

Kinetika terpolimerizacije i svojstva terpolimera tert-butilaminoetil-metakrilata, alkil-metakrilata i stirena

Džalto, Stjepan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:751809>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Stjepan Džalto

KINETIKA TERPOLIMERIZACIJE I SVOJSTVA TERPOLIMERA
tert-BUTILAMINOETIL-METAKRILATA, ALKIL METAKRILATA I STIRENA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Doc. dr. sc. Fabio Faraguna

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Zagreb, rujan 2018.

*Hvala profesoru Anti Jukiću
na pruženim prilikama, strpljenju i povjerenju koje mi je iskazao u nebrojenim situacijama.*

*Zahvaljujem docentu Fabiu Faraguni
za stručno vodstvo i predstavljanje izazova ovog diplomskog rada na zanimljiv način.*

*Hvala mojoj obitelji
koja mi predstavlja sve veću vrijednost što sam stariji.*

*Hvala mojoj Kristini –
savjetnici, potpori i ljubavi.*

Sažetak

Kinetika terpolimerizacije i svojstva terpolimera *tert*-butilaminoetil-metakrilata, alkil-metakrilata i stirena

Stjepan Džalto

Sa svrhom ispitivanja kopolimerizacijskih reaktivnosti provedene su terpolimerizacije *tert*-butilaminoetil-metakrilata (TBAEMA), oktadecil-metakrilata (ODMA) i metil-metakrilata (MMA) te TBAEMA, ODMA i stirena (St). Navedeni materijali potencijalno su primjenjivi kao reološki modifikatori u industriji maziva. Reakcije su provedene do niskih konverzija (< 10 mas. %) uz peroksidni inicijator pri temperaturi od 70 °C u dilatometru volumena oko 20 mL i uz ukupnu koncentraciju monomera u toluenu od 2 mol dm⁻³. Na oba ternarna sustava ispitan je dizajn optimalnih eksperimenata prema kojemu je za potpuni opis terpolimerizacijskog sustava (međuovisnosti sastava smjese monomera i sastava terpolimera) dovoljno provesti samo tri eksperimenta pri čemu se udjeli monomera u pojedinoj reakcijskoj smjesi mijenjaju tako da jedan monomer ima udio 80 mol. %, a druga dva po 10 mol. %. Za predviđanje sastava polimera korišteni su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti pripadajućih binarnih smjesa određeni u prijašnjim istraživanjima na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stvarni sastav sintetiziranih terpolimera određen je nuklearnom magnetskom rezonancijom (NMR). Toplinska stabilnost dobivenih terpolimera ispitana je termogravimetrijskom analizom.

Ključne riječi: terpolimerizacija, kinetika terpolimerizacije, alkil-metakrilatni polimeri

Summary

Terpolymerization kinetics and terpolymer properties of *tert*-butylaminoethyl-methacrylate, alkyl-methacrylate and styrene

Stjepan Džalto

With the purpose of determining copolymerization reactivity ratios, terpolymerizations of 2-(*tert*-butylamino)ethyl methacrylate (TBAEMA), octadecyl methacrylate (ODMA), and methyl methacrylate (MMA) as well as that of TBAEMA, ODMA and styrene (St) have been conducted. The reactions were carried out with a peroxide initiator at 70 °C in a 20 mL dilatometer with total monomer concentration of 2 mol dm⁻³ in toluene and terminated at low conversions (< 10 wt %). For both ternary systems the optimal experiment design was studied, according to which for a complete description of the terpolymer system (the interdependence of the composition of the monomer mixture and the composition of the terpolymer) only three experiments need to be performed, with alternating the monomer concentrations in each reaction mixture so that one monomer has a portion of 80 mol %, with the other two having 10 mol %. Copolymerization reactivity ratios of the corresponding binary mixtures were obtained from past research on Petroleum and Petrochemical Department, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, and used to predict the composition of terpolymers. Actual composition of synthesized terpolymers was determined from nuclear magnetic resonance (NMR) spectrums. Thermal stability of terpolymers was examined using thermogravimetric analysis (TGA).

Key words: terpolymerization, terpolymerization kinetics, alkyl-methacrylate polimers

SADRŽAJ RADA

1. Uvod	1
2. Teorijski dio	2
2.1. Polimeri i reakcija polimerizacije.....	2
2.2. Vrste polimera.....	4
2.3. Vrste polimerizacije.....	6
2.3.1. Stupnjevite polimerizacije.....	7
2.3.2. Lančane (radikalske) polimerizacije.....	9
2.4. Polimerne otopine.....	12
2.5. Polimerizacijski procesi s obzirom na medij polimerizacije.....	12
2.5.1. Homogeni polimerizacijski procesi.....	13
2.5.2. Heterogeni polimerizacijski procesi.....	13
2.6. Radikalna kopolimerizacija.....	16
2.6.1. Metode određivanja kopolimerizacijskih reaktivnosti.....	18
2.7. Radikalna terpolimerizacija.....	18
2.7.1. Jednadžba terpolimerizacije.....	20
2.8. Bazna ulja.....	22
2.8.1. Reologija baznih ulja.....	22
3. Eksperimentalni dio	24
3.1 Materijali.....	24
3.1.1. Monomeri.....	24
3.1.2. Inicijator.....	26
3.1.3. Otapalo (medij polimerizacije).....	26
3.1.4. Neotapala.....	27
3.2 Odvajanje inhibitora polimerizacije iz monomera.....	27
3.3 Opis postupka terpolimerizacije.....	28
3.4 Plan pokusa.....	29
3.5 Metode karakterizacije.....	30
4. Rezultati i rasprava	31
4.1. Odvaga uzoraka.....	32
4.2. Pretaloživanje.....	33
4.3. Određivanje masene konverzije i određivanje kraja reakcije.....	35
4.4. Određivanje sastava polimera i udjela monomera.....	38
4.5. Cjeloviti prikaz trokutnog dijagrama.....	44
4.6. Praćenje sastava monomera i trenutnog sastava polimera s konverzijom.....	48
4.7. Termogravimetrijska analiza.....	52
5. Zaključak	55
6. Popis simbola i kratica	56
7. Popis literature	57
8. Životopis	61

1. Uvod

Maziva su kapljevine ili krutine koje se koriste za podmazivanje mehaničkih dijelova i smanjenje trošenja površina u kontaktu. Ona poboljšavaju i prijenos topline tako da povećavaju toplinsku vodljivost. S obzirom na to da strojevi rade pod različitim uvjetima temperature i smičnih naprezanja, jako je bitan izbor odgovarajućeg maziva. Za izbor potrebno je poznavati svojstva maziva, stanje uređaja, cijenu maziva itd. Maziva se dobivaju iz tzv. baznih ulja, a svojstva baznih ulja koja je potrebno proučavati su viskoznost, indeks viskoznosti, gustoća, kompresibilnost, površinska napetost, koeficijent trenja, toplinska stabilnost, otpornost na oksidaciju, točka paljenja i temperature zamućenja, tečenja i kristalizacije. [1,2]

Teško je zamisliti bilo koji stroj bez maziva, a jedna od najraširenijih primjena maziva je u obliku motornih ulja koja štite motore s unutarnjim izgaranjem. Takva ulja uobičajeno sadrže oko 90 mas. % baznog ulja i manje od 10 mas. % aditiva. Dodaju se aditivi za smanjenje trenja i trošenja, povećanje viskoznosti i indeksa viskoznosti, povećanje otpornosti na koroziju i oksidaciju, starenje ili kontaminaciju itd.

Vrijednost tržišta maziva 2016. godine bila je 35,43 milijarde američkih dolara [3], a najveći dio još uvijek zauzimaju prve tri skupine baznih ulja koje su 2015. godine vrijedile 28,32 milijarde američkih dolara. [4] Iako je prva skupina najkorištenija, tržište baznih ulja se naglo mijenja zbog povećanja zahtjeva za učinkovitost motora s unutrašnjim izgaranjem.

Jedan od načina za povećati kvalitetu ulja je korištenjem naprednih aditiva, a ovaj istraživački rad bavi se sintezom potencijalnih reoloških modifikatora – metakrilatnih terpolimera i terpolimera sa stirenom.

Polimerni dodaci na temelju estera metakrilatne kiseline pripadaju najznačajnijoj skupini poboljšavala indeksa viskoznosti jer je njihov sastav tako podešen da osigurava optimalna uporabna svojstva. U tu skupinu svojstava spadaju topljivost u baznom ulju, veličina i raspored bočnih alkilnih skupina, molekulska masa i razdioba molekulskih masa. [5]

U ovom je radu nastojano sintetizirati metakrilatne terpolimere i korištenjem napredne metodologije minimizirati potreban broj eksperimenata za dobivanje potpunog opisa sustava.

2. Teorijski dio

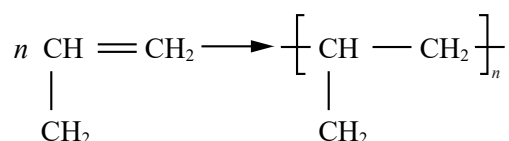
2.1. Polimeri i reakcija polimerizacije

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. Većina makromolekula izgrađena je od istovrsnih ponavljanih jedinica pa se zato nazivaju polimerima. Naziv polimer prvi put upotrijebio je švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine, a dolazi od riječi poli (grč. *πολυ*) što znači „više“ i meros (grč. *μερος*) što znači „dio“. Berzelius je taj naziv koristio za spojeve koji imaju jednak sastav, a razlikuju se iznosom molekulske mase. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetske i modificirane prirodne makromolekule. [6]

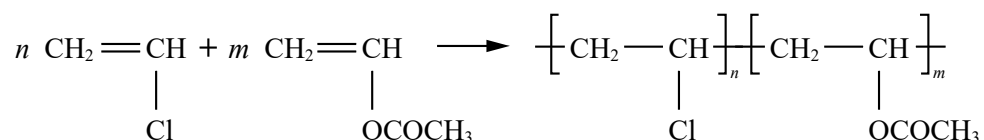
Prvu reakciju polimerizacije u laboratoriju vjerojatno je proveo berlinski apotekar Eduard Simon 1839. godine, kada je zagrijavanjem uljaste tekućine nastale destilacijom prirodnog balzama, storaksa, dobio krutu, prozirnu masu. Francuski kemičar Marcelin Bertholet je 1866. godine na temelju tog opisa reakciju nastajanja velike, asociirane molekule od većeg broja manjih molekula nazvao reakcijom polimerizacije. [6]

Polimerizacija je danas definirana kao vrsta kemijske reakcije u kojoj monomeri (niskomolekulski spojevi), međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina tvore molekule polimera (makromolekule). Dva spojena monomera čine dimer, tri monomera čine trimer, četiri čine tetramer, pet čini pentamer itd.

Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri dok reakcijom dvaju ili više raznovrsnih monomera nastaju kopolimeri, terpolimeri, itd. Primjer homopolimerizacije je reakcija nastajanja polipropilena polimerizacijom propena (propilena):



Kopolimeri nastaju reakcijom dvaju ili više različitih monomera. Primjer kopolimerizacije je reakcija nastajanja poli(vinil-klorid-ko-vinil-acetata) iz monomera vinil-klorida i vinil-acetata:



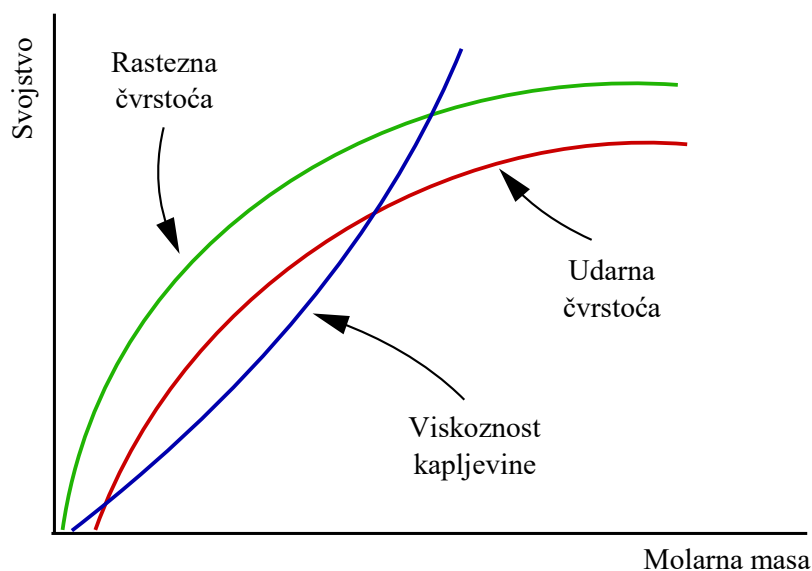
Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije i može se dobiti dijeljenjem molarne mase polimera s molarnom masom ponavljane jedinice:

$$\overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

gdje je \overline{DP} je stupanj polimerizacije, \overline{M}_n molarna masa polimera koja se može odrediti kromatografijom isključivanja po veličini, a M_0 je molarna masa ponavljane jedinice odnosno monomera. [6,7]

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije uobičajeno su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molarnim masama većim od 1000 g mol^{-1} otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna, a neka temeljna svojstva im se mijenjaju s promjenom molarne mase kako je to prikazano na Slici 1.

Primjene polimera su mnogobrojne i ovisno o primjeni odabire se molarna masa odnosno stupanj polimerizacije. Tako npr. polimerni konstrukcijski materijali moraju imati veliku čvrstoću što znači da je potreban veći stupanj polimerizacije.



Slika 1 – Utjecaj molarne mase polimera na neka mehanička svojstva. [6]

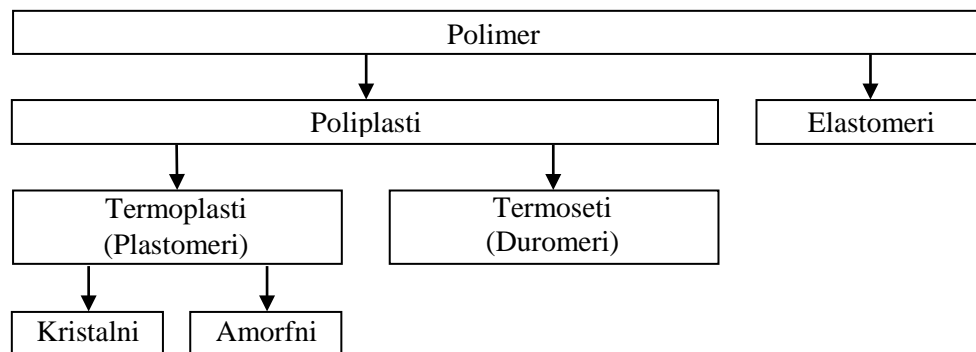
2.2. Vrste polimera

Polimerne tvari razvrstavaju se na sljedeća dva osnovna načina [6]:

1. Prema porijeklu na: a) Prirodne polimere poput celuloze, škroba, kaučuka, svile, vune, pamuka, bjelančevina ili hormona; b) Sintetske polimere poput polistirena, poli(etilen-tereftalata), poli(vinil-klorida) ili poli(etilen-ko-propilena).

Sintetski polimeri se pak dijele: a) Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja na kondenzacijske i adicijske polimere; b) Prema vrsti ponavljanih jedinica na homopolimere (jedna vrsta ponavljanih jedinica) i kopolimere (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica); i c) Prema oblicima makromolekula na linearne, granate i umrežene.

2. Prema primjenskim svojstvima (Slika 2) polimeri se dijele na: a) Poliplaste (plastične materijale) koji mogu biti plastomeri (termoplastične mase) ili duromeri (termoreaktivne plastične mase); b) Elastomere; c) Vlakna; i d) Premaze, ljepila, veziva, funkcionalne polimere: katalizatore, ionske izmjenjivače, poboljšavala viskoznosti, membrane, elektrovodljive polimere, senzore, monitore itd.



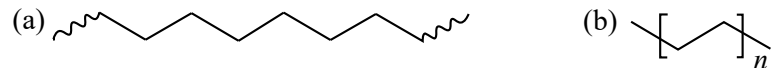
Slika 2 – Podjela polimera prema primjenskim svojstvima.

Ova se podjela često navodi kao podjela polimera prema mehaničkim svojstvima.

Kada se reakcija polimerizacije odvija u tri dimenzije, nakon određene točke može doći do nastajanja gela pa se ta točka naziva točka geliranja. U tom trenutku polimerna smjesa mijenja se iz viskozne kapljevine u elastični gel. Prije točke geliranja, polimer je topljiv, a nakon nje prestaje biti topljiv zbog ograničenja koja nastaju u trodimenzionalnim mrežama polimernih grana. Polimeri koji mogu doći do točke geliranja zovu se termoseti ili duromeri i kod njih se podizanjem temperature ne može postići plastičnost jer se molekule, zbog nastalih umreženja (Slika 4, (g)), ne mogu gibati. Iz istog razloga termoseti ne mogu biti otopljeni.

