu nužno bolji ali svakako zahtijevaju daleko više eksperimentalnog rada.

Procjena parametara za sustav MMA/TBAEMA/ODMA napravljena po prvi puta iz ternarnih eksperimenata koristeći dizajnirane eksperimente a dobiveni rezultati su zadovoljavajući.

4.2.3 Pseudoazeotropno područje

Za vlastito procijenjene parametre izvršen je proračun pseudoazeotropnog područja uz toleranciju od 1 %. Rezultati su prikazani na slici 27.



Slika 27. Eksperimentalno određeni sastavi polimera i pseudoazeotropno područje

Iz slike 27 vidljivo je da u sustavu ne postoje značajnija pseudoazeotropna područja.

5. ZAKLJUČAK

Izrađen je MATLAB program za procjenu omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti (parametara) u slučajevima terpolimerizacija. Program koristi modificirane AG jednadžbe, model grešaka u varijablama i genetički algoritam optimizacije. Pri radu programa nisu pronađeni problemi pri konvergenciji.

Izvršena je procjena parametara za sustav DMAEM/MMA/DDMA koristeći dizajn eksperimenata, a određene vrijednosti parametara bliske su literaturno objavljenim vrijednostima. Iz toga se može zaključiti da program radi ispravno odnosno da ga se može koristiti za procjenu parametara u novim sustavima. Za navedeni sustav izvršena je provjera modela za tri različita seta parametara koji su dostupni (vlastito procijenjeni parametri, parametri od Kazemi i suradnici¹³ i parametri od Šoljić i suradnici¹⁶). Provjera modela izvršena je na podacima koji nisu prethodno iskorišteni za procjenu parametara. Parametri od Šoljić i suradnici¹⁶ (koji su određeni u binarnim a ne u ternarnim eksperimentima) daju najnižu vrijednost kriterija *MMSE* stoga su oni najprikladniji za opisivanje navedenog sustava. Kriterij *MMSE* daje neznatnu prednost parametrima od Kazemi i suradnici¹³ naspram vlastito procijenjenih parametara. Za vlastito procijenjene parametre provedena je simulacija pseudoazeotropnih područja uz toleranciju od 1 %. Pronađena su šira pseudoazeotropna područja a jedno područje odgovara eksperimentalno određenoj pseudoazeotropnoj točki. Iz toga se može zaključiti da su vlastito procijenjeni parametri prikladni za opisivanje navedenog sustava (usprkos nešto višoj vrijednosti kriterija *MMSE*).

Napravljene su terpolimerizacije za novi sustav koji se sastoji od metil-metakrilata (MMA), 2-(tert-butilamino)etil-metakrilata (TBAEMA) i oktadecil-metakrilata (ODMA). Polimerizacije su provedene u otapalu toluenu a sastavi kopolimera određeni su ¹H NMR spektroskopijom. Također je primijenjen dizajn eksperimenata odnosno ukupno su provedene četiri polimerizacije od kojih su tri korištene pri procjeni parametara a jedna pri provjeri modela. Provjera modela provedena je za vlastito procijenjene parametre i literaturne parametre koji su određeni u zasebnim binarnim eksperimentima. Kriterij *MMSE* daje značajnu prednost vlastito procijenjenim parametrima stoga bi se oni trebali koristiti za opisivanje sustava MMA/TBAEMA/ODMA. Za vlastito procijenjene parametre provedena je simulacija pseudoazeotropnih područja uz toleranciju od 1 % a pritom nisu pronađena šira pseudoazeotropna područja od većeg značaja.

Iz svega navedenog može se zaključiti da vlastito izrađeni program dobro procjenjuje parametre i pritom drastično smanjuje potreban rad u laboratoriju. Posljedica toga su brži rad, kvalitetniji podaci i manji utrošak resursa, što u konačnici značajno smanjuje cijenu istraživanja. Objavom koda programa u ovom radu nastoji se ubrzati proces inovacija u području naprednih kopolimernih materijala i time učiniti cjelokupan proces konkurentnim na tržištu.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

MMA- metil-metakrilat

TBAEMA- 2-(tert-butilamino)etil-metakrilat

ODMA- oktadecil-metakrilat

DDMA- dodecil-metakrilat

DMAEM- dimetilaminoetil-metakrilat

x_1, x_2 – varijable

n -množina tvari

r - brzina kemijske reakcije

SSE - suma kvadrata pogrešaka

\underline{x}_j -mjerene varijable

$\underline{\xi}_i$ -stvarne varijable,

$\underline{\varepsilon}_i$ -pogreške

k -je konstanta

\underline{V} -matrica varijance i kovarijance

$\underline{B}_j, \underline{Z}_i$ - funkcije parcijalnih derivacija modela procesa po varijablama odnosno parametrima

r_{ij} - omjer kopolimerizacijskih reaktivnosti za monomere i i j

F - molarni udio mera u kopolimeru

f - molarni udio monomera u pojnoj smjesi

$MMSE$ - modificirana srednja kvadratna pogreška

7. POPIS LITERATURE

1. Gomzi, Z., Kurtanjek, Ž., Modeliranje u kemijskom inženjerstvu, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (2019).
2. Rogošić, M., Interna skripta iz kolegija Kemijsko inženjerska termodinamika, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2018).
3. Bolf, N., Interna skripta iz kolegija Modeliranje procesa, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2018).
4. McCall, J., Genetic algorithms for modelling and optimisation, *J. Comput. Appl. Math.*, **184** (1) (2005) 205–222 DOI:10.1016/j.cam.2004.07.034
5. Duever, T.A., O'Driscoll, K.F., Reilly, P.M., The Use of the Error-in-Variables Model in Terpolymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21** (7) (1983) 2003-2010 DOI: 10.1002/pol.1983.170210711.
6. Reilly, P.M., Patino-Leal, H., A Bayesian Study of the Error-in-Variables Model, *Technometrics*, **23** (3) (1981) 221-231 DOI: 10.2307/1267784
7. Kazemi, N., Duever, T.A., Penlidis, A., A powerful estimation scheme with the error-in-variables-model for nonlinear cases: Reactivity ratio estimation examples, *Comput. Chem. Eng.*, **48** (2013) 200-208 DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.08.015.
8. Reilly, P.M., Reilly, H.V., Keeler, S.E., Algorithm AS 286: Parameter Estimation in the Error-in-Variables Model, *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)*, **42** (4) (1993) 693-701 DOI: 10.2307/2986185
9. Kazemi, N., Duever, T.A., Penlidis, A., Reactivity Ratio Estimation from Cumulative Copolymer Composition Data, *Macromol. React. Eng.*, **5** (9-10) (2011) 385-403 DOI: 10.1002/mren.201100009.
10. Kazemi, N., Duever, T.A., Penlidis, A., Design of Experiments for Reactivity Ratio Estimation in Multicomponent Polymerizations Using the Error-In-Variables Approach, *Macromol. Theory Simul.*, **22** (5) (2013) 261-272 DOI: 10.1002/mats.201200085.
11. Kazemi, N., Duever, T.A., Penlidis, A., Demystifying the Estimation of Reactivity Ratios for Terpolymerization Systems, *AIChE J.*, **60** (5) (2014) 1752-1766 DOI: 10.1002/aic.14439.
12. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997).

13. Kazemi, N., Duever, T.A., Penlidis, A., Design of Optimal Experiments for Terpolymerization Reactivity Ratio Estimation, *Macromol. React. Eng.*, **9** (3) (2015) 228-244 DOI: 10.1002/mren.201400048.
14. Scott, J.A., Penlidis, A., Computational Package for Copolymerization Reactivity Ratio Estimation: Improved Access to the Error-in-Variables-Model, *Processes*, **6** (1) (2018) 8 DOI: 10.3390/pr6010008
15. Džalto, S., Kinetika terpolimerizacije i svojstva terpolimera *tert*-butilaminoetilmetakrilata, alkil metakrilata i stirena, Diplomski rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2018).
16. Šoljić, I., Jukić, A., Janović, Z., Terpolymerization Kinetics of N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate/Alkyl Methacrylate/Styrene Systems, *Polym. Eng. Sci.*, **50** (3) (2010) 577-584 DOI: 10.1002/pen.21573
17. Veseli, R., Kopolimerizacijska reaktivnost 2-(*tert*-butilamino) etil metakrilata, Diplomski rad, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, (2018).

8. PRILOZI

8.1 MATLAB PROGRAMI

8.1.1 Program za procjenu parametara

geneticki_algoritam.m

```
clear all
clc

global mjerene_varijable stvarne_varijable broj_eksperimenata V

ObjectiveFunction = @simple_fitness;
nvars = 6; % Broj parametara
LB = [0 0 0 0 0 0]; % Donja granica vrijednosti parametara
UB = [2 2 2 2 2 2]; % Gornja granica vrijednosti parametara
ConstraintFunction = @simple_constraint;
[x,funkcija_cilja] =ga(ObjectiveFunction,nvars,[],[],[],[],LB,UB, ...
ConstraintFunction)

% Izračun informacijske matrice

G=zeros(6,6); % Inicijalizacija prije petlje

for m=1:broj_eksperimenata

Z=funkcija_Z(stvarne_varijable(1,m),stvarne_varijable(2,m),stvarne_varijabl
e(3,m),stvarne_varijable(4,m),stvarne_varijable(5,m),stvarne_varijable(6,m)
,x(1),x(2),x(3),x(4),x(5),x(6));

B=funkcija_B(stvarne_varijable(1,m),stvarne_varijable(2,m),stvarne_varijabl
e(3,m),stvarne_varijable(4,m),stvarne_varijable(5,m),stvarne_varijable(6,m)
,x(1),x(2),x(3),x(4),x(5),x(6));
G=G+(Z'*inv((B*V*B'))*Z);

end

% Izračun područja pouzdanosti parametara

podatak=0; % Inicijalizacija prije petlje
chi_sq=0.1; % vrijednost chi square distribucije

% parametri r12 i r21
for r12=0:0.001:3
for r21=0:0.001:3
parametri_jcr=[r12; r21; x(3); x(4); x(5); x(6)];
if (parametri_jcr-x')'*G*(parametri_jcr-x')<=chi_sq
podatak=podatak+1;
jcr_x_r12(podatak)=r12;
jcr_y_r21(podatak)=r21;
end
end
end
end
```

```

podatak=0; % Inicijalizacija prije petlje

% parametri r13 i r31
for r13=0:0.001:3
    for r31=0:0.001:3
        parametri_jcr=[x(1); x(2); r13; r31; x(5); x(6)];
        if (parametri_jcr-x')'*G*(parametri_jcr-x')<=chi_sq
            podatak=podatak+1;
            jcr_x_r13(podatak)=r13;
            jcr_y_r31(podatak)=r31;
        end
    end
end

podatak=0; % Inicijalizacija prije petlje

% parametri r23 i r32
for r23=0:0.001:3
    for r32=0:0.001:3
        parametri_jcr=[x(1); x(2); x(3); x(4); r23; r32];
        if (parametri_jcr-x')'*G*(parametri_jcr-x')<=chi_sq
            podatak=podatak+1;
            jcr_x_r23(podatak)=r23;
            jcr_y_r32(podatak)=r32;
        end
    end
end

% Crtanje područja pouzdanosti za r12 i r21
subplot(2,2,1)

scatter(jcr_x_r12,jcr_y_r21,36,'green','filled')
hold on
scatter(x(1),x(2),15,'black','filled')

title('Područje pouzdanosti za parametre r12 i r21')
xlabel('r12')
ylabel('r21')
legend('područje pouzdanosti','rezultati procjene')
% axis([0.3 1 0.1 0.2])

% Crtanje područja pouzdanosti za r13 i r31
subplot(2,2,2)

scatter(jcr_x_r13,jcr_y_r31,36,'green','filled')
hold on
scatter(x(3),x(4),15,'black','filled')

title('Područje pouzdanosti za parametre r13 i r31')
xlabel('r13')
ylabel('r31')
legend('područje pouzdanosti','rezultati procjene')
% axis([0.3 1 0.1 0.2])

% Crtanje područja pouzdanosti za r23 i r32
subplot(2,2,3)