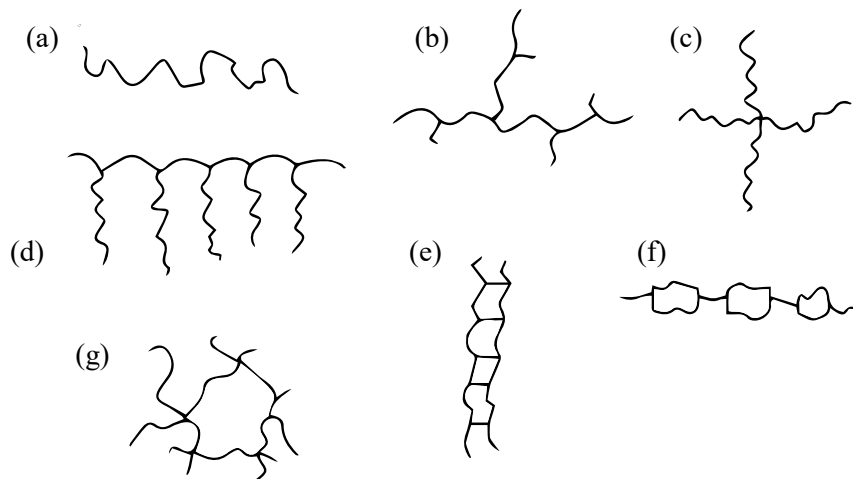
Suprotno termosetima, termoplasti (plastomeri) nikad ne postižu točku geliranja. Oni se uvijek mogu plastično oblikovati nakon primjene topline i mogu biti otopljeni u odgovarajućim otapalima. [7]

Polimeri se dijele i prema obliku molekule koja nastaje polimerizacijom. Molekule monomera u polimeru mogu biti vezane linearno, kao u slučaju polietilena (Slika 3) i taj tip polimera nastaje ako su monomeri bifunkcionalne molekule (najčešći oblik). [7]



Slika 3 – Prikaz linearne molekule polietilena (a) i skraćeni prikaz (b).

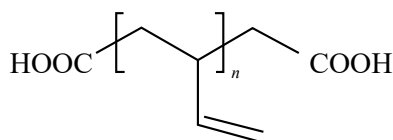
Iz bifunkcionalnih monomera mogu nastati i djelomično razgranate makromolekule s dugačkim ili kratkim bočnim granama. Razgranate makromolekule uglavnom se sastoje od temeljnog linearnog lanca i manjeg broja bočnih lanaca koji su nižeg stupnja polimerizacije. Razgranati polimeri i drugi mogući oblici polimernih molekula prikazani su na Slici 4. [7] Raspored i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera, a do njihovog nastajanja dolazi ako je određen broj monomernih jedinica višefunkcionalan, tj. ima više reaktivnih skupina. Uz prisutnost većeg broja višefunkcionalnih skupina nastaju polimeri trodimenzionalne, umrežene strukture. Trodimenzionalne strukture mogu nastati i naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama, obično u prisutnosti određenih niskomolekulnih tvari. [6] Kopolimerne molekule također mogu zauzimati različite oblike.



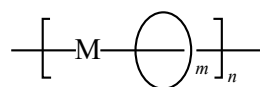
Slika 4 – Oblici polimernih molekula: (a) linearni polimer, (b) razgranati polimer, (c) polimer oblika zvijezde, (d) oblik češlja, (e) oblik ljestve, (f) oblik poluljestve, (g) umrežena struktura. [7]

Molekula polimera može biti klasificirana i kao:

- Oligomer: Oligomeri su polimeri s malim stupnjem polimerizacije. U trenutku kada se više ne može primijetiti razlika svojstava makromolekule s povećanjem stupnja polimerizacije za jedan, tada se molekula više ne smatra oligomerom nego je ona pravi polimer.
- Telomer: Telomeri su polimeri nastali radikalskom polimerizacijom (više o radikalskim polimerizacijama nalazi se u Poglavlju 2.3.2), a završne skupine lanca su različite od monomera. Produkti telomerizacije su niskomolekulski spojevi. [8]
- Telekelički polimer: To je vrsta makromolekule u kojoj su terminalne skupine još uvijek reaktivne. Završne skupine su pri tom inicijatori ili agensi za terminaciju polimerizacije, a ne monomeri. [9] Primjer telekeličke molekule je polibutadien s karboksilnom terminalnom skupinom:



- Dendrimerni polimer: Makromolekula koja je formirana u tri dimenzije i grananje se događa na svakoj ponavljajućoj jedinici. Dendrimere, kod kojih broj grana raste eksponencijalno, potrebno je razlikovati od polimera koji imaju simetričan oblik zvijezde (Slika 4 c) kod kojih postoje polimerne grane samo u centru strukture. [10]
- Rotaksan: Spoj (barem) dvije molekule od kojih je jedna cikličke strukture, a druga posjeduje dovoljno dugačak lanac monomera M (dovoljan n) da m cikličkih molekula bude zadržano unutar strukture bez kovalentnog vezanja: [7,11]



2.3. Vrste polimerizacije

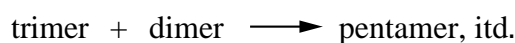
Reakcije polimerizacije odvijaju se samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a uobičajeno se prikazuju kao i sve druge kemijske reakcije – ukupnom reakcijom u kojoj reaktanti (prikazani uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente) stvaraju produkte (prikazane uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente), poput reakcija polimerizacije propena i kopolimerizacije vinil-klorida i vinil-acetata iz Poglavlja 2.1. Međutim, ukupna reakcija je zbroj cijelog niza pojedinačnih, elementarnih reakcija, a u njoj nisu navedene ni sporedne reakcije koje se odvijaju za vrijeme polimerizacije. [6]

Postojanje različitih vrsta polimerizacije prvi je zabilježio Flory 1953. godine [12], no još uvijek postoje određene zabune vezane uz klasifikaciju polimera i polimerizacija. Jedna klasifikacija je temeljena na strukturi polimera i dijeli polimere na kondenzacijske i adicijske (kao što je navedeno u Poglavlju 2.2). Druga je temeljena na polimerizacijskom mehanizmu i dijeli polimerizacije na stupnjevite i lančane. Ove dvije podjele često se olako koriste pri čemu se pojmovi „kondenzacijski“ i „stupnjeviti“ koriste kao sinonimi, kao i pojmovi „adicijski“ i „lančani“, ali to nije točno. Zabuna nastaje jer većina kondenzacijskih polimera nastaje stupnjevitom polimerizacijom i većina adicijskih polimera nastaje lančanom polimerizacijom, ali to nije uvijek tako. [12]

Stupnjevite i lančane polimerizacije značajno se razlikuju, a najveća razlika je u vrsti monomera koji mogu reagirati pojedinom vrstom reakcije. Razlika postoji i u elementarnim stupnjevima reakcije gdje kod stupnjevite polimerizacije bilo koja jedinica može reagirati s bilo kojom, npr. monomer s dimerom ili pentamerom ili pentamer s pentamerom itd. Nasuprot tome, kod lančanih polimerizacija događa se reakcija isključivo radikalske jedinice s monomerom. [12]

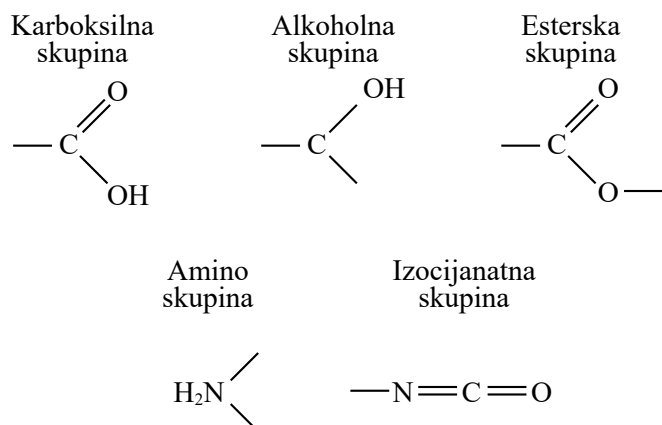
2.3.1. Stupnjevite polimerizacije

Stupnjevite ili postupne reakcije polimerizacije odvijaju se nizom elementarnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekularne vrste, od monomera do molekula vrlo velikih molekularnih masa: [6]



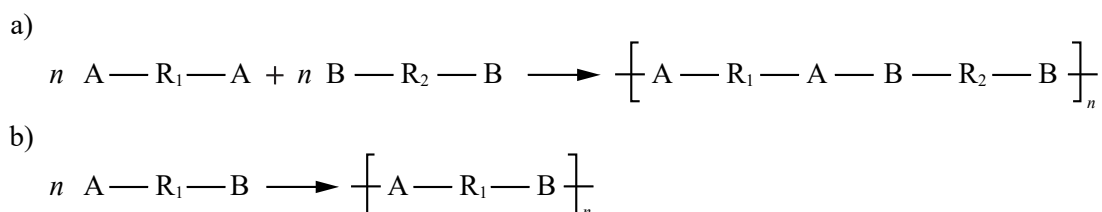
Mogući mehanizmi reakcije su polikondenzacija ili poliadicija funkcionalnih skupina pri čemu polikondenzacija podrazumijeva oslobađanje sporednog produkta (vode ili metanola, amonijaka, ugljikova dioksida itd.) u svakom koraku reakcije. Mehanizmom polikondenzacije nastaju jedni od najčešće korištenih polimernih materijala 20. stoljeća, a to su poliamidi poput Nylona 6,6 i poliesteri [13]. Oba polimerna materijala nastala su istraživanjima Wallacea Carothersa u tvrtki DuPont. Nasuprot polikondenzaciji, poliadicija je pojam koji označava postupnu polimerizaciju kod koje ne dolazi do oslobađanja malih molekula kao sporednih

produkata. Poliuretani [14] i poliurea [15] su najpoznatiji produkti koji nastaju poliadicijom. [16]



Slika 5 – Vrste funkcionalnih skupina podložne stupnjevitom polimerizaciji.

Ako su monomeri bifunkcionalni nastat će linearni polimeri, a nelinearni nastaju kada barem jedna vrsta monomera ima više funkcionalnih skupina. Nelinearna polimerizacija može dovesti do gelacije pri visokim konverzijama. [17] Stupnjevita polimerizacija se obično odvija između a) dvije vrste molekula s tim da svaka sadrži po dvije istovrsne funkcionalne skupine ili b) s jednom vrstom molekule koja ima dvije različite funkcionalne skupine (Slika 6). Najčešći reaktanti u stupnjevitim polimerizacijama su monomeri koji sadrže karboksilne, alkoholne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine (Slika 5).



Slika 6 – Stupnjevita polimerizacije a) dvije vrste monomera s istovrsnim funkcionalnim skupinama i b) jedne vrste monomera s raznovrsnim funkcionalnim skupinama.

Za vrijeme trajanja polimerizacije masa molekule raste relativno sporo do kraja reakcije koji može biti i na konverzijama većim od 95 %. Monomeri nestaju u kratkom vremenu nakon početka reakcije i nakon toga prosječni stupanj polimerizacije postupno raste. Pri samom kraju polimerizacije dolazi do naglog porasta stupnja polimerizacije koji postiže vrijednosti 200 do 500 što je dovoljno za većinu praktičnih primjena polimera koji nastaju stupnjevitom polimerizacijom. [6] Da bi se pripravio polimer velike molekulske mase i poznatog sastava potrebno je reakciju provoditi do visokih konverzija, potrebno je imati stehiometrijski omjer

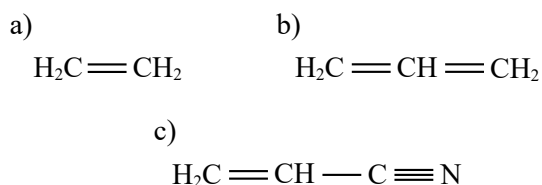
reaktanata, onemogućiti sporedne reakcije i učinkovito uklanjati sporedne produkte. [18] Polimeri nastali stupnjevitom polimerizacijom imaju široku primjenu u tekstilnoj, automobilskoj industriji, industriji premaza i mnogim drugima. [16]

Za reakcije stupnjevitih polimerizacija vrijedi osnovna zakonitost prema kojoj su istovrsne funkcionalne skupine jednake reaktivnosti bez obzira na veličinu molekule kojoj pripadaju. [6] Više govora o reaktivnostima kod radikalne polimerizacijama bit će u Poglavljima 2.6 i 2.7.

2.3.2. Lančane (radikalne) polimerizacije

Lančane (radikalne) polimerizacije su radikalne reakcije kod kojih je uzročnik rasta lanca ugljikov atom na kojem je smješteno radikalno mjesto. Slobodni radikali su molekule ili atomi s nesparenim elektronom (koji se označava točkom) i zbog nesparenog elektrona su vrlo reaktivni. Lančana polimerizacija je najčešća vrsta polimerizacije zbog širokog spektra monomera koji mogu reagirati ovim mehanizmom, jednostavnosti provedbe, jeftine izvedbe i širokog raspona mogućih reakcijskih temperatura. [17] Nadalje, kinetika procesa je dobro definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija te se proces polimerizacije lako provodi i u vodenom mediju jer slobodni radikali ni u kojem obliku ne reagiraju s molekulama vode. Na toj osnovi provode se važni tehnološki procesi polimerizacija u suspenzijama i emulzijama o čemu će više biti govora u Poglavlju 2.5.2. Radikalnim polimerizacijama proizvodi se više od polovice ukupne količine sintetskih polimera, odnosno oko 75 % plastomernih materijala. [6]

Većina vinilnih, dienskih i akrilatnih monomera (Slika 7) stvaraju odgovarajuće homopolimere i kopolimere lančanom polimerizacijom. Na taj način dobivaju se polimeri poput polietilena niske gustoće, poli(vinil-klorida), polistirena, poli(metli-metakrilata) itd. Kopolimer stiren/butadien kaučuk (SBR) i terpolimer akrilonitril/butadien/stiren (ABS) također se dobivaju lančanom polimerizacijom. [17]



Slika 7 – Primjeri monomera koji reagiraju lančanom polimerizacijom. a) vinilni monomer eten; b) dienski monomer prop-1,2-dien; c) akrilatni monomer akrilonitril.

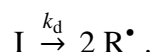
Radikalska polimerizacija sastoji se od tri osnovna koraka. Inicijacija je korak u kojem se tvar podložna homolitičkom cijepanju kovalentnih veza raspada na slobodne radikale i prenosi radikalsko mjesto na monomer. Za vrijeme propagacije događa se rast polimernog lanca adicijom monomernih jedinica. U konačnici, terminacija je korak kojim reakcija lančane polimerizacije završava. Koraci polimerizacije objašnjeni su u nastavku.

Inicijacija i inicijatori

Inicijacija (početni korak radikalske polimerizacije) ima veću energijsku barijeru (E_a) nego koraci propagacije i terminacije. Stoga je, prema Arrheniusovoj jednadžbi, inicijacija najsporiji/limitirajući korak polimerizacije.

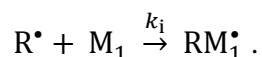
Inicijacija reakcije polimerizacije sastoji se od dva koraka:

a) Prvi je homolitičko razlaganje ili dekompozicija inicijatora I, pri čemu nastaju dva tzv. primarna radikala R^\bullet brzinom reakcije koja je opisana konstantom k_d :



Energija aktivacije reakcije dekompozicije inicijatora (E_{ad}) iznosi od 120 do 170 kJ mol^{-1} . Za usporedbu, jakost C–C veze u alifatskim spojevima iznosi 335 kJ mol^{-1} .

b) U drugom koraku reakcije inicijacije događa se adicija primarnog radikala na monomer M brzinom koja je opisana konstantom brzine reakcije k_i pri čemu nastaje novi radikal RM_1^\bullet :

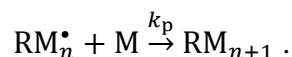


Reakcija b) je znatno brža od reakcije a) i ima energiju aktivacije (E_{ai}) od 16 do 24 kJ mol^{-1} .

Inicijatori se na radikale razlažu djelovanjem topline, energijom zračenja i slično. Homolitička razgradnja događa se samo kod malog broja kemijskih spojeva koji sadrže –O–O–, –S–S–, =N–O– ili –N=N– funkcionalne skupine i stoga su najvažniji inicijatori slobodno-radikalskih reakcija peroksidi, hidroperoksidi, peresteri i alifatski azospojevi.

Propagacija

Reakcija propagacije lančane reakcije sastoji se od uzastopne adicije velikog broja molekula monomera (od stotine do nekoliko tisuća) na rastući makromolekularni radikal (RM^\bullet), uz konstantu brzine reakcije, k_p :



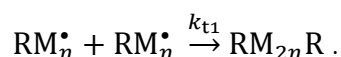
Reakcija propagacije je vrlo brza jer za razliku od stupnjevitih polimerizacija ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona. Konstanta brzine propagacije neovisna je o duljini propagirajućeg lanca i za većinu monomera iznosi $10^2 - 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stoga je vrijeme potrebno za nastajanje makromolekule veličine i do 10^4 ponavljanih monomernih jedinica samo nekoliko sekundi. [6]

Terminacija

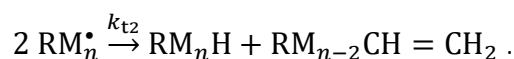
Povećanjem količine makroradikala u polimerizacijskom sustavu dolazi do bimolekulnih reakcija u kojima se radikali stabiliziraju i zaustavlja se lančana reakcija.

Reakcije lančane polimerizacije mogu se zaustaviti na dva načina:

1. Povezivanjem (kombinacijom) makroradikala:



2. Prijenosom (disproporcioniranjem) makromolekula:



U reakciji disproporcioniranja reaktivan atom vodika u β -položaju prema radikalnom centru reagira sa slobodnim radikalom druge molekule. Rezultat je jedna molekula sa zasićenim vezama i jedna molekula s dvostrukom vezom.

Udio terminacije kombinacijom i disproporcioniranjem u ukupnoj terminaciji ovisi o vrsti makromolekula i uvjetima procesa. Terminacija kombinacijom u većini slučajeva dominira, a udio terminacije disproporcioniranjem raste s porastom steričkih smetnji približavanja makroradikala.

Tipične vrijednosti za ukupnu konstantu brzine reakcije terminacije ($k_t = k_{t1} + k_{t2}$) iznose $10^6 - 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tako da terminacija započinje kada koncentracija makroradikala postigne vrijednost $10^{-7} - 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. U skladu s mehanizmom reakcije terminacije vidljivo je da je stupanj polimerizacije dobivenog polimera u reakciji terminacije kombinacijom dvostruko veći od stupnja polimerizacije polimera dobivenog reakcijom terminacije disproporcioniranjem.

2.4. Polimerne otopine

Do otapanja polimera dolazi djelovanjem otapala koje prevladava kohezijske sile koje vladaju među makromolekulama. Dobivene polimerne otopine posjeduju određena posebna svojstva koja proizlaze iz njihove makromolekulne prirode: otapanju prethodi stupanj bubrenja, polimerne otopine velike su viskoznosti i pri niskim koncentracijama, pokazuju malu brzinu difuzije, a otopljene makromolekule ne prolaze kroz polupropusne membrane. Otapanje polimera polagan je proces i odvija se u dva stupnja:

1. U prvom stupnju molekule otapala prodiru među polimerne molekule stvarajući nabubrenu (gelastu) masu.
2. U drugom stupnju dolazi do njihova potpunog razdvajanja i nastajanja otopine.

Oba stupnja ubrzavaju se porastom temperature, a samo drugi stupanj može se ubrzati i miješanjem. Međutim, i u vrlo razrijeđenim otopinama teško se postiže potpuno razdvajanje svih makromolekula tako da se polimerne otopine ne ponašaju potpuno u skladu sa zakonitostima koje vrijede za idealne otopine.

Otopljene molekule manje ili više povećavaju vlastiti volumen, što se označava kao stupanj bubrenja (α) i određen je volumenom ili masom:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{m - m_0}{m_0}$$

gdje su: V_0 volumen, a m_0 masa polimera prije bubrenja, V volumen, a m masa polimera nakon bubrenja. [6]

2.5. Polimerizacijski procesi s obzirom na medij polimerizacije

Tehnička provedba polimerizacije zahtijeva odgovarajuće pogonske uređaje koji će biti usklađeni s reaktorom kao temeljnim uređajem, a neophodno je kontrolirati temperaturu procesa odvođenjem topline reakcije ($\Delta_r H < 0$). Način kontrole temperature ovisi o mediju reakcije, a s obzirom na medij, reakcije polimerizacije mogu biti homogene i heterogene.

Od brojnih mogućnosti izbora medija polimerizacije odabire se proces koji je optimalan s obzirom na mogućnost izvedbe ili onaj kojim će se dobiti zadovoljavajuća kvaliteta polimera.

2.5.1. Homogeni polimerizacijski procesi

Homogena polimerizacija u masi

Proces je primjenljiv u slučajevima kad je polimer topljiv u vlastitom monomeru, tako da su u početnoj reakcijskoj smjesi monomer i inicijator topljiv u monomeru, a u smjesi mogu biti i drugi dodaci u malim koncentracijama (prijenosnik lančane reakcije i sl.). Temeljna prednost homogene polimerizacije u masi je to što se dobiva polimer velike čistoće.

Pri reakciji lančane polimerizacije otežani su miješanje i održavanje stalne temperature reakcijske smjese pa se reakcija provodi samo do nižih konverzija. Zbog mogućih poteškoća, ovakva polimerizacija koristi se za reakcije sa stupnjevitim mehanizmom. U tom slučaju do povećanja viskoznosti smjese dolazi tek pri vrlo visokim konverzijama pa se tijekom čitavog procesa lagano provodi miješanje. [6]

Homogena polimerizacija u otopini

Ovaj tip polimerizacije provodi se u otapalima u kojima su dobro topljivi i monomeri i nastali polimer pa može teći i pri visokim koncentracijama. Prednost polimerizacije u otapalu je lagano odvođenje topline reakcije pa se temperatura može kontrolirati. Nedostatak procesa je potreba za naknadnim otparavanjem otapala pa se najčešće primjenjuje kad se polimerna otopina može izravno upotrebljavati. Stupnjevite polimerizacije u homogenoj otopini provode se samo u slučajevima gdje se reakcija mora provoditi pri nižim temperaturama ili za dobivanje polimera relativno komplicirane strukture. [6]

2.5.2. Heterogeni polimerizacijski procesi

Heterogena polimerizacija u masi

Heterogena polimerizacija u masi označava sustav kod kojeg nastali polimer nije topljiv u vlastitom monomeru. U tom slučaju i kod malih konverzija dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer pa se naziva i "precipitirajuća" polimerizacija. Tada su brzina polimerizacije i stupanj polimerizacije nastalog polimera veći nego kod odgovarajućih homogenih polimerizacija.

Polimeri sintetizirani od sljedećih monomera nisu topljivi u monomeru: vinil-klorid, vinil-fluorid, viniliden-klorid, viniliden-fluorid, akrilonitril i tetrafluoretilen. [6]

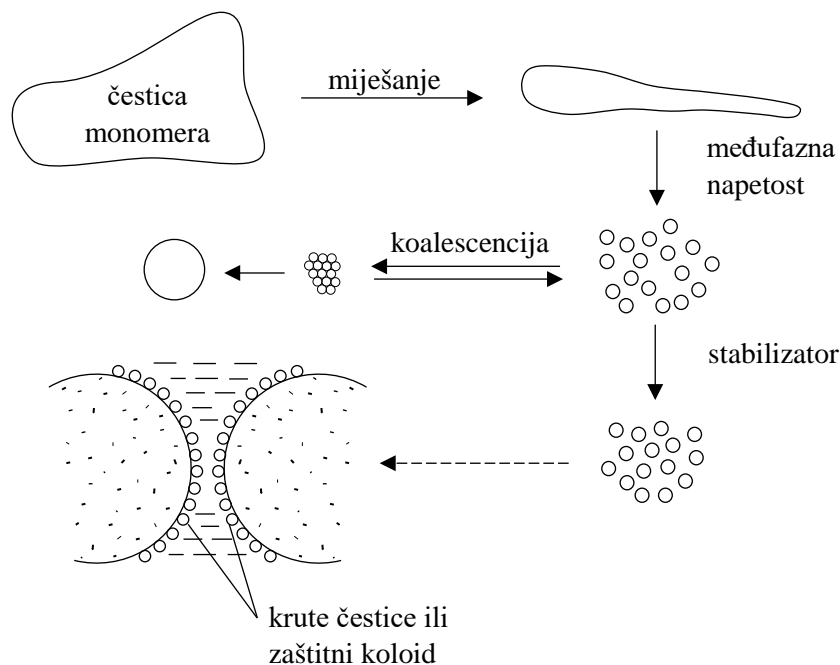
Heterogena polimerizacija u otopini

Ako je monomer topljiv u određenom otapalu, a nastali polimer je netopljiv, tada se radi o heterogenoj polimerizaciji u otopini. Prednost te vrste polimerizacije u odnosu na homogene procese je relativno mala viskoznost nastale smjese što omogućuje brže miješanje i brzi prijenos topline. Čestice polimera uobičajeno ostaju suspendirane u smjesi. [6]

Suspenzijska polimerizacija

Suspenzijska polimerizacija je proces polimerizacije kod kojeg se reagirajući monomeri nalaze suspendirani u vodenom mediju. Na završetku reakcije dobiva se suspenzija krutih čestica polimera veličine 0,1 – 5 mm.

Prednosti polimerizacije u suspenziji su laka izmjena topline (jednostavna regulacija temperature), stalna viskoznost sustava tijekom cijele reakcije te jednostavno odvajanje nastalih polimernih čestica. Glavni nedostatak suspenzijskih polimerizacija je mogućnost gubitka stabilnosti disperzije monomer-polimer koalescencijom (nepovratnim spajanjem čestica u veće nakupine) što može dovesti do sljepljivanja ukupne mase u reaktoru. Stabilnost suspenzije postiže se stvaranjem zaštitnog sloja stabilizatora oko čestica monomer-polimer kojim se sprječava njihovo spajanje (Slika 8).



Slika 8 – Stabilizacija čestica u procesu suspenzijske polimerizacije

Kao što je vidljivo na Slici 8, mehaničko miješanje razvlači monomernu masu u nitaste oblike koji zbog površinske napetosti među tekućinama nastoje poprimiti oblik kuglica, a one se

reverzibilno nastoje spojiti u veću kapljicu smanjujući pritom površinu. U tom se sustavu brzo uspostavlja dinamička ravnoteža i sva masa monomera dispergirana je u kapljicama pri čemu je potrebno korištenje stabilizatora da se smanji mogućnost koalescencije.

Na ukupnu stabilnost suspenzije i veličinu njezinih čestica utječu vrsta monomera, vrsta i količina sredstava za održavanje stabilnosti, geometrija miješanja, omjer faza monomer-voda te ukupna brzina reakcije polimerizacije. [6,19]

Emulzijske polimerizacije

Emulzijska polimerizacija je vrsta polimerizacije kod koje se reakcija provodi u vodi s monomerima, a u sustavu je prisutna površinski aktivna tvar (emulgator) koja uzrokuje emulgiranje. Nakon završene reakcije dobiva se koloidna disperzija polimera, tzv. lateks, veličine čestica 0,1 – 3 μm pa se te polimerizacije nazivaju i disperzijskim polimerizacijama. Proces uspješno teče samo s monomerima relativno male topljivosti u vodi i s vodotopljivim radikalnim inicijatorima. Uz jednostavno odvođenje reakcijske topline, procesi emulzijskih polimerizacija odlikuju se i velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekularnih masa. Dobivene polimerne disperzije male su viskoznosti pa se bez poteškoća pri miješanju u sustavu može nalaziti i do 60 mas. % polimera. Nedostatak emulzijskih polimerizacija je onečišćenje nastalog polimera emulgatorom, a potrebno je ukloniti i vodu, osim kad se lateks izravno upotrebljava, kao u slučaju premaza ili ljepila. [6,20]

Polimerizacije u plinskoj fazi

Polimerizacije u plinskoj fazi podrazumijevaju postojanje monomera u plinskoj fazi i polimera koji nastaje kao kondenzirani produkt. Obično se primjenjuju u proizvodnji poliolefina i kopolimera niskotlačnim postupkom pri temperaturama koje su 20 – 50 °C ispod staklišta polimera. Reakcija se provodi u reaktoru s fluidiziranim česticama gdje na česticama nastaje polimer u obliku praha. Monomer se tako dozira da se čestice polimera uvijek održavaju u fluidiziranom obliku, što osigurava i izotermne uvjete reakcije. Nereagirani monomer se reciklira, a praškasti polimer odvaja i koristi bez posebnog čišćenja. [6,21]

Međupovršinske polikondenzacije

Kada druge metode nisu djelotvorne za provođenje stupnjevutih polimerizacija, moguće je provoditi međupovršinske polikondenzacije. Temeljna im je odlika vrlo velika brzina reakcije uz nastajanje polimera velikih molekularnih masa. U ovom procesu jedna komponenta monomera otopljena je u vodenoj fazi, a druga u organskom otapalu koje nije mješljivo s vodom. Reakcija

se zbiva na granici dviju kapljevitiha faza zbog difuzije reaktanata iz jedne prema drugoj fazi i dolazi do njihove polimerizacije na dodirnim površinama. Polimer precipitira i može se kontinuirano izvlačiti u obliku filameta ili filma.

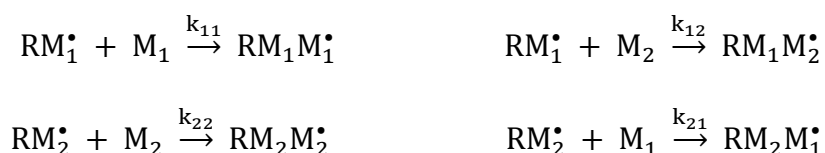
Mehanizam međupovršinske polikondenzacije razlikuje se od mehanizma uobičajenih stupnjevitih polimerizacija jer će monomeri koji difundiraju prema površini reagirati samo s funkcionalnim skupinama na krajevima lanca. [6]

Najpoznatije međupovršinske polikondenzacije su reakcije poliestifikacije i poliamidacije.

2.6. Radikalska kopolimerizacija

Reakcija kopolimerizacije je istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi. Nastale makromolekule sadrže ponavljajuće jedinice prisutnih monomera, a svojstva kopolimera ovise o njihovom udjelu i strukturnoj građi pa se značajno razlikuju od smjesa homopolimera. Isto tako, kopolimeri nastaju drugačijim mehanizmom i uz drugačiju brzinu reakcije nego homopolimeri.

Nakon inicijacije, koja uključuje ista dva koraka kao i inicijacija homopolimerizacije (Poglavlje 2.3.2.), događaju se četiri moguće reakcije propagacije:



Reaktivnost radikala ovisi o monomernoj vrsti na kraju lanca i stoga, da bi se opisala sklonost radikala RM_i^\bullet prema reakciji s istovrsnim ili raznovrsnim monomerom, uvodi se pojam omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, r :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} .$$

Ako je vrijednost r_1 veća od 1, radikal RM_1^\bullet je skloniji reakciji s monomerom M_1 , a ako je vrijednost r_1 manja od 1, tada je vjerojatnija reakcija s monomerom M_2 . Ovisno o vrijednostima omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti, definiraju se različite vrste reakcija kopolimerizacije i nastali kopolimeri (Slika 9).

1. Idealna kopolimerizacija događa se u slučaju kada vrijednosti kopolimerizacijskih reaktivnosti iznose 1 ($r_1 = 1$ i $r_2 = 1$). Tada nastaje statistički kopolimer koji sadrži nasumičan raspored monomernih jedinica:

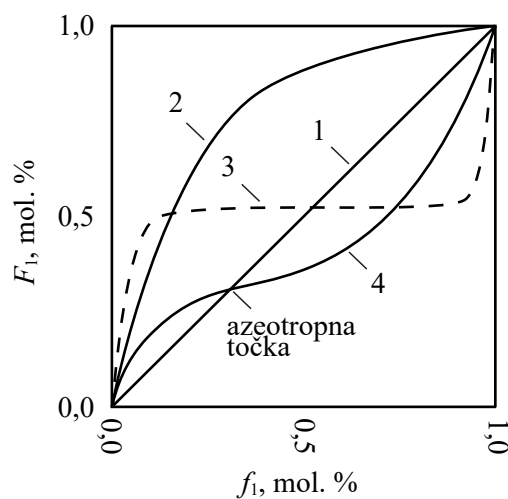


2. Simetrična kopolimerizacija: vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti su $r_1 \gg 1$ i $r_2 \ll 1$ (ili obratno). U tom slučaju kopolimer na početku sadrži uvijek više ponavljajućih jedinica jednog monomera, a kada se taj monomer reakcijom potroši, tada nastaje homopolimer drugog monomera.