```

```
scatter(jcr_x_r23,jcr_y_r32,36,'green','filled')
hold on
scatter(x(5),x(6),15,'black','filled')

title('Područje pouzdanosti za parametre r23 i r32')
xlabel('r23')
ylabel('r32')
legend('područje pouzdanosti','rezultati procjene')
% axis([0.3 1 0.1 0.2])
```

simple.constraint.m

```
function [c,ceq] = simple_constraint(x)
c = [ ];
ceq = [ ];

end
```

simple_fitness.m

```
function [ funkcija_cilja ] = simple_fitness(x)

global mjerene_varijable stvarne_varijable broj_eksperimenata V

% Matrica varijance i kovarijance za varijable
V=[3.3333e-05  0  0  0  0  0;
0  3.3333e-05  0  0  0  0;
0  0  3.3333e-05  0  0  0;
0  0  0  8.3333e-04  0  0;
0  0  0  0  8.3333e-04  0;
0  0  0  0  0  8.3333e-04];

% Eksperimentalni podaci
mjerene_varijable=[0.8006  0.1004  0.0995
0.0994  0.7998  0.0996
0.1000  0.0998  0.8010
0.8183  0.0951  0.1036
0.1019  0.8303  0.0833
0.0798  0.0747  0.8131];

% Broj eksperimenata
velicina=size(mjerene_varijable);
broj_eksperimenata=velicina(2);

% Tolerancija za konvergenciju varijabli
tolerancija_varijable=1e-6;

% Pretpostavke parametara
parametri=x';

% početne pretpostavke stvarnih varijabli
stvarne_varijable=mjerene_varijable;

% Izračun stvarnih vrijednosti varijabli
for i=1:broj_eksperimenata

suma_reziduala_var=1; %inicijalizacija prije petlje

while suma_reziduala_var>tolerancija_varijable

% izračun funkcije B i g
B=funkcija_B(stvarne_varijable(1,i), stvarne_varijable(2,i), stvarne_varijable(3,i), stvarne_varijable(4,i), stvarne_varijable(5,i), stvarne_varijable(6,i), parametri(1,1), parametri(2,1), parametri(3,1), parametri(4,1), parametri(5,1), parametri(6,1));
g=funkcija_g(stvarne_varijable(1,i), stvarne_varijable(2,i), stvarne_varijable(3,i), stvarne_varijable(4,i), stvarne_varijable(5,i), stvarne_varijable(6,i), parametri(1,1), parametri(2,1), parametri(3,1), parametri(4,1), parametri(5,1), parametri(6,1));

% Izračun nove pretpostavke varijabli
stvarne_varijable_nove(:,i)=mjerene_varijable(:,i)-
V*(B')*inv((B*V*B'))*( (g+B*(mjerene_varijable(:,i))-
stvarne_varijable(:,i))));
```

```

% Usporedba sa prošlim vrijednostima varijabli, tolerancija
suma_reziduala_var=sum(abs(stvarne_varijable(:,i)-
stvarne_varijabe_nove(:,i)));

% Nova vrijednost stvarnih varijabli
stvarne_varijable(:,i)=stvarne_varijabe_nove(:,i);

end

end

% Izračun funkcije cilja

% Logaritamska pretvorba varijabli
mjerene_varijable=log(mjerene_varijable);
stvarne_varijable=log(stvarne_varijable);

suma=0; %inicijalizacija sume

velicina=size(mjerene_varijable);
duljina_niza=velicina(2);

for j=1:duljina_niza

    reziduali=mjerene_varijable(:,j)-stvarne_varijable(:,j);
    umnozak=(reziduali')*V^-1*reziduali;
    suma=suma+umnozak;
end

funkcija_cilja=0.5*suma;

% eksponencijalna pretvorba varijabli, vraćanje na početne vrijednosti
mjerene_varijable=exp(mjerene_varijable);
stvarne_varijable=exp(stvarne_varijable);

end