3. Alternirajuća kopolimerizacija događa se kada prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo s monomerom druge vrste. Vrijednosti kopolimerizacijskih reaktivnosti su tada $r_1 = 0$ i $r_2 = 0$, a polimer koji nastaje je tzv. alternirajući polimer:



4. Azeotropna kopolimerizacija [22,23] događa se u slučaju kada su $r_1 < 1$ i $r_2 < 1$ i tada postoji sklonost stvaranju alternirajućeg kopolimera. Posebnost azeotropne kopolimerizacije jest to što pri određenom sastavu monomerne smjese nastaje kopolimer identičnog sastava. Taj sastav naziva se azeotropni sastav i opisuje se azeotropnom točkom. [6]



Slika 9 – Vrste kopolimerizacije:

1 – idealna, 2 – simetrična, 3 – alternirajuća i 4 – azeotropna kopolimerizacija [6]

Godine 1944. tri skupine autora (Mayo i Lewis, Wall i Alfrey i Goldfinger) istovremeno su definirale jednadžbu kopolimerizacije:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Iz koje se mogu definirati molni udjeli u monomernoj smjesi (f) i sastav trenutačno nastalog kopolimera (F):

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

2.6.1. Metode određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti

Postupci određivanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti temelje se na sintezama kopolimera iz različitih sastava pojne smjese i potom određivanju sastava dobivenih kopolimera. Postupci se prema vrsti eksperimentalnih podataka dijele na postupke koji ne uzimaju u obzir utjecaj konverzije (konverzija mora biti manja od 10 mol. %) i postupke koji uzimaju u obzir utjecaj konverzije. [6]

Prema vrsti regresijske analize dijele se na linearne i nelinearne regresijske postupke. Metode Fineman-Ross [24], Lewis-Mayo [25] i Kelen-Tüdös [26] najpoznatije su linearne regresijske metode za određivanje omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti, a od nelinearnih regresijskih metoda najpoznatije su Tidwel-Mortimerova [27] i Hagiopol-Frangu-Dumitru metoda. [28]

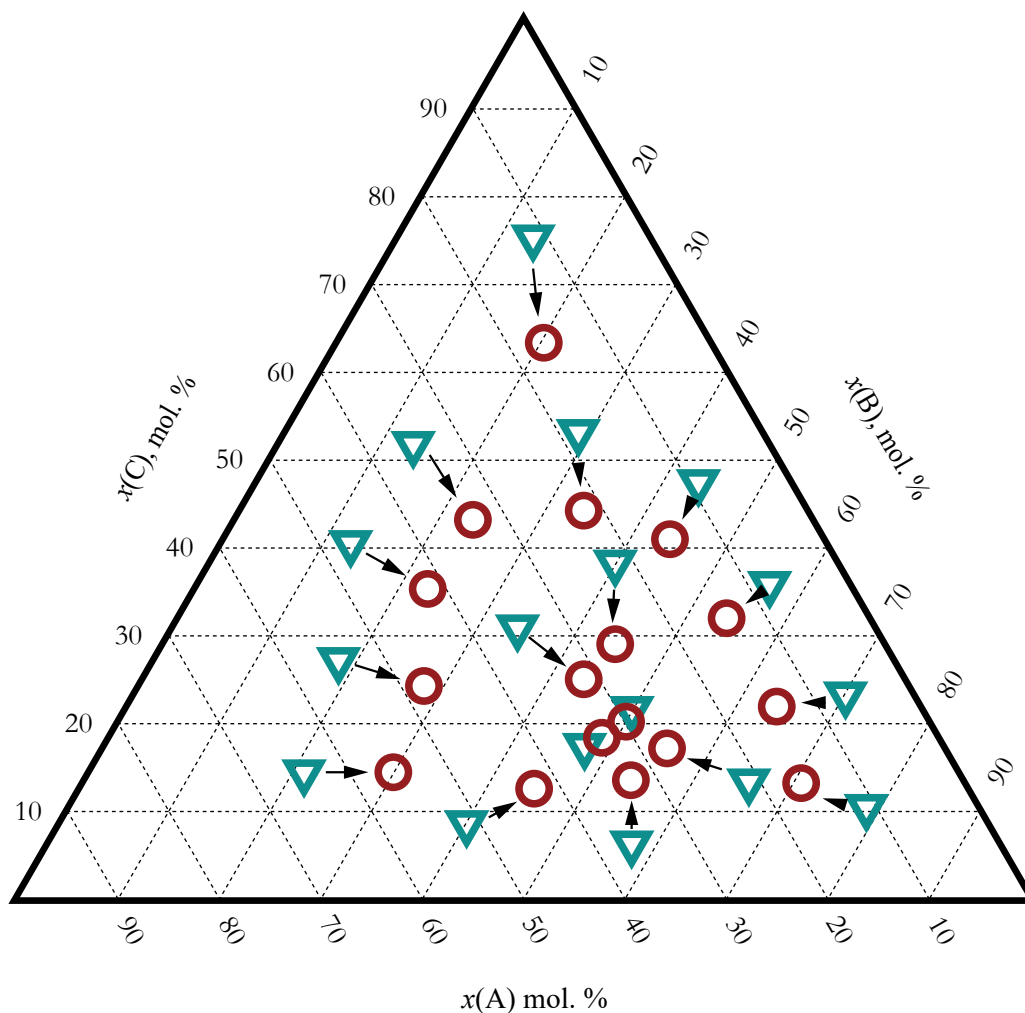
2.7. Radikalska terpolimerizacija

Polimere je moguće sintetizirati iz tri monomera pri čemu se dobivaju spojevi koji se nazivaju terpolimeri. Dodatkom i malih količina trećeg monomera binarnom sustavu, postiže se značajan utjecaj na određena svojstva polimera (topljivost, adhezivnost, mogućnost reakcije umrežavanja, poboljšanje svojstava termičke stabilnosti).

Za vrijeme polimerizacije, reaktivniji monomer brže će polimerizirati i kopolimer koji nastaje kod malih konverzija sadržavat će više reaktivnijeg monomera. Kod viših konverzija, trenutačni sastav kopolimera bogatiji je monomerom koji je na početku bio manje reaktivan, a prosječni sastav polimera će se povećanjem konverzije približavati početnom sastavu monomerne smjese. Za praktične svrhe vrlo je važno dobiti polimer ujednačenog sastava, jer se tako osiguravaju ujednačena fizikalna i mehanička svojstva. Zbog toga je mnogo pažnje posvećeno problemu azeotropije, odnosno mogućnosti dobivanja polimera čiji je sastav potpuno isti kao i sastav monomerne smjese na početku reakcije. Ispitivanjem kinetike polimerizacije

terpolimernih sustava ustanovljeno je da mali broj sustava posjeduje stvarnu azeotropnu točku i da se često pojavljuju pseudoazeotropna područja u kojima je neznatno odstupanje sastava terpolimera od sastava monomerne smjese.

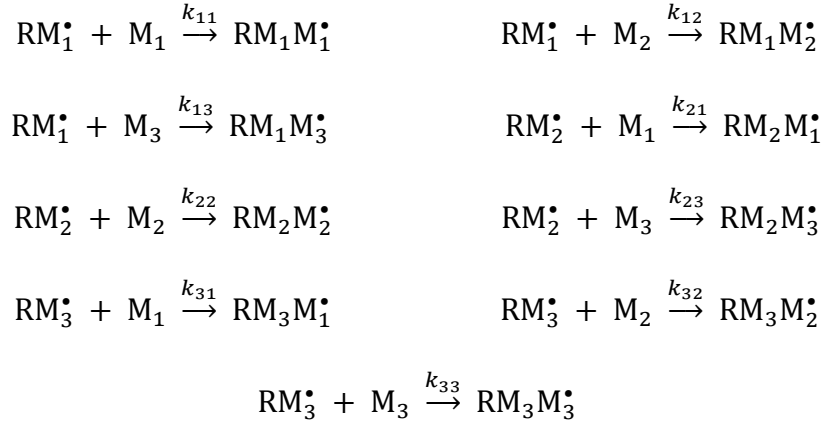
Postoji velik broj sustava u kojima postoji parcijalni azeotropni sastav, te ne dolazi do promjene sastava jednog ili odnosa koncentracije dvaju monomera tijekom reakcije terpolimerizacije, odnosno postoje azeotropne linije. [22,23] Prvo rješenje problema azeotropije za slučaj terpolimerizacije predložio je Slocombe [29] koji je razvio grafičku metodu kod koje su sastav početnog monomera i sastav terpolimera predloženi s dva kraja strelice u trokutnom dijagramu (Slika 10). Približavanjem točki azeotropije, smanjuje se dužina strelice, sve dok se u točki prave ternarne azeotropije ne pretvori u točku.



Slika 10 – Slocombeov trokutni dijagram sustava A-B-C. Trokut predstavlja pojnu smjesu, kružnica sastav polimera, a strelica povezuje početni i konačni sastav. Postoji stvarna azeotropna točka kod sastava 30 mol. % A, 50 mol. % B i 20 mol. % C.

2.7.1. Jednadžba terpolimerizacije

Osnovna jednadžba za terpolimerizaciju tj. za utjecaj između sastava terpolimera i sastava pojne smjese je ona koju su dali Alfrey i Goldfinger (AG jednadžba) [30] primjenjujući za reakcije terpolimerizacije iste principe koji vrijede za binarnu kopolimerizaciju. U terpolimernom sustavu postoji devet mogućih reakcija propagacije: [31]



Brzine kojima monomeri reagiraju mogu se prikazati jednadžbama

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{M}_1]}{dt} &= k_{11}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_1] + k_{21}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_1] + k_{31}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_1] \\
 -\frac{d[\text{M}_2]}{dt} &= k_{12}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_2] + k_{22}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_2] + k_{32}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_2] \\
 -\frac{d[\text{M}_3]}{dt} &= k_{13}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_3] + k_{23}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_3] + k_{33}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_3]
 \end{aligned}$$

Uz pretpostavku da je broj polimernih radikala PM_1^* koji reagiraju u jedinici vremena jednak broju PM_1^* koji nastaju u jedinici vremena, ravnotežno se stanje može prikazati izrazima:

$$\begin{aligned}
 k_{12}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_2] + k_{13}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_3] &= k_{21}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_1] + k_{31}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_1] \\
 k_{21}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_1] + k_{23}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_3] &= k_{12}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_2] + k_{32}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_2] \\
 k_{31}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_1] + k_{32}[\text{RM}_3^\bullet][\text{M}_2] &= k_{13}[\text{RM}_1^\bullet][\text{M}_3] + k_{23}[\text{RM}_2^\bullet][\text{M}_3]
 \end{aligned}$$

Pomoću devet konstanti brzina reakcije definira se šest omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera:

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}} \quad r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}$$

$$r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}} \quad r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$$

Ako se u jednađbe za ravnotežno stanje uvrste omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti dobiva se Alfrey-Goldfingerova jednađba terpolimerizacije. U klasičnoj Alfrey-Goldfingerovoj jednađbi izraženi su omjeri $F_1 / F_2 / F_3$ i tada postoji moguća greška zaokruživanja prilikom izračuna stvarnih vrijednosti iz omjera. Zbog toga su Kazemi i suradnici [32,33] promijenili oblik jednađbe i direktno izrazili udio pojedinog monomera u trenutno nastalom polimeru:

$$F_1 = \frac{K_1}{K_1 + K_2 + K_3}$$

$$F_2 = \frac{K_2}{K_1 + K_2 + K_3}$$

$$F_3 = \frac{K_3}{K_1 + K_2 + K_3}$$

gdje se K_1 , K_2 i K_3 računaju prema sljedećim jednađbama:

$$K_1 = f_1 \left(\frac{f_1}{r_{21} * r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21} * r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31} * r_{23}} \right) * \left(f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)$$

$$K_2 = f_2 \left(\frac{f_1}{r_{12} * r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21} * r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13} * r_{32}} \right) * \left(f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)$$

$$K_3 = f_3 \left(\frac{f_1}{r_{13} * r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23} * r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13} * r_{23}} \right) * \left(f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_3}{r_{32}} \right).$$

Ista grupa suradnika izvela je postupak za izračun omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti direktno iz podataka o terpolimerizaciji koristeći metodu koja u obzir uzima postojanje grešaka i u zavisnim i nezavisnim varijablama (*Errors-in-Variables Model* – EVM). [31,32] Klasičan pristup bio je provoditi sinteze pojedinačnih binarnih sustava i računati omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti nekom od metoda navedenih u Poglavlju 2.6.1., a potom omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti dobivene iz binarnih sustava koristiti na ternarnom sustavu. [5,34-36]

2.8. Bazna i maziva ulja

Kod začetka naftne industrije u Pennsylvaniji, frakcije nafte veće gustoće i viskoznosti smatrane su prikladnima za korištenje u automobilskim motorima i drugim uređajima. Takve frakcije nafte, bez dodataka (aditiva) nazvane su baznim uljima. Pet je temeljnih koraka proizvodnje baznih ulja iz nafte: 1) destilacija, 2) deasfaltacija, 3) hidrogeniranje čime se povećava indeks viskoznosti i smanjuje količina neželjenih sastojaka, 4) uklanjanje voska (dugolančanih parafina) čime se poboljšavaju niskotemperaturna svojstva i 5) završna obrada za poboljšanje boje, stabilnosti i kvalitete. [37]

Dodavanjem (otprilike 10 mas. %) aditiva baznim uljima, dobivaju se primjenjiva maziva. Aditivi se koriste za smanjenje trenja i trošenja, povećanje viskoznosti i indeksa viskoznosti, povećanje otpornosti na koroziju i oksidaciju, starenje ili kontaminaciju itd. Osim navedenih svojstava, za maziva ulja važna su i druga svojstva kvalitete: gustoća, kompresibilnost, površinska napetost, koeficijent trenja, toplinska stabilnost, točka paljenja i temperature zamućenja, tečenja i kristalizacije. [1,2]

2.8.1. Reologija mazivih ulja

Viskoznost i njezina promjena s temperaturom najvažnije su karakteristike za automobilska maziva ulja i spadaju domenu reologije. [38]

Motorno ulje mora imati dovoljno veliku viskoznost pri radnoj temperaturi motora, a pri sobnoj temperaturi viskoznost ne smije biti prevelika. Polimerni dodaci služe da ujednače viskoznost na sobnoj i radnoj temperaturi što je objašnjeno konceptom statističkog klupka i svojstvom hidrodinamičkog volumena. Pri niskim temperaturama, polimerni lanac nalazi se u klupku i ne utječe značajno na viskoznost (ima mali hidrodinamički volumen). Povećanjem temperature, zbog povećane energije gibanja mijenja se konformacija molekula, klupko se raspliće, raste hidrodinamički volumen i polimerni dodatak usporava smanjenje viskoznosti.

Posebno pogodni za uporabu kao reološki modifikatori u baznim uljima su poli(alkil-metakrilatni) polimeri i kopolimeri od kojih su brojni dostupni komercijalno. [39] Obično se radi o smjesama triju estera metakrilatne kiseline: kratko-, srednje- i dugolančanih. Kratkolančane skupine (C_1 do C_8) najviše doprinose ukupnoj viskoznosti; srednjelančane skupine (C_8 do C_{15}) utječu na promjene viskoznosti s temperaturom, a dugolančane skupine (C_{15} do C_{20}) snizuju tečište otopine. Dugolančane skupine utječu na prisutne parafinske

ugljikovodike i zbog toga oni stvaraju manje kristale i ne nastaju kristalne nakupine, a kao posljedica smanjuje se tečište za 20-30 °C. [2,5]

Razvoj metakrilatnih aditiva sve više se usmjerava ka polimerima koji imaju detergent-disperzivna svojstva. Navedena svojstva postižu funkcionalne skupine koje sadrže kisik ili dušik. Naime, jedan od načina smanjenja emisije NO_x plinova u dizelskim gorivima je recirkulacija dimnih plinova, ali se time povećava količina mulja u ulju. Funkcionalne skupine s detergent-disperzivnim svojstvima mogu spriječiti taloženje mulja na vitalnim dijelovima motora i tako produjiti životni vijek motora. [40]

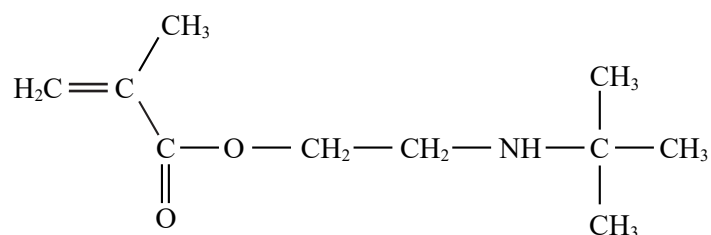
Izrađeni su brojni radovi u kojima su ispitana svojstva polimernih dodataka na reološka svojstva baznih ulja. Pri tomu je moguće provesti sintezu dodatka u otopini baznog ulja [38,41], ili sintetizirani dodatak naknadno otopiti u baznom ulju. [42,43]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

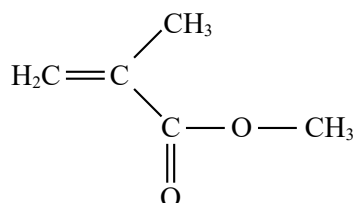
3.1.1. Monomeri

Korišten je monomer 2-(*tert*-butilamino)etil-metakrilat (TBAEMA) proizvođača Aldrich deklarirane čistoće 97 %, uz ~1000 ppm monometil eter hidrokinona (MEHQ) koji je služio kao inhibitor. Molarna masa TBAEMA (C₁₀H₁₉NO₂) iznosi 185,3 g mol⁻¹, a gustoća pri 25 °C iznosi 0,914 g mL⁻¹. Kemijska struktura monomera prikazana je na Slici 11, a inhibitora na Slici 15 a.