```

funkcija Z.m

```
function [ funkcija_Z ] =
funkcija_Z(f1,f2,f3,F1,F2,F3,r12,r21,r13,r31,r23,r32)

F1dr12=(f1*f2*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31)))/(r12^2*(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3
+ f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 +
f1/r21 + f3/r23)) - (f1*((f1*f2*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31)))/r12^2 + (f1*f2*(f2 + f1/r21 + f3/r23))/(r12^2*r31) +
(f2*f3*(f3 + f1/r31 + f2/r32))/(r12^2*r23))*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) +
f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) +
f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))^2;
F1dr21=(f1*(f1/(r21^2*r31) + f2/(r21^2*r32))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 +
f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 +
f3/r23)) - (f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13)*(f1*(f1/(r21^2*r31) + f2/(r21^2*r32))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) +
(f1*f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32)))/r21^2 + (f2^2*(f2 +
f1/r21 + f3/r23))/(r21^2*r32) + (f1*f3*(f3 + f1/r31 +
f2/r32))/(r13*r21^2)))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3
+ f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 +
f1/r21 + f3/r23))^2;
F1dr13=(f1*f3*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31)))/(r13^2*(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3
+ f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 +
f1/r21 + f3/r23)) - (f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31))*(f3*(f1/(r13^2*r21) + f3/(r13^2*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32)
+ (f1*f3*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31)))/r13^2 + (f2*f3*(f2 +
f1/r21 + f3/r23))/(r13^2*r32))*(f1 + f2/r12 + f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) +
f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) +
f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))^2;
F1dr31=(f1*(f1/(r21*r31^2) + f3/(r23*r31^2))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 +
f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 +
f3/r23)) - (f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) +
f3/(r23*r31))*(f1*(f1/(r21*r31^2) + f3/(r23*r31^2))*(f1 + f2/r12 + f3/r13)
+ (f1*f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23)))/r31^2 + (f1*f2*(f2 +
f1/r21 + f3/r23))/(r12*r31^2))*(f1 + f2/r12 + f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) +
f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) +
f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))^2;
F1dr23=(f1*f3*(f1 + f2/r12 + f3/r13))/(r23^2*r31*(f3*(f1/(r13*r21) +
f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) +
f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23)) - (f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f3*(f2/(r12*r23^2) + f3/(r13*r23^2))*(f3 +
f1/r31 + f2/r32) + (f2*f3*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) +
f2/(r21*r32)))/r23^2 + (f1*f3*(f1 + f2/r12 + f3/r13))/(r23^2*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 +
f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 +
f1/r21 + f3/r23))^2;
```



```

F2dr23=(f2*f3*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) +
f2/(r21*r32)))/(r23^2*(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3
+ f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 +
f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 +
f1/r21 + f3/r23)) - (f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) +
f2/(r21*r32))*(f3*(f2/(r12*r23^2) + f3/(r13*r23^2))*(f3 + f1/r31 + f2/r32)
+ (f2*f3*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32)))/r23^2 + (f1*f3*(f1 +
f2/r12 + f3/r13))/(r23^2*r31))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))/(f3*(f1/(r13*r21) +
f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) +
f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))^2;
F2dr32=(f2*(f3/(r13*r32^2) + f2/(r21*r32^2))*(f2 + f1/r21 +
f3/r23))/(f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 +
f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) + f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 +
f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 +
f3/r23)) - (f2*(f1/(r12*r31) + f3/(r13*r32) +
f2/(r21*r32))*(f2*(f3/(r13*r32^2) + f2/(r21*r32^2))*(f2 + f1/r21 + f3/r23)
+ (f2*f3*(f1/(r13*r21) + f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23)))/r32^2 + (f1*f2*(f1 +
f2/r12 + f3/r13))/(r21*r32^2))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))/(f3*(f1/(r13*r21) +
f2/(r12*r23) + f3/(r13*r23))*(f3 + f1/r31 + f2/r32) + f1*(f1/(r21*r31) +
f2/(r21*r32) + f3/(r23*r31))*(f1 + f2/r12 + f3/r13) + f2*(f1/(r12*r31) +
f3/(r13*r32) + f2/(r21*r32))*(f2 + f1/r21 + f3/r23))^2;

funkcija_Z=[F1dr12 F1dr21 F1dr13 F1dr31 F1dr23 F1dr32;
F2dr12 F2dr21 F2dr13 F2dr31 F2dr23 F2dr32;
0 0 0 0 0 0;
0 0 0 0 0 0];

```

end


```
dF2df1 dF2df2 dF2df3 0 1 0;  
0 0 0 1 1 1;  
1 1 1 0 0 0];
```

```
end
```

funkcija_g.m

```
function [ funkcija_g ] =  
funkcija_g(f1,f2,f3,F1,F2,F3,r12,r21,r13,r31,r23,r32)  
  
model_F1=F1-  
(f1*((f1/(r21*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r31*r23))))*(f1+((f2/r12)+(f3/r13)))  
)/(f1*((f1/(r21*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r31*r23))))*(f1+(f2/r12)+(f3/r13))  
+f2*((f1/(r12*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r13*r32))))*(f2+(f1/r21)+(f3/r23))+f  
3*((f1/(r13*r21))+(f2/(r23*r12))+(f3/(r13*r23))))*(f3+(f1/r31)+(f2/r32));  
model_F2=F2-  
(f2*((f1/(r12*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r13*r32))))*(f2+((f1/r21)+(f3/r23)))  
)/(f1*((f1/(r21*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r31*r23))))*(f1+(f2/r12)+(f3/r13))  
+f2*((f1/(r12*r31))+(f2/(r21*r32))+(f3/(r13*r32))))*(f2+(f1/r21)+(f3/r23))+f  
3*((f1/(r13*r21))+(f2/(r23*r12))+(f3/(r13*r23))))*(f3+(f1/r31)+(f2/r32));  
model_F3=F1+F2+F3-1;  
model_F4=f1+f2+f3-1;  
  
funkcija_g=[model_F1;model_F2;model_F3;model_F4];  
  
end
```

8.1.2 Program za simulaciju eksperimentalnih točaka

Simulacija sastava.m

```
clear all
clc

% parametri
r=[0.93 1.01    0.83    0.95    0.43    0.82];

r12=r(1);
r21=r(2);
r13=r(3);
r31=r(4);
r23=r(5);
r32=r(6);

% Eksperimentalni podaci
mjerene_varijable=[0.8006    0.1004    0.0995
0.0994    0.7998    0.0996
0.1000    0.0998    0.8010
0.8183    0.0951    0.1036
0.1019    0.8303    0.0833
0.0798    0.0747    0.8131];

%molarni udjeli u smjesi, nezavisna varijabla
x_reakcijska=mjerene_varijable(1:3,:);

%molarni udio prve komponente u polimeru, zavisna varijabla
f(1,:)=(x_reakcijska(1,:).*((x_reakcijska(1,:)/(r21*r31))+x_reakcijska(2,
:)/(r21*r32))+x_reakcijska(3,:)/(r31*r23)).*(x_reakcijska(1,:)+((x_reak
cijska(2, :)/r12)+x_reakcijska(3, :)/r13)))./(x_reakcijska(1, :).*((x_reak
cijska(1, :)/(r21*r31))+x_reakcijska(2, :)/(r21*r32))+x_reakcijska(3, :)/
(r31*r23))).*(x_reakcijska(1, :)+x_reakcijska(2, :)/r12)+x_reakcijska(3, :)/
r13))+x_reakcijska(2, :).*((x_reakcijska(1, :)/(r12*r31))+x_reakcijska(2,
:)/(r21*r32))+x_reakcijska(3, :)/(r13*r23))).*(x_reakcijska(2, :)+x_reakc
ijska(1, :)/r21)+x_reakcijska(3, :)/r23))+x_reakcijska(3, :).*((x_reakcijsk
a(1, :)/(r13*r21))+x_reakcijska(2, :)/(r23*r12))+x_reakcijska(3, :)/(r13*
r23))).*(x_reakcijska(3, :)+x_reakcijska(1, :)/r31)+x_reakcijska(2, :)/r32
));

%molarni udio druge komponente u polimeru, zavisna varijabla
f(2,:)=(x_reakcijska(2,:).*((x_reakcijska(1, :)/(r12.*r31))+x_reakcijska(2
, :)/(r21.*r32))+x_reakcijska(3, :)/(r13.*r32))).*(x_reakcijska(2, :)+((x_r
eakcijska(1, :)/r21)+x_reakcijska(3, :)/r23)))./(x_reakcijska(1, :).*((x_r
eakcijska(1, :)/(r21.*r31))+x_reakcijska(2, :)/(r21.*r32))+x_reakcijska(3
, :)/(r31.*r23))).*(x_reakcijska(1, :)+x_reakcijska(2, :)/r12)+x_reakcijsk
a(3, :)/r13))+x_reakcijska(2, :).*((x_reakcijska(1, :)/(r12.*r31))+x_reakci
jska(2, :)/(r21.*r32))+x_reakcijska(3, :)/(r13.*r32))).*(x_reakcijska(2, :)
+x_reakcijska(1, :)/r21)+x_reakcijska(3, :)/r23))+x_reakcijska(3, :).*((x_
reakcijska(1, :)/(r13.*r21))+x_reakcijska(2, :)/(r23.*r12))+x_reakcijska(
3, :)/(r13.*r23))).*(x_reakcijska(3, :)+x_reakcijska(1, :)/r31)+x_reakcijs
ka(2, :)/r32));
```

```
%molarni udio treće komponente u polimeru, zavisna varijabla
f(3,:)=1-f(1,:)-f(2,:);

simulirani_sastavi=f'
xlswrite('simulirani_sastavi.xlsx',simulirani_sastavi)

reakc_smjesa=x_reakcijska'
xlswrite('reakc_smjesa.xlsx',reakc_smjesa)

eksperimentalni_sastavi=mjerene_varijable(4:6,:)
xlswrite('stvarni_sastavi.xlsx',eksperimentalni_sastavi)
```