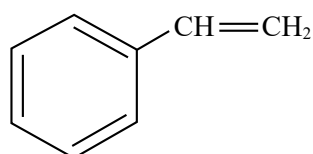
Slika 11 – Kemijska struktura monomera 2-(*tert*-butilamino)etil-metakrilata (TBAEMA).

Metil-metakrilat (MMA), također proizvođača Aldrich, imao je čistoću 99 %, a sadržavao je ≤ 30 ppm inhibitora polimerizacije MEHQ (Slika 15 a). Molarna masa MMA (C₅H₈O₂) iznosi 100,12 g mol⁻¹, a gustoća pri 25 °C iznosi 0,936 g mL⁻¹. Struktura metil-metakrilata prikazana je na Slici 12.



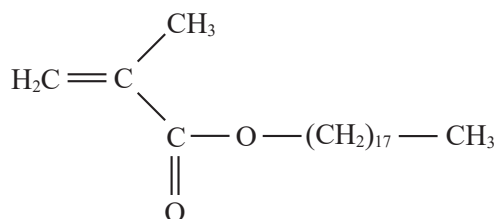
Slika 12 – Kemijska struktura monomera metil-metakrilata (MMA).

Monomer stiren (St) čistoće 99 % nabavljen je od tvrtke ACROS Organics. Molarna masa St (C₈H₈) iznosi 104,152 g mol⁻¹, a gustoća pri 25 °C iznosi 0,9060 g mL⁻¹. Monomer sadrži 10-20 ppm *p*-*tert*-butilkatekola (TBC) kao inhibitora (deklariran kao stabilizator). Struktura stirena prikazana je na Slici 13, a struktura TBC na Slici 15 b.



Slika 13 – Kemijska struktura monomera stirena.

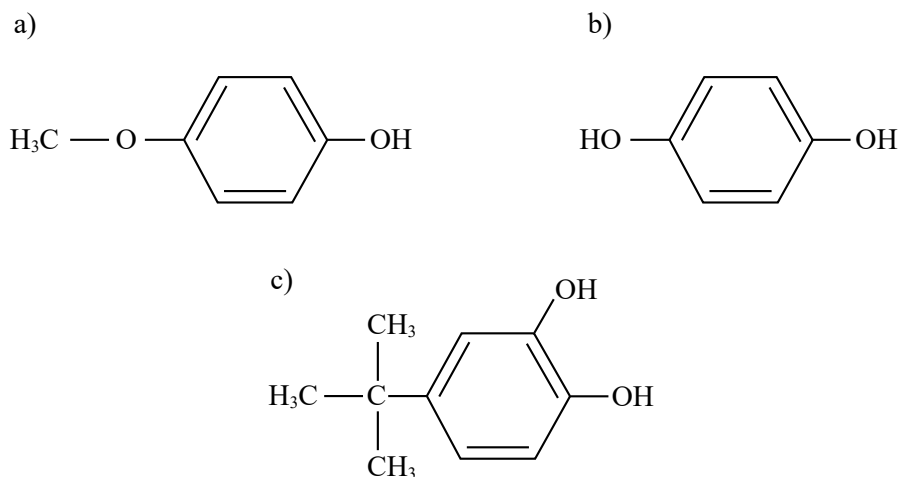
Monomer oktadecil-metakrilat (ODMA), odnosno stearyl-metakrilat čistoće $\geq 97\%$ nabavljen je od tvrtke BASF. Čuvan je u krutom stanju pri sniženoj temperaturi, a tali se pri $19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kao inhibitore polimerizacije sadrži 100 ppm MEHQ (Slika 15 a) i 10 ppm hidrokinona (HQ) (Slika 15 c). Važno je napomenuti da ODMA nije potpuno razdvojen od sličnih dugolančanih metakrilata. Udio sastojaka u korištenoj smjesi je sljedeći: $\leq 5\%$ C_{14} i kraćih, $25 - 30\%$ C_{16} (cetil-metakrilat – CMA), $65 - 70\%$ C_{18} (ODMA) i $\leq 3\%$ C_{20} i duljih; gdje C označava broj ugljikovih atoma u esterskom lancu. Molarna masa CMA ($\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$) iznosi $310,5\text{ g mol}^{-1}$, a ODMA ($\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$) $338,6\text{ g mol}^{-1}$. Gustoća opisane smjese je $0,86\text{ g mL}^{-1}$ pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 14 – Kemijska struktura monomera oktadecil-metakrilata (ODMA).

Mehanizam funkcioniranja MEHQ kao inhibitora polimerizacije je sljedeći: 1) primarni radikali nastali spontanom raspadom monomera reagiraju s kisikom otopljenim u monomeru pri čemu nastaje peroksidni radikal; 2) Peroksidni radikal reagira s reaktivnom molekulom MEHQ pri čemu se doniraju elektroni iz benzenskog prstena i nastaje cikloheksanski prsten s dvije dvostruke kovalentne veze. [44]

Inhibicijski mehanizam djelovanja inhibitora TBC i HQ sličan je mehanizmu djelovanja MEHQ koji je prisutan u TBAEMA, MMA i ODMA što znači da je za inhibiciju potreban kisik. Kisik je jako reaktivan s radikalima, ali ne može djelovati kao učinkovit inhibitor sam po sebi zato što je njegova koncentracija u monomeru iznimno mala. [45,46]

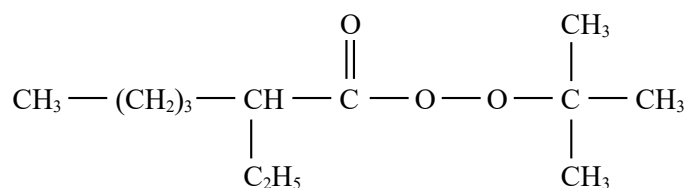


Slika 15 – Kemijske strukture inhibitora polimerizacije prisutnih u korištenim monomerima:

a) monometil eter hidrokinon (MEHQ) – prisutan u TBAEMA, MMA i ODMA; b) *p-tert*-butilkatekol (TBC) – prisutan u St; i c) hidrokinon (HQ) – prisutan u ODMA.

3.1.2. Inicijator

Inicijator reakcije bio je *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat (Trigonox 21) proizvođača AkzoNobel. Trigonox 21 je peroksidni inicijator molarne mase $216,3 \text{ g mol}^{-1}$, a koristi se za polimerizacije etilena, stirena, akrilonitrila i metakrilata. Energija aktivacije reakcije raspada na primarne radikale iznosi $1,227 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, a Arrheniusova konstanta za reakciju iznosi $4,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Raspad se može opisati kinetikom prvog reda. [47] Korišteni inicijator je 70 mas. % otopina u ulju. Struktura je prikazana na Slici 16.

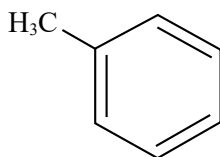


Slika 16 – Kemijska struktura inicijatora Trigonox 21.

3.1.3. Otopalo (Medij polimerizacije)

Medij za polimerizaciju u otopini bio je toluen proizvođača Honeywell, čistoće $\geq 99,7 \%$. Toluen je najjednostavniji derivat benzena (Slika 17), nepolaran je i ima gust elektronski oblak rasprostranjen po benzenskom prstenu što ga čini nukleofilnim. Metilna skupina donira svoje elektrone prstenu pa je broj elektrona lokaliziranih u prstenu veći nego kod benzena. Zbog svoje nepolarnosti, toluen je često korišteno otopalo za polimerizacije. Svojstva toluena su slična

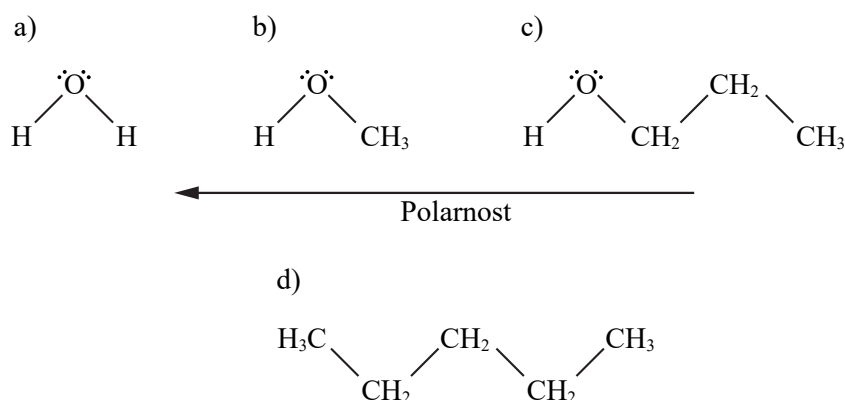
svojstvima mineralnih baznih ulja i stoga je pogodan medij za sinteze reoloških modifikatora baznih ulja. [40] Molarna masa toluena (C_7H_8) iznosi $92,14 \text{ g mol}^{-1}$, a gustoća mu je $0,867 \text{ g mL}^{-1}$ pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 17 – Kemijska struktura toluena.

3.1.4. Neotapala

Kao neotapala (medij za pretaloživanje polimera) korišteni su (polarni) voda, metanol i propanol za polimere s manjim udjelom polarnih monomera i (nepolarni) pentan i petrol eter vrelišta od 40 do $60 \text{ }^\circ\text{C}$ za polimere s većim udjelom polarnih monomera. Strukture su prikazane na Slici 18.



Slika 18 – Neotapala korištena za pretaloživanje: a) voda, b) metanol, c) propanol, d) pentan. Polarnost raste od d) prema a).

3.2. Odvajanje inhibitora polimerizacije iz monomera

Pročišćavanje MMA i St provedeno je pod utjecajem gravitacije u vertikalnoj koloni punjenoj s 45 g aluminijskoga oksida (Al_2O_3) pri čemu inhibitor ima veće vrijeme zadržavanja u koloni, a polimer manje. TBAEMA je pročišćen na isti način, ali uz znatno manju količinu aluminijskoga oksida, otprilike 5 g . Nakon pročišćavanja monomeri su čuvani u hladnjaku na $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inhibitori polimerizacije nisu odvajani iz krutog monomera ODMA (inhibitori MEHQ i HQ) i smatra se da odgađaju početak polimerizacije do trenutka dok se ne potroše u reakcijama s

radikalima, pri čemu njihova količina (i vremenska odgoda) ovise o udjelu ODMA u reakcijskoj smjesi.

3.3. Opis postupka terpolimerizacije

Sinteze terpolimera provedene su pri 70 °C u dilatometru volumena 20,31 mL do niskih konverzija (< 10 mas. %). Volumen je određen preko mase toluena koja napuni cijeli dilatometar pri 70 °C.

Reakcijske smjese pripravljene su u odmjernoj tikvici volumena 25 mL s koncentracijom inicijatora od 0,02 mol dm⁻³ i koncentracijom monomera od 2 mol dm⁻³. Koncentracija inicijatora ostvaruje se dodavanjem 0,1545 g 70 mas. %-tne otopine inicijatora u ulju, odnosno dodavanjem 2 grama 7,73 mas. %-tne otopine inicijatora u toluenu. Otopina je pripravljena otapanjem 1,5450 g inicijatora u 18,4550 g toluena sa svrhom da se smanji moguća greška vaganja inicijatora. Željena koncentracija monomera u odmjernoj tikvici volumena 25 mL dobiva se dodavanjem 0,05 mol monomera, od čega se 20,31 mL otopine (0,0407 mol monomera) punilo u dilatometar, a ostatak je služio za reakcije do visokih konverzija. Tikvice su prvo punjene monomerima i inicijatorom, a potom je toluen dodan do oznake na tikvici.

Dilatometar je punjen pod vakuumom, a punjenje je po potrebi nastavljeno stvaranjem podtlaka u dilatometru prvo grijanjem, pri čemu izlazi zrak, a zatim hlađenjem u vodi. Reakcijska smjesa grijana je preko tanke stijenke dilatometra u uljnoj kupelji s cirkulacijom ulja (Slika 19).

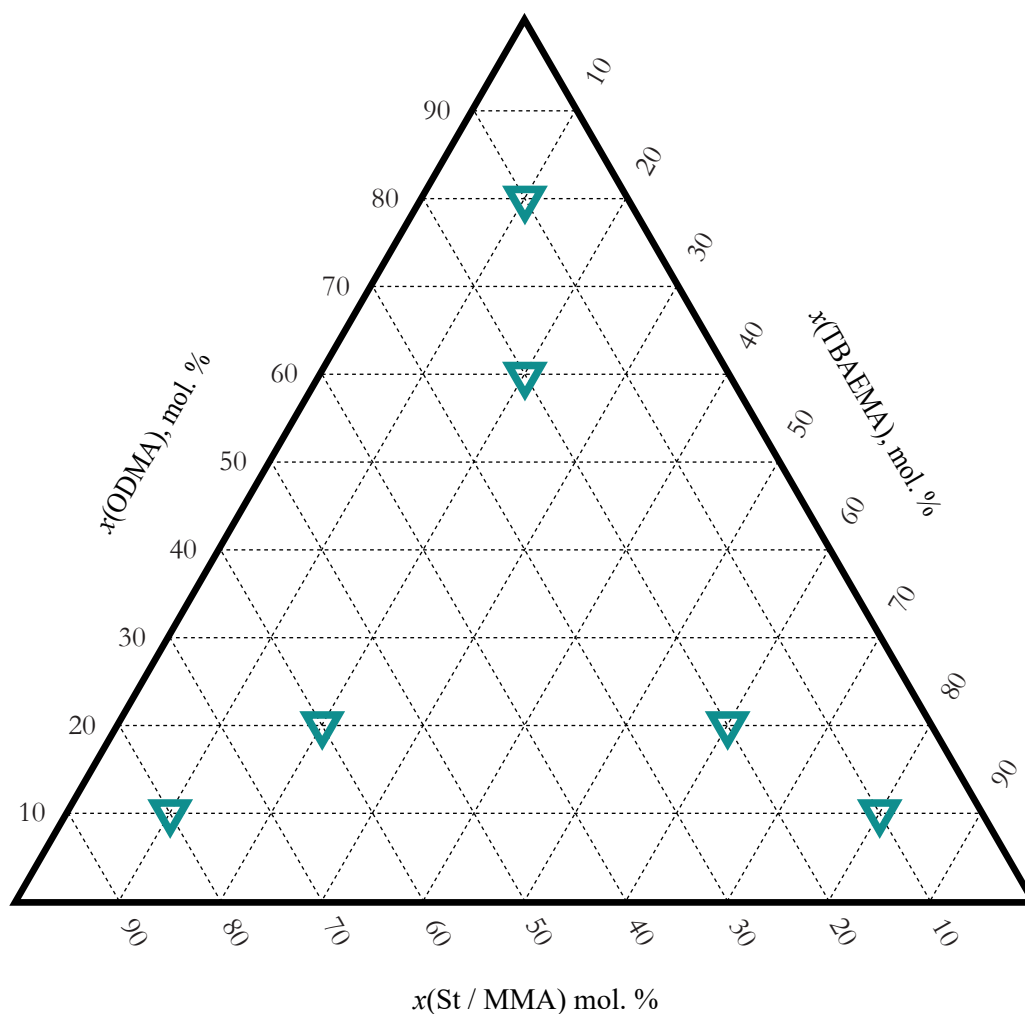


Slika 19 – Dilatometar grijan u uljnoj kupelji.

Dilatometrijska metoda određivanja početka i tijeka reakcije zasniva se na činjenici da nastali polimer ima veću gustoću od monomera i zbog toga napretkom reakcije dolazi do spuštanja razine u kapilari dilatometra. Nakon sinteze, reakcijska smjesa se izvlačila iz dilatometra vodenom sisaljkom u Erlenmeyerovu tikvicu. Sadržaj tikvice kapaljkom je postupno prebačen u čašu u koju je stavljeno minimalno 125 mL odgovarajućeg neotapala, tj. napravljeno je pretaloživanje.

3.4. Plan pokusa

Osnovni plan s tri pokusa, u kojem se udjeli monomera u pojedinoj reakcijskoj smjesi (f) mijenjaju tako da jedan monomer ima udio 80 mol. %, a druga dva po 10 mol. % [32,33] proširen je za tri pokusa u kojima jedan monomer ima udio 60 mol. %, a druga dva po 20 mol. % (Slika 20, Tablice 1 i 2). Cilj proširenja bio je izračunati omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti pojedinačno iz oba seta od tri eksperimenta, a zatim usporediti rezultate.



Slika 20 – Prošireni plan pokusa terpolimerizacije. Plavi trokuti označavaju sastave monomera koje je potrebno ispitati.

Tablica 1 – Sastavi i mase monomera za ispitivanje sustava MMA – TBAEMA – ODMA.

Br.	f_{MMA} , mol. %	f_{TBAEMA} , mol. %	f_{ODMA} , mol. %		m_{MMA} , g	m_{TBAEMA} , g	m_{ODMA} , g
1	80	10	10		4,0048	0,9265	1,6929
2	10	80	10		0,5006	7,4120	1,6929
3	10	10	80		0,5006	0,9265	13,5428
4	60	20	20		3,0036	1,8530	3,3857
5	20	60	20		1,0012	5,5590	3,3857
6	20	20	60		1,0012	1,8530	10,1571

Tablica 2 – Sastavi i mase monomera za ispitivanje sustava St – TBAEMA – ODMA.

Br.	f_{St} , mol. %	f_{TBAEMA} , mol. %	f_{ODMA} , mol. %		m_{St} , g	m_{TBAEMA} , g	m_{ODMA} , g
1St	80	10	10		4,1660	0,9265	1,6929
2St	10	80	10		0,5208	7,4120	1,6929
3St	10	10	80		0,5208	0,9265	13,5428
4St	60	20	20		3,1245	1,8530	3,3857
5St	20	60	20		1,0415	5,5590	3,3857
6St	20	20	60		1,0415	1,8530	10,1571

3.5. Metode karakterizacije

Protonska nuklearna magnetska rezonancija (^1H NMR)

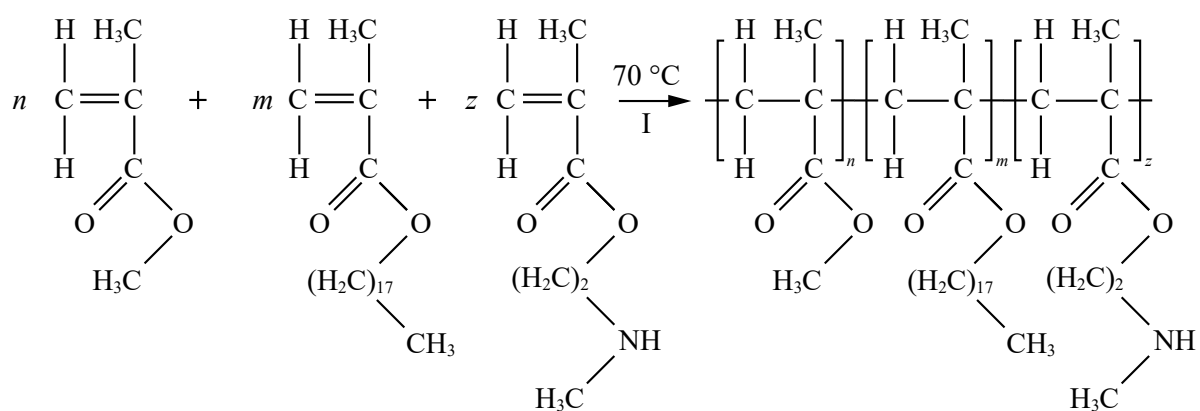
Ispitivanja ^1H NMR napravljena na uređaju Bruker Avance NMR pri 600 MHz. Dobiveni spektri korišteni su za određivanje udjela pojedinih monomera u polimeru i udjela nereagiranih monomera u polimernim uzorcima. Kao otapalo za sustav s MMA korišten je deuterirani kloroform CDCl_3 s kemijskim pomakom od 7,26 ppm, a za sustav sa St korišten je deuterirani diklormetan CD_2Cl_2 s kemijskim pomakom od 5,32 ppm.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

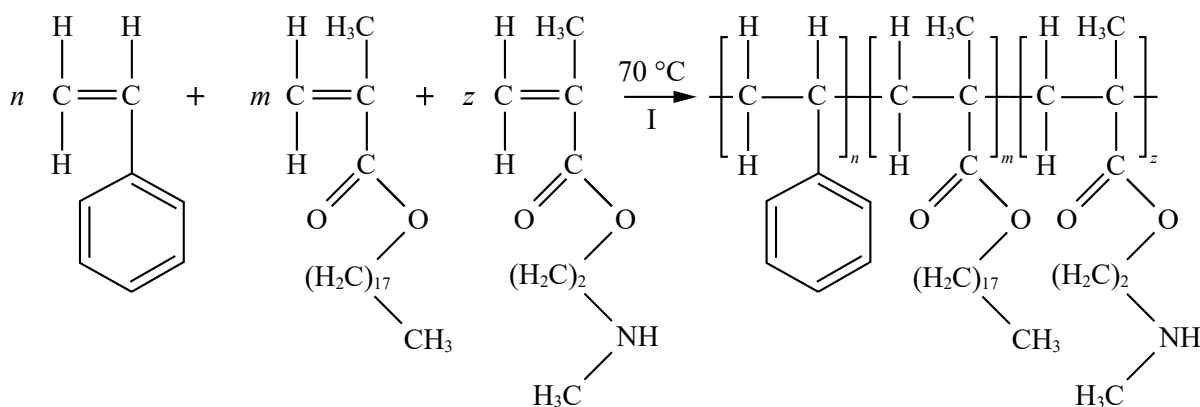
Termogravimetrijskom analizom određena je toplinska stabilnost sintetiziranih polimernih uzoraka. Grijanje uzoraka provedeno je od sobne temperature do 600 °C u struji dušika, uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} . Analiza je provedena na uređaju TGA Q 500 2910 (TA Instruments).

4. Rezultati i rasprava

U dilatometru volumena 20,31 mL provedene su sinteze terpolimera pri uvjetima opisanim u eksperimentalnom dijelu (temperatura 70 °C, koncentracija monomera 2 mol dm⁻³, koncentracija inicijatora 0,05 mol dm⁻³). Za sustav MMA-TBAEMA-ODMA reakcijom n molekula MMA, m molekula TBAEMA i z molekula ODMA, pod utjecajem povišene temperature i uz prisutnost inicijatora (I), nastaje polimer prikazan na Slici 21. Zamjenom MMA sa St dobiva se drugi ispitivani sustav – St-TBAEMA-ODMA čija je reakcija prikazana na Slici 22.



Slika 21 – Prikaz provedene reakcije terpolimerizacije MMA-TBAEMA-ODMA.



Slika 22 – Prikaz provedene reakcije terpolimerizacije St-TBAEMA-ODMA.

4.1. Odvaga uzoraka

U Tablici 3 i Tablici 4 dane su vrijednosti dodanih masa svakog pojedinog reaktanta, otapala i pripremljene otopine inicijatora za sustave s MMA i sa St.

Tablica 3 – Mase monomera, otapala i inicijatora dodane u tikvicu od 25 mL za svaku pojedinu reakciju u sustavu MMA-TBAEMA-ODMA.

Br.	Udjeli monomera			Dodane mase monomera			Toluen	Inicijator
	f_{MMA} , mol. %	f_{TBAEMA} , mol. %	f_{ODMA} , mol. %	m_{MMA} , g	m_{TBAEMA} , g	m_{ODMA} , g	m , g	m , g
1	80	10	10	4,0023	0,9372	1,6934	*	2,002
2	10	80	10	0,5012	7,4112	1,6924	10,3226	2,0005
3	10	10	80	0,4992	0,9264	13,5416	4,5546	2,0010
4	60	20	20	3,0025	1,8500	3,3854	11,5377	2,0001
5	20	60	20	1,0030	5,5557	3,3841	9,9427	2,0189
6	20	20	60	1,0002	1,8545	10,1552	*	1,9978

* Masa nije zabilježena

Tablica 4 – Mase monomera, otapala i inicijatora dodane u tikvicu od 25 mL za svaku pojedinu reakciju u sustavu St-TBAEMA-ODMA.

Br.	Udjeli monomera			Mase monomera			Toluen	Inicijator
	f_{St} , mol. %	f_{TBAEMA} , mol. %	f_{ODMA} , mol. %	m_{St} , g	m_{TBAEMA} , g	m_{ODMA} , g	m , g	m , g
1St	80	10	10	4,1666	0,9268	1,6945	12,9925	1,9996
2St	10	80	10	0,5211	7,4106	1,6943	*	1,9993
3St	10	10	80	0,5200	0,9247	13,5403	4,6253	1,9998
4St	60	20	20	3,1264	1,8543	3,3864	11,3888	1,9995
5St	20	60	20	1,0450	5,5588	3,3862	9,7291	1,9988
6St	20	20	60	1,0420	1,8530	10,1573	6,5164	2,0056

* Masa nije zabilježena

Između sustava sa stirenom i metil-metakrilatom postoje određene sličnosti koje su vidljive u Tablicama 3 i 4 (i Tablica 1 i 2 iz eksperimentalnog dijela). Sličnosti mase monomera u pokusima s istim sastavima proizlaze iz činjenice da stiren i metil-metakrilat imaju sličnu molekulsku masu, a sličnosti mase toluena (koji je u tikvicu dodavan posljednji, kao što je

opisano u eksperimentalnom dijelu) iz činjenice da su potrebni volumeni (i gustoće) stirena i metil-metakrilata slični.

Maksimalno odstupanje dodane mase monomera od potrebne mase je + 10,7 mg, uz prosječno apsolutno odstupanje od 1,5 mg. Maksimalno odstupanje mase inicijatora od potrebne mase bilo je + 18,9 mg, a prosječno apsolutno odstupanje bilo je 2,8 mg. Iz rezultata odstupanja mase moguće je zaključiti da vaganje nije unosilo značajnu grešku u sustav.

4.2. Pretaloživanje

Jedna je čaša vagana prije svakog pojedinog pokusa i pripremljena za pretaloživanje, odnosno napunjena s minimalno 125 mL neotapala za polimer. Nakon reakcije, reakcijska smjesa izvlačena je iz dilatometra vodenom sisaljkom u Erlenmeyerovu tikvicu. Smjesa je kapaljkom prebačena u neotapalo za polimer koje mora omogućiti odvajanje polimera iz reakcijske smjese na dno čaše, a mora zadržati monomere i inicijator u otopini. Pretpostavlja se da trenutak pretaloživanja označava kraj reakcije zato što se monomeri i inicijator mogu dekantirati i tako odvojiti od polimera koji zaostaje na dnu čaše.

U istraživanju se rijetko događalo odvajanje polimera na dno čaše, a to je onemogućeno djelomično zbog utjecaja toluena koji je otapalo za polimer, a djelomično zbog vrste polimera i sastava preostalih monomera. U Tablici 5 dani su podaci o uspješnosti prvog pretaloživanja.

Tablica 5 – Prvo pretaloživanje polimerne smjese, koja sadrži toluen, u neotapalu

Br.	Neotapalo	m_{toluen} , g	Ishod	Br.	Neotapalo	m_{toluen} , g	Ishod
1	pentan	*	zamućenje	1St	etanol	12,9925	zamućenje
2	pentan	10,3226	zamućenje	2St	pentan	*	otapanje
3(1)	metanol	4,5500	odvajanje	3St	propanol	4,6253	zamućenje
3(2)	propanol	4,5546	zamućenje	4St	metanol	11,3888	zamućenje
4	pentan	11,5377	otapanje	5St(1)	pentan	9,7291	otapanje
5	pentan	9,9427	otapanje	5St(2)	metanol	9,9686	otapanje
6	propanol	*	zamućenje	6St(1)	propanol	6,5164	zamućenje
					metanol	6,5229	zamućenje

* Masa nije zabilježena

Mogući ishodi pretaloživanja su sljedeći:

- 1) Ne dolazi do taloženja polimera, nego on ostaje otopljen. Iz otopine je tada potrebno otpariti toluen i „neotapalo“ pri povišenoj temperaturi i potom napraviti novo pretaloživanje u pogodnijem neotapalu ili ponekad u istom neotapalu.
- 2) Zamućenje smjese, odnosno nastajanje koloidnog sustava iz kojeg čestice polimera ne talože pod utjecajem gravitacije niti centrifuge. Uzorak je moguće podvrgnuti sniženoj temperaturi što bi moglo smanjiti topljivost uzorka nakon čega polimer taloži na dno (napravljeno s 1St i 2St). U tom slučaju otopina iznad polimera dekantira se u drugu čašu koja se ponovno hladi jer postoji još polimera u otopini. Poseban slučaj dogodio se s uzorkom 3St gdje je povišenje temperature dovelo do razdvajanja.
- 3) Potpuno odvajanje, što se dogodilo samo jednom (pokus 3 s metanolom). Otopina se dekantira, a u navedenom slučaju bili su potrebni dodatni koraci pročišćavanja.

U nekim se slučajevima događalo razdvajanje sustava na dvije faze (poput u pokusu 6 s propanolom). Tada bi jedna faza bila bistra (toluenska), a druga bi faza bila mutna zbog čestica polimera veličine koloida. Ovakva pojava može biti negativna jer je moguće da se reakcija nastavlja u toluenskoj fazi. U takvim bi slučajevima bilo napravljeno namjerno miješanje dviju faza nakon čega se smjesa više nije razdvajala.

Propanol se pokazao dobrim izborom u uzorcima gdje ODMA prevladava jer može otapati monomer ODMA, a dobro je neotapalo za polimere s prevladavajućim ODMA.

Metanol je korišten za uzorke s prevladavajućim St ili MMA, ali kod korištenja metanola monomer ODMA taloži s polimerom. U takvim slučajevima bilo je potrebno dodatno pročišćavanje s propanolom. U navedenim uzorcima isprobani su i pentan (koji nije bio uspješan) i etanol (s kojim se dogodilo zamućenje). Zamjena za pentan bio je petrol eter vrelišta od 40 do 65 °C s kojim je uspješno pročišćen uzorak 5St.

Voda je zbog velike polarnosti bila iznimno dobro neotapalo za neke uzorke s prevladavajućim TBAEMA, ali je polimer zaostajao na površini zbog toga što ima manju gustoću od vode i ODMA je ostajao pomiješan s polimerom (ne otapa se u vodi).

Kada je određena kemikalija bila pravo neotapalo, uzorci su poprimili bijelu boju zbog promjene načina na koji lome svjetlost. Takvi su uzorci u pravilu bili ljepljivi. Uzorci poput br. 3 bili su podvrgnuti višestrukim pretaloživanjima s propanolom (odvajanje ODMA) i

metanolom (ispiranje propanola i sniženje temperature potrebne za sušenje). Polimer u propanolu nije bio ljepljiv i bio je djelomično proziran, a u metanolu je bio ljepljiv i bijel.

U slučajevima kada je polimer potpuno otopljen u „neotapalu“ i u slučajevima gdje se dogodilo zamućenje bilo je potrebno sušiti uzorke na povišenim temperaturama. Kod povišenih temperatura moguć je nastavak reakcije polimerizacije i ugrađivanje reaktivnijih monomera u polimer (posebno izraženo sa stirenom [48,49]).