8.1.3 Program za pronalaženje pseudoazeotropnih točaka

Pseudoazeotropi.m

```
clear all
clc

% parametri
r=[0.8437    0.9059    1.7493    0.6180    1.0993    0.7713];

r12=r(1);
r21=r(2);
r13=r(3);
r31=r(4);
r23=r(5);
r32=r(6);

Tolerancija= 0.01;
tolerancija=[Tolerancija; Tolerancija; Tolerancija];
o=0;
for i=0.05:0.005:0.95;
    for j=0.05:0.005:0.95;
        if (i+j)<=0.95
            k=1-i-j;

%molarni udjeli u smjesi, nezavisna varijabla
x_reakcijska=[i;j;k];

%Racunanje sastava polimera
f(1,:)=(x_reakcijska(1,:).*((x_reakcijska(1,:)./(r21*r31))+x_reakcijska(2,
:)./(r21*r32))+x_reakcijska(3,:)./(r31*r23))).*(x_reakcijska(1,)+(x_reak
cijska(2,:)./r12)+x_reakcijska(3,:)./r13)))./(x_reakcijska(1,:).*(x_reak
cijska(1,:)./(r21*r31))+x_reakcijska(2,:)./(r21*r32))+x_reakcijska(3,:)./
(r31*r23))).*(x_reakcijska(1,)+(x_reakcijska(2,:)./r12)+x_reakcijska(3,:
)/r13))+x_reakcijska(2,:).*((x_reakcijska(1,:)./(r12*r31))+x_reakcijska(2,
:)./(r21*r32))+x_reakcijska(3,:)./(r13*r32))).*(x_reakcijska(2,)+(x_reakcijska(1,)./r21)+x_reakcijska(3,)./r23))+x_reakcijska(3,).*((x_reakcijska(1,)./r13*r21))+x_reakcijska(2,)./r23))+x_reakcijska(3,)./(r13*r23))).*(x_reakcijska(3,)+(x_reakcijska(1,)./r31)+x_reakcijska(2,)./r32
));
f(2,:)=(x_reakcijska(2,:).*((x_reakcijska(1,:)./(r12.*r31))+x_reakcijska(2,
:)./(r21.*r32))+x_reakcijska(3,:)./(r13.*r32))).*(x_reakcijska(2,)+(x_r
eakcijska(1,)./r21)+x_reakcijska(3,)./r23)))./(x_reakcijska(1,).*(x_r
eakcijska(1,)./(r21.*r31))+x_reakcijska(2,)./(r21.*r32))+x_reakcijska(3,
:)./(r31.*r23))).*(x_reakcijska(1,)+(x_reakcijska(2,)./r12)+x_reakcijska(3,
:)./r13))+x_reakcijska(2,).*((x_reakcijska(1,)./(r12.*r31))+x_reakcijska(2,
:)./(r21.*r32))+x_reakcijska(3,)./(r13.*r32))).*(x_reakcijska(2,)+(x_reakcijska(1,)./r21)+x_reakcijska(3,)./r23))+x_reakcijska(3,).*((x_reakcijska(1,)./r13.*r21))+x_reakcijska(2,)./r23))+x_reakcijska(3,)./(r13.*r23))).*(x_reakcijska(3,)+(x_reakcijska(1,)./r31)+x_reakcijska(2,)./r32));
f(3,:)=1-f(1,:)-f(2,:);

if abs(x_reakcijska-f)<=tolerancija
    o=o+1;
    x_reakcijska_save(:,o)=x_reakcijska;
end
```

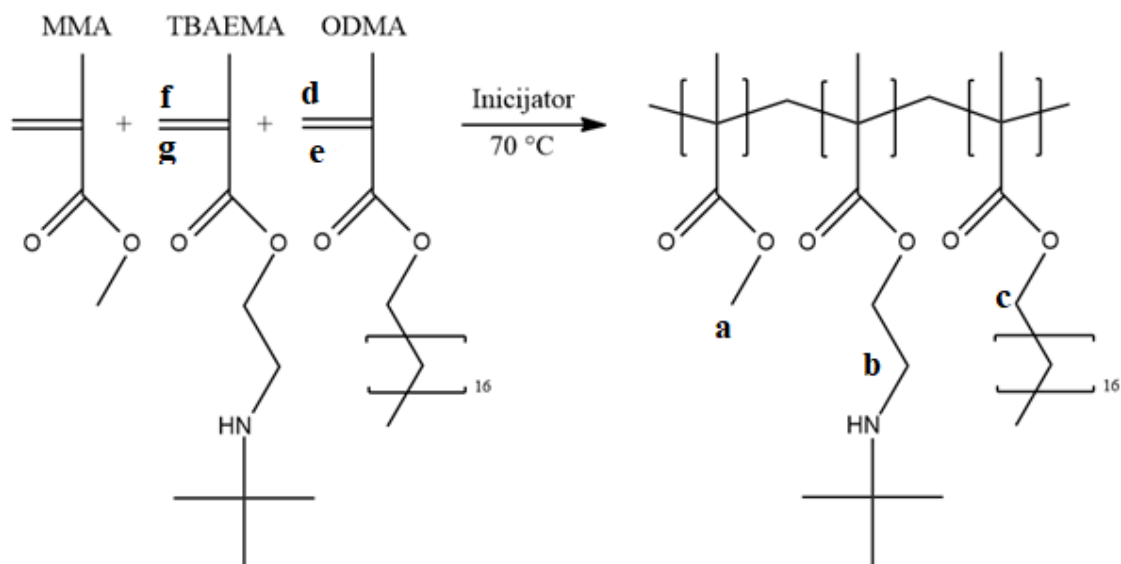
```
        end
    end
end

azeotropi=x_reakcijska_save'

% %Zais azeotropa u datoteku
save('azeotropi.txt', 'azeotropi', '-ASCII','-append');
% length(azeotropi)
% %Zapis u excel
xlswrite('azeotropi.xlsx',azeotropi)
```

8.2 NMR SPEKTRI

8.2.1 Protoni čiji se signali mogu pronaći u NMR spektrima uzoraka

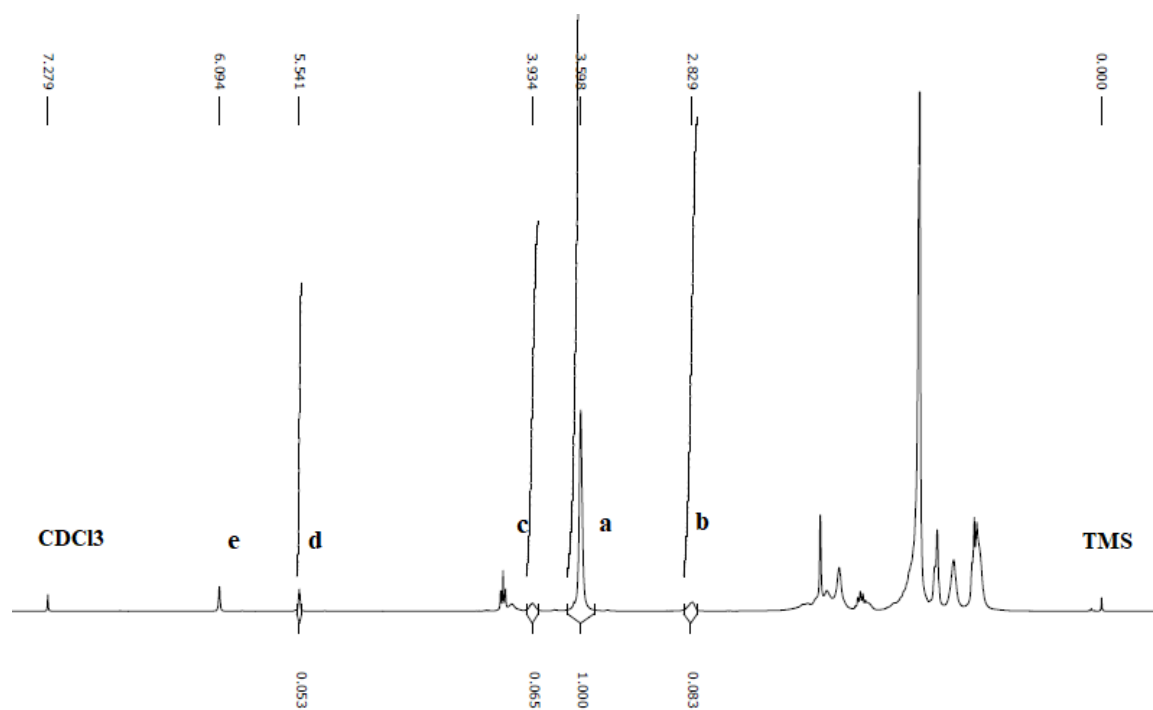


Slika 28. Karakteristični protoni

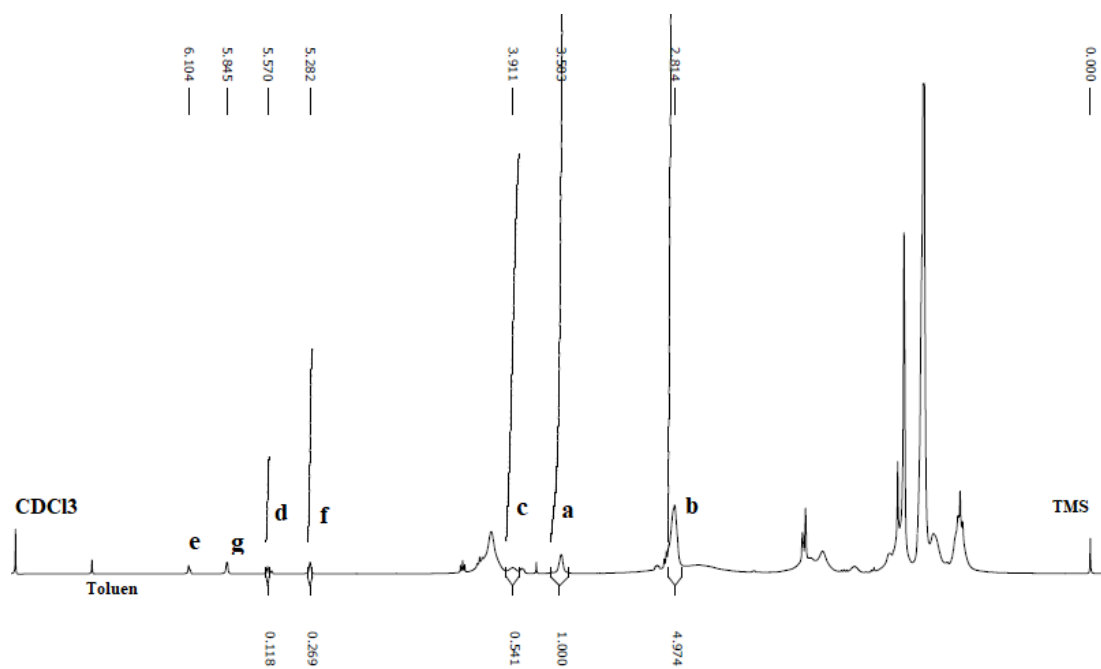
Tablica 16. Položaj karakterističnih signala protona za sustav MMA/TBAEMA/ODMA

| Oznaka karakterističnih protona | Signal, ppm |
|---------------------------------|-------------|
| a | 3,60 |
| b | 2,80 |
| c | 3,95 |
| d | 5,54 |
| e | 6,09 |
| f | 5,28 |
| g | 5,84 |