4.3. Određivanje masene konverzije i određivanje kraja reakcije

Masena konverzija monomera u polimer definirana je kao:

$$X = \frac{m(\text{polimer})}{m(\text{svi monomeri})}$$

Masa svih monomera odnosi se na masu monomera koji su bili u dilatometru i sudjelovali u reakciji, a ne na pripravljenu masu. Pripravljeno je uvijek 25 mL otopine, a za reakciju je korišteno 20,31 mL. Zbog različitih molarnih masa, a iste koncentracije i množine, masa svih monomera uvijek je bila različita. Podaci o masi dobivenog polimera, masi monomera u dilatometru i konverziji dani su u Tablici 6. Podaci su dani za najbolje dobivene rezultate, ali određene sinteze ponavljane su više puta (kao što je vidljivo u Tablici 5 gdje su za neke sinteze izdvojena po dva reprezentativna uzorka).

Tablica 6 – Podaci o ukupnoj masi monomera u dilatometru m_M , dobivenoj masi polimera m_P i izračunatoj konverziji (X).

Br.	m_M , g	m_P , g	X , mas. %	Br.	m_M , g	m_P , g	X , mas. %
1	5,0147	0,3538	7,1	1St	5,5257	0,1239	2,2
2	7,8207	1,3940	17,8	2St	7,8379	0,3360	4,3
3	12,1914	0,4765	3,9	3St	11,3424	0,6438	5,7
4	6,7115	0,4656	6,9	4St	6,8091	2,4379	35,8
5	8,0967	0,1362	1,7	5St	8,1288	1,2835	15,8
6	10,5949	1,0236	9,7	6St	10,6267	0,4142	3,9

Istraživanje je bilo usmjereno na karakterizaciju polimera dobivenih pri niskim konverzijama (< 10 mas. %) jer se smatra da je 10 mas. % dovoljno niska konverzija da se nastali polimer može smatrati inicijalno nastalim polimerom i da se iz rezultata o sastavu mogu dobiti omjeri

kopolimerizacijskih reaktivnosti. Stoga podaci za pokus 2 iz prvog sustava i pokuse 4St i 5St iz drugog nisu upotrebljivi. Jako je važno točno odrediti trenutak završetka reakcije da se ne dogodi prekoračenje dopuštene konverzije.

Završetak reakcije određuje se mjerenjem promjene visine stupca (Δh , cm) u kapilari dilatometra (promjera d) i dovođenjem te promjene u empirijsku korelaciju s masom nastalog polimera. Promjena visine može se dovesti i u egzaktnu korelaciju izražavanjem promjene volumena u kapilari dilatometra:

$$\Delta V = \frac{\Delta h * d^2 * \pi}{4}$$

I izjednačavanjem s jednadžbom koja pokazuje da je promjena volumena razlika volumena nastalog polimera $m_P * \rho_P$ i nestalog monomera $m_M * \rho_M$. Ta je promjena negativna:

$$\Delta V = m_P * \rho_P - m_M * \rho_M$$

ρ_M predstavlja prosječnu gustoću monomera koja se može izračunati preko masa dodanih u dilatometar i gustoća monomera i uz pretpostavku da ne postoje interakcije, tj. nema volumena miješanja V^M . U stvarnosti uvijek postoji pozitivan ili negativan volumen miješanja. [50] Prema zakonu o očuvanju mase [51], masa monomera koja nestaje jednaka je masi polimera koji nastaje pa se jednadžba može izraziti kao:

$$\Delta V = m_P * (\rho_P - \rho_M)$$

i potom izjednačiti s gore navedenom jednadžbom:

$$m_P * (\rho_P - \rho_M) = \frac{\Delta h * d^2 * \pi}{4}$$

Mjerenje gustoće suhog polimera ne bi pomoglo s jednadžbom jer je otopljen u toluenu, ali je moguće izvesti aproksimaciju da polimer ne povećava volumen otopine (aproksimacija je točnija što je konverzija manja) i potom se jednadžba može svesti na:

$$\frac{m_P}{\Delta h} \approx \frac{d^2 * \pi}{4 * \rho_M}$$

s mjernom jedinicom g cm^{-1} što označava masu nastalog polimera koja nastaje s promjenom volumena.

Ovakav sustav određivanja trenutka kraja reakcije nosi sa sobom sustavnu pogrešku koja nije jednaka u svakom uzorku, a to je utjecaj vremena hlađenja, pražnjenja dilatometra i

pretaloživanja koje se smatra krajem reakcije. Naime, brzine polimerizacije u različitim sustavima su različite, npr. za sustav MMA-TBAEMA-ODMA, pokus s 80 mol. % TBAEMA, nakon 155 s postigne se promjena visine od 2,5 cm, a za analogan pokus (80 mol. % TBAEMA) u sustavu sa St potrebno je 287 s za promjenu visine od 2,5 cm. Ta razlika brzine reakcije nastavlja se i za vrijeme hlađenja, pražnjenja dilatometra i pretaloživanja. Bez obzira na to, ovaj sustav predviđanja kraja reakcije je korišten u radu i nastojano je što bolje odrediti masu polimera koja nastaje po centimetru spuštene razine u kapilari.

Korišten je uvijek isti dilatometar zato da se radi uvijek s istim promjerom kapilare. Ako je promjer uvijek isti, promjena visine je jedina indikacija promjene volumena i ona se može dovesti u empirijsku korelaciju s masom nastalog polimera. Podaci o masi polimera po centimetru dani su u Tablici 7. Problem kod ovog mjerenja je i mala promjena visine (u većini slučajeva do 2,5 cm). Prosjek bi se bolje odredio kada bi promjena visine bila veća (npr. korištenjem uže kapilare ili uz veću početnu koncentraciju monomera čime bi bila potrebna veća promjena visine da bi se dobila ista konverzija, no navedena rješenja mogu dovesti do drugih problema).

Tablica 7 – Podaci o masi nastalog polimera m_P , promjeni razine Δh i masi po centimetru.

Br.	m_P , g	Δh , cm	$m_P \Delta h^{-1}$, mas. % cm ⁻¹	Br.	m_P , g	Δh , cm	$m_P \Delta h^{-1}$, mas. % cm ⁻¹
1	0,3538	10	0,0354	1St	0,1239	2,5	0,0496
2	1,3940	2,5	0,5576	2St	0,3360	2,5	0,1344
3	0,4765	2,5	0,1906	3St	0,6438	4,0	0,1609
4	0,4656	5,0	0,0931	4St	2,4379	0,7	3,4827
5	0,1362	2,0	0,0681	5St	1,2835	0,4	3,2087
6	1,0236	2,5	0,4094	6St	0,4142	1,5	0,2761

Problemu određivanja kraja reakcije može se pristupiti i na drugi način. Umjesto promjene razine moguće je proučavati vrijeme reakcije pri čemu se u dilatometru određuje samo početak reakcije (početak spuštanja razine stupca u kapilari), a potom se brzina može odrediti kao g min⁻¹. Ovo bi mogao biti bolji pristup jer uključuje razdoblje (nakon pražnjenja, do pretaloživanja) u kojem je poznato da se reakcija nastavlja. Rezultati dobiveni ovim načinom praćenja konverzije dani su u Tablici 8 i izgledaju ujednačenije od rezultata dobivenih u Tablici 7. To znači da bi mogli biti indikativniji za predviđanje kraja reakcije.

Tablica 8 – Podaci o masi nastalog polimera m_P , vremenu do kraja pretaloživanja i prosječnoj polimera koja nastaje po minuti reakcije

Br.	m_P , g	t_{ukupno} , min	$m_P t^{-1}$, g min ⁻¹	Br.	m_P , g	t_{ukupno} , min	$m_P t^{-1}$, g min ⁻¹
1	0,3538	9,3	0,0379	1St	0,1239	16,7	0,0001
2	1,3940	7,6	0,1838	2St	0,3360	11,8	0,0005
3	0,4765	14,6	0,0327	3St	0,6438	12,4	0,0009
4	0,4656	11,3	0,0411	4St	2,4379	20,1	0,0020
5	0,1362	7,2	0,0189	5St	1,2835	5,1	0,0042
6	1,0236	6,4	0,1608	6St	0,4142	9,6	0,0007

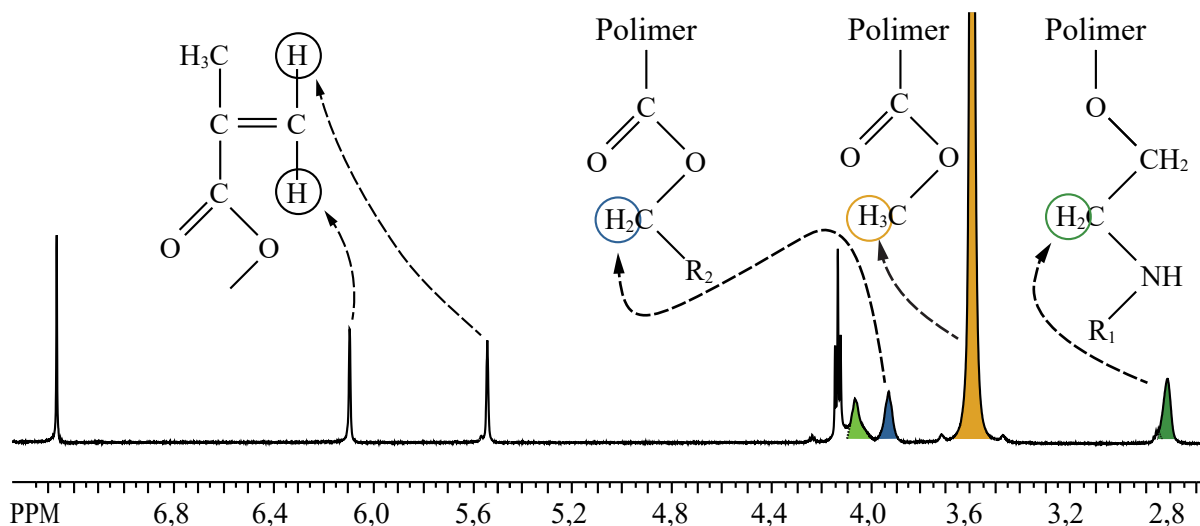
4.4. Određivanje sastava polimera i udjela monomera

Molni udjeli monomera u polimeru određeni su metodom ¹H NMR. Na analizu su poslani polimerni uzorci mase od 10 mg do 50 mg. Specifični spektri iz oba terpolimerna sustava prikazani su na Slikama 23 i 24. Sastav polimera određen je stavljanjem u omjer signala karakterističnih za svaki pojedini monomer. MMA je proučavan preko signala s kemijskim pomakom 3,6 ppm, TBAEMA preko signala na 2,8 ppm koji ima kopiju na 4,05 ppm, ODMA preko signala koji se nalazi na 3,95 ppm, a St preko signala od 6,9 ppm do 7,2 ppm. Signal stirena je tako širok zato što je to spoj pet različitih signala koje stvaraju protoni vodika iz benzenskog prstena.

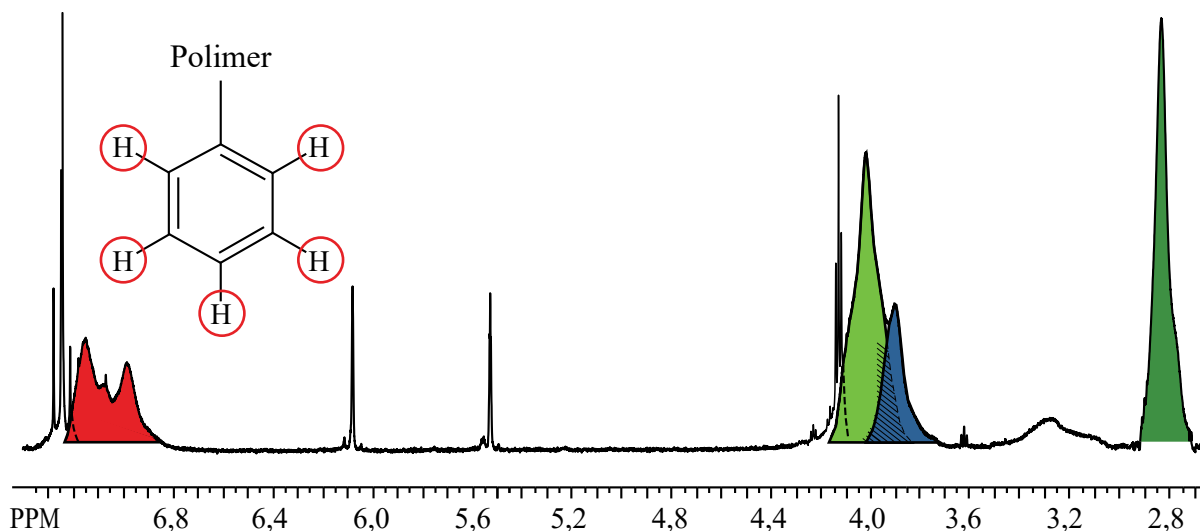
Nakon integriranja navedenih signala, udio MMA računao se preko formule:

$$F_{\text{MMA}} = \frac{\frac{S(3,6)}{3}}{\frac{S(3,6)}{3} + \frac{S(2,8)}{2} + \frac{S(3,95)}{2}}$$

gdje F_{MMA} označava molni udio MMA u polimeru, S je integral, a broj u zagradi označava položaj signala izražen u ppm. S obzirom na to da različit broj protona stvara pojedini signal, signali se prvo svedu na jedinične vrijednosti (tako je signal stirena bio dijeljen s 5), a potom se računa omjer jediničnog signala jednog monomera sa zbrojem jediničnih signala. Analogne formule izvode se za računanje molnih udjela svih ostalih komponenti.



Slika 23 – Dio ^1H NMR spektra pokusa 1 (80 mol. % MMA, 10 mol. % TBAEMA i 10 mol. % ODMA). Označeni su karakteristični signali koje stvaraju protoni iz monomera s kemijskim pomacima od 5,55 ppm i 6,1 ppm, zelenom bojom je označen signal koji stvaraju protoni iz TBAEMA, žutom signal koji stvaraju protoni iz MMA, a plavom signal koji stvaraju protoni iz ODMA.



Slika 24 – Dio ^1H NMR spektra pokusa 2St (10 mol. % St, 80 mol. % TBAEMA i 10 mol. % ODMA). Karakterističan signal stirena označen je crvenom bojom.

U svim NMR spektrima pojavljuje se kopija signala TBAEMA na 4,05 ppm i u nekim se slučajevima (poput onog sa Slike 24) događalo preklapanje sa signalom karakterističnim za ODMA. Tada je bilo potrebno integrirati cijeli signal od 3,7 ppm do 4,1 ppm (ODMA + TBAEMA) i od toga oduzeti signal na 2,8 ppm (TBAEMA) da bi se dobio točan signal za ODMA. Signal koji stvaraju protoni stirena djelomično se preklapa sa signalom

otapala CDCl_3 . Nakon te spoznaje korišten je CD_2Cl_2 s kemijskim pomakom od 5,32 ppm. Signali u sustavima s velikim udjelom stirena bili su pomaknuti više desno od očekivanog.

Tablica 9 – Sastavi polimera (F) određeni iz ^1H NMR spektara.

Br.	F_{MMA} , mol. %	F_{TBAEMA} , mol. %	F_{ODMA} , mol. %	Br.	F_{St} , mol. %	F_{TBAEMA} , mol. %	F_{ODMA} , mol. %
1	80,6	10,4	9,0	1St	81,9	7,4	10,7
2	9,4	81,8	8,8	2St	16,3	70,2	13,5
3	9,6	9,2	81,2	3St	17,7	8,7	73,6
4	*	*	*	4St	54,3	20,7	25,0
5	8,8	65,1	26,1	5St	31,1	60,4	8,5
6	14,9	13,4	71,7	6St	21,9	10,2	67,9

* Ne postoji uspješno mjerenje za pokus 4.

Iz podataka o molnim udjelima monomera (Tablice 1 i 2) i podataka o sastavu terpolimera (Tablica 9) moguće je dobiti omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti koristeći metodu koja u obzir uzima postojanje grešaka i u zavisnim i nezavisnim varijablama (EVM). Općenito, metoda se koristi za regresiju odziva koji ovise o više varijabli. Matematička podloga modela za predviđanje parametara objašnjena je u radovima koje je objavio Reilly 1981. i 1993. godine [52, 53], a MATLAB kod za primjenu metode objavio je Tang [54].

Metoda EVM prvi put je uspješno primijenjena na problem terpolimerizacije u radu koji je objavio Duever 1983. [55], a potom je primjena nastavljena s istraživanjima koje su objavili Kazemi [32,33], Scott [56,57] i Azzahari. [58]

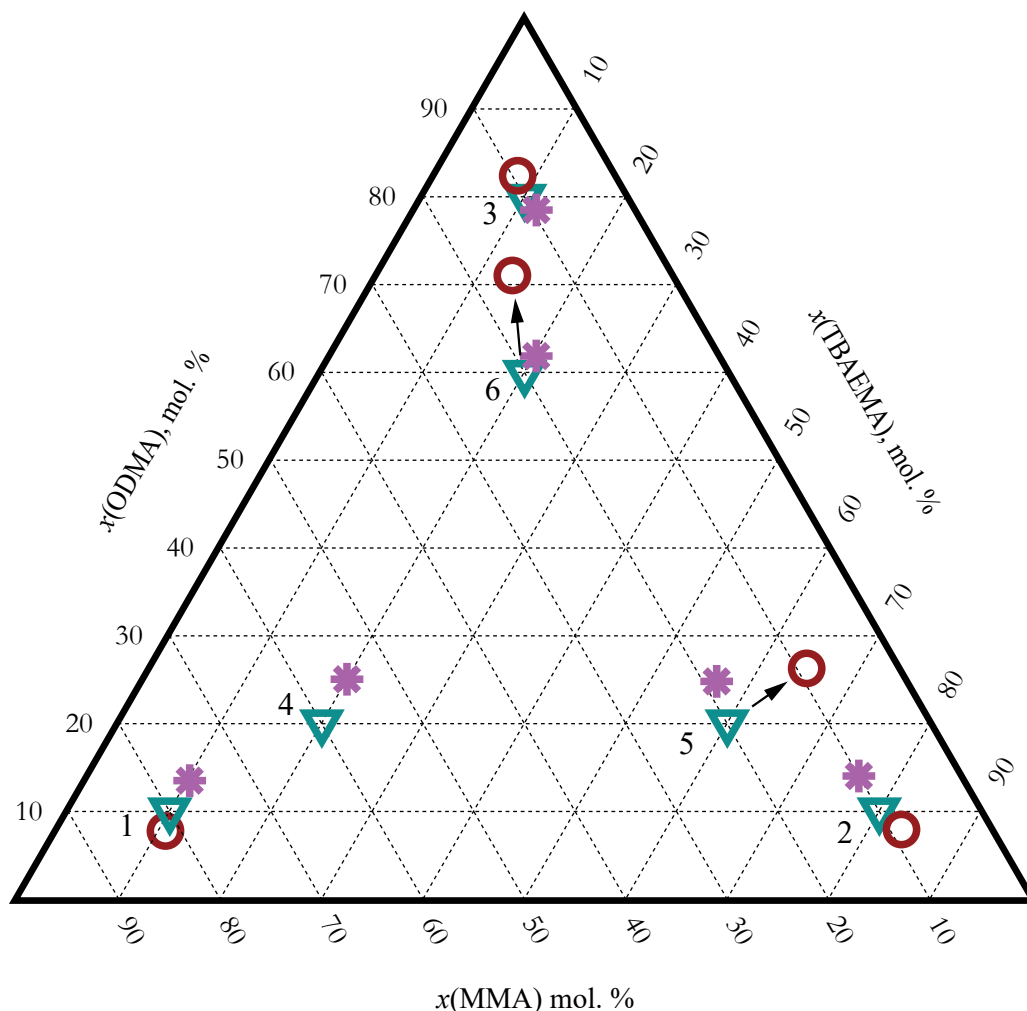
U ovom radu nije izrađen model koji bi predviđao omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti pomoću podataka iz terpolimernog sustava. Umjesto toga, korišteni su rezultati za omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti koje su odredili Jukić i sur. [59] i Veseli [60] pomoću podataka za binarne sustave. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti dani su u Tablici 10.

Tablica 10 – Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti iz objavljenih istraživanja [59,60]

Sustav:	r_1	r_2	Sustav:	r_1	r_2
MMA – TBAEMA [60]	0,93	1,01	St – TBAEMA [60]	1,33	0,56
MMA – ODMA [59]	0,83	0,95	St – ODMA [59]	0,58	0,45
TBAEMA – ODMA [60]	0,67	0,84			

*Podaci citirani kao [60] su preliminarni, a objavljene vrijednosti su različite.

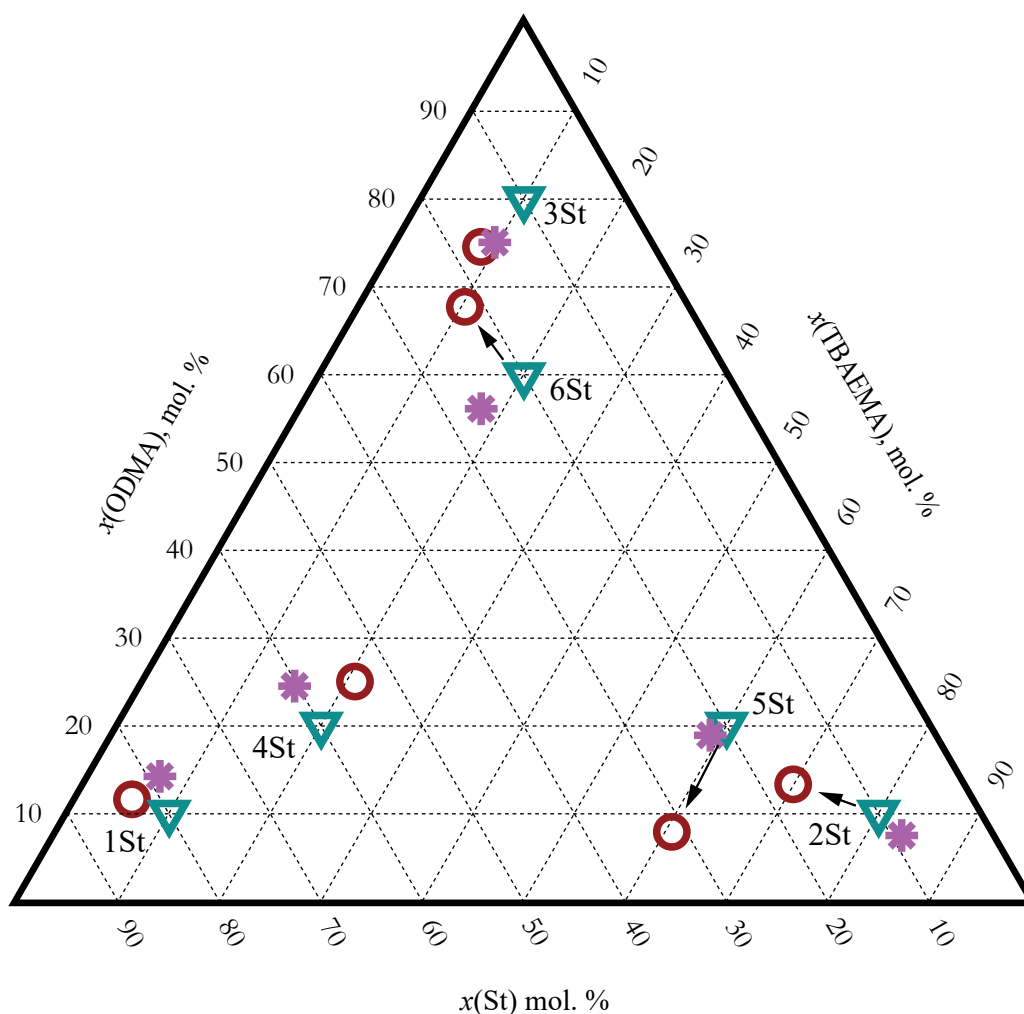
Koristeći polazne podatke o pripravljenim udjelima monomera f iz Tablica 1 i 2 i određene udjele u polimeru F (iz Tablice 9), izrađeni su Slocombeovi trokutni dijagrami. [29] Dijagram za sustav MMA-TBAEMA-ODMA prikazan je na Slici 25, a za sustav St-TBAEMA-ODMA na Slici 26.



Slika 25 – Trokutni dijagram sastava monomera i polimera za sustav MMA-TBAEMA-ODMA. Plavi trokut predstavlja sastav monomera, crvena kružnica eksperimentalno određen sastav polimera, a ljubičasta zvjezdica sastav izračunat pomoću AG jednadžbe uz podatke za omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti iz Tablice 10.

Iz trokutnog dijagrama sustava MMA-TBAEMA-ODMA (Slika 25) vidljivo je da se u izračunatim sastavima (zvjezdica) za pokuse 1, 2, 4, 5 i 6 povećava udio ODMA dok izračunati sastav pokusa 3 pokazuje smanjenje udjela ODMA. To bi moglo značiti da na mjestu između točaka 3 i 6 postoji azeotropno područje. Točke dobivene eksperimentalno (kružnica) razasute su pa je tako u pokusima 1, 2 i 3 određeno da polimer ima veći udio prevladavajućeg monomera nego pojna smjesa, a izračunate točke pokazuju manji udio prevladavajućeg monomera. U

pokusu 5 udio MMA smanjio se za otprilike 10 mol. % u odnosu na početnu smjesu, a u pokusu 6 udio ODMA povećao se za otprilike 10 mol. % pa bi se ti pokusi trebali ponoviti jer je očekivana manja promjena. Potrebno je ponoviti i pokus 4 koji nema rezultat i pokus 2 zbog previsoke konverzije.



Slika 26 – Trokutni dijagram sastava monomera i polimera za sustav St-TBAEMA-ODMA.

Plavi trokut predstavlja sastav monomera, crvena kružnica eksperimentalno određen sastav polimera, a ljubičasta zvjezdica sastav izračunat pomoću AG jednadžbe uz podatke za omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti iz Tablice 10.

U sustavu sa stirenom (Slika 26), uspješno su dobiveni sastavi za sve pokuse. Eksperimentalno određeni rezultati (kružnica) za pokuse 5St i 6St i u ovom sustavu imaju značajna odstupanja od početnog sastava. Kod 5St udio ODMA u polimeru je za više od 10 mol. % manji od udjela u pojnoj smjesi, a u pokusu 6St se povećao za gotovo 10 mol. %. Značajna razlika F i f nastala je i u pokusu 2St gdje je za 10 mol. % manji udio TBAEMA u polimeru nego u pojnoj smjesi. Ostali rezultati dobiveni NMR analizom i izračunati rezultati su bliski, osim kod pokusa 2St

gdje se izračunati rezultat (zvjezdica) i rezultat određen NMR analizom (kružnica) nalaze sa suprotnih strana početnog sastava jer se kod izračunatog povećava udio TBAEMA, a u eksperimentu je smanjen. Potrebno je ponoviti navedene problematične pokuse 2St, 5St i 6St, ali isto tako, zbog visoke konverzije i pokus 4St.

Iz ^1H NMR spektara moguće je odrediti i molne udjele zaostalih monomera u sustavu x_{ZM} , stavljanjem u omjer signala koji stvaraju monomeri (prikazan na spektru – Slika 25) i sume signala monomera i polimera:

$$x_{\text{ZM}} = \frac{S(5,55 \text{ ili } 6,1)}{S(5,55 \text{ ili } 6,1) + \frac{S(3,6)}{3} + \frac{S(2,8)}{2} + \frac{S(3,95)}{2}}$$

Udjeli zaostalih monomera dani su u Tablici 11. Najveći udjeli monomera zaostali su u uzorcima s prevladavajućim ODMA (Pokus 3, 3St i 6St) što je očekivano zbog poteškoća koji su postojali pri pretaloživanju i nemogućnosti odvajanja ODMA pomoću neotapala poput metanola. Međutim, najmanji udio monomera također je određen u pokusu s prevladavajućim ODMA (Pokus 6) što znači da je ipak moguće odvojiti nereagirani monomer ODMA. U tom je pokusu isproban aceton za pročišćavanje i postoji mogućnost da je on zaslužan za čistoću uzorka. Velika količina monomera zaostala je i u pokusu 5 (60 mas. % TBAEMA) koji je višestruko pročišćavan s metanolom.

Tablica 11 – Udjeli nepročišćenih (zaostalih) monomera x_{ZM} u uzorcima poslanima na NMR analizu.

Br.	x_{ZM} , mol. %	Br.	x_{ZM} , mol. %
1	9,2	1St	3,8
2	1,6	2St	8,3
3	54,0	3St	33,1
4	*	4St	4,3
5	51,1	5St	10,5
6	0,5	6St	11,6

* Ne postoji uspješno mjerenje za pokus 4.

4.5. Cjeloviti trokutni dijagram sustava

U programskom paketu MATLAB izrađen je jednostavan program koji kao ulaz ima 630 različitih sastava monomerne smjese (razmak između svake točke je 0,03 mol. %) i računa sastave polimera koji trenutačno nastaju. Da bi program funkcionirao, potrebno je instalirati funkciju ternplot. Program se nalazi u Tablici 12, a dobiveni trokutni dijagrami na Slikama 27 i 28. Iz grafičkog prikaza moguće je očitati jedinične, binarne i ternarne azeotropne sastave i predvidjeti azeotropna područja.

Tablica 12 – Kod u MATLABU za izračun sastava trenutačno nastalog polimera za 630 različitih pojnih smjesa i prikaz dobivenih rezultata u trokutnom dijagramu.

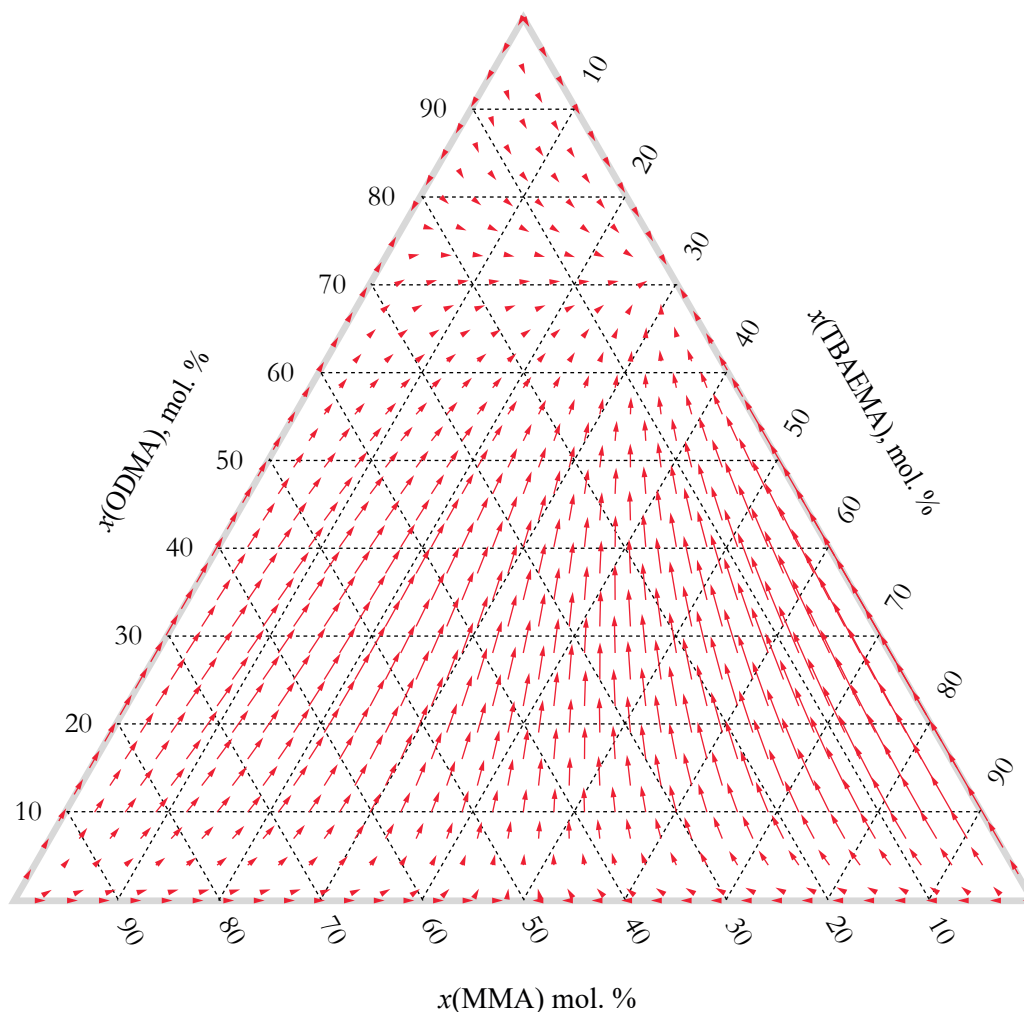
```
clc
close all
clear all

%1) MMA - 2) TBAEMA - 3) ODMA
r12=0.93; r21=1.01; %2) MMA - TBAEMA
r13=0.83; r31=0.95; %3) MMA - ODMA
r23=0.67; r32=0.84; % TBAEMA - ODMA

f1=[]; f2=[]; f3=[]; %dodati ulazne podatke

for i=1:numel