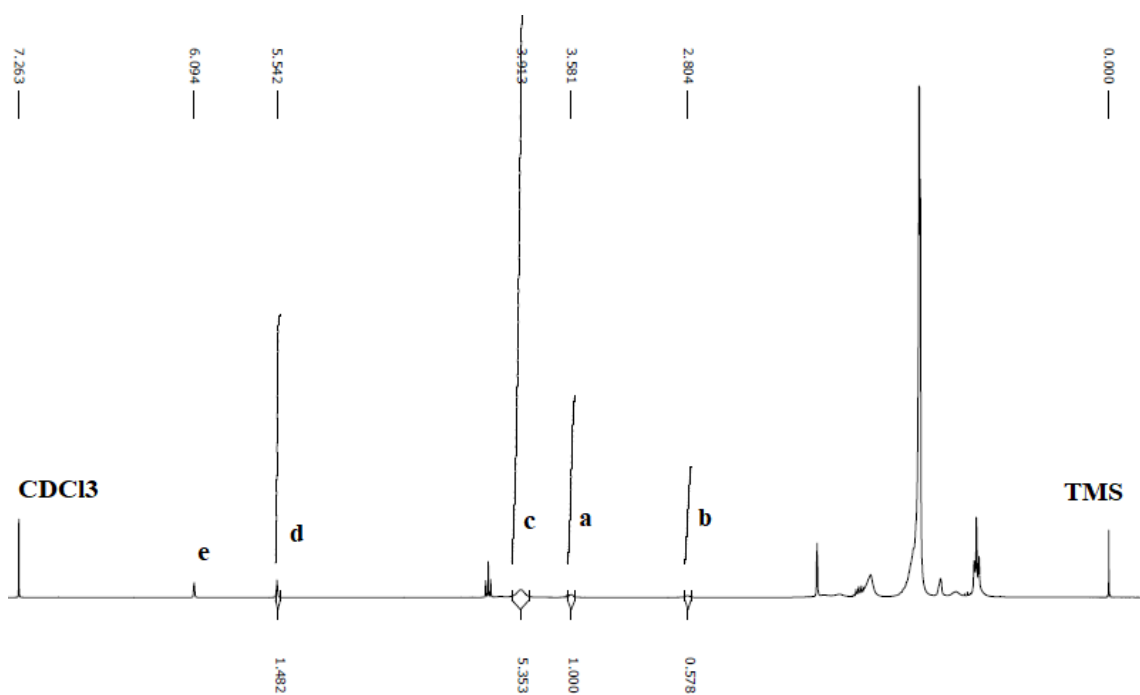
8.2.2 NMR spektri uzoraka



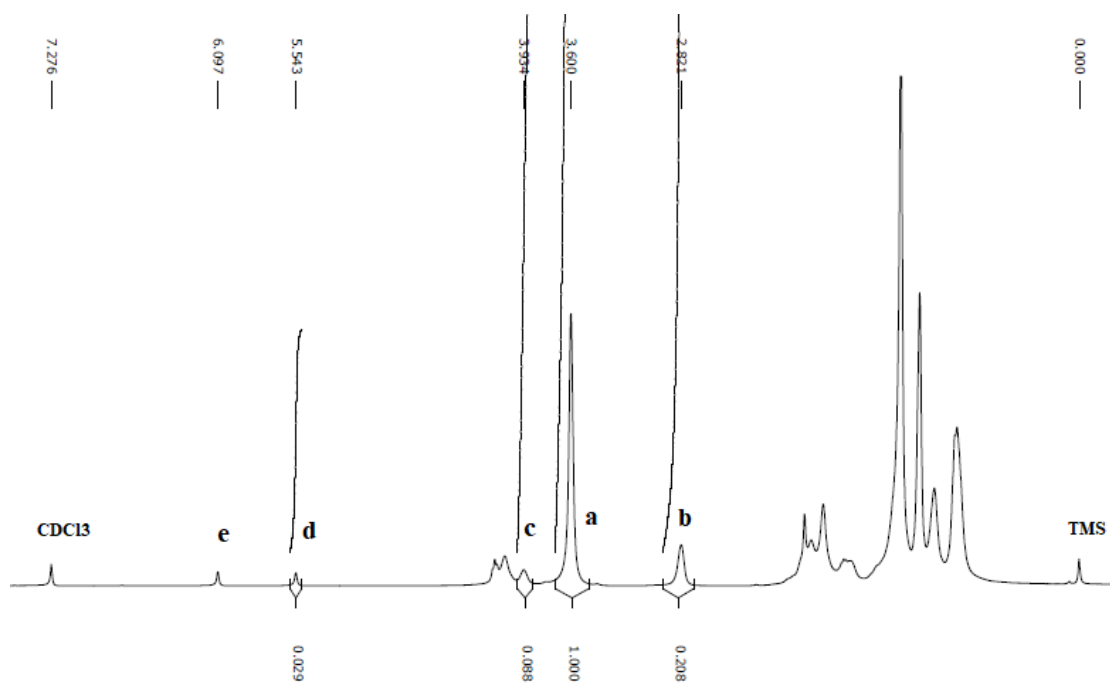
Slika 29. ^1H NMR spektar uzorka M1



Slika 30. ^1H NMR spektar uzorka M2



Slika 31. ^1H NMR spektar uzorka M3



Slika 32. ^1H NMR spektar uzorka M4

9. ŽIVOTOPIS

Josip Sacher [REDACTED] Završio je osnovnu školu Ivana Gorana Kovačića te je upisao opći smjer Devete gimnazije u Zagrebu. Nakon završetka srednje škole 2015. godine upisao je preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Po završetku preddiplomskog studija 2018. godine na istom fakultetu upisao je diplomski studij Kemijskog inženjerstva smjer Kemijske tehnologije i proizvodi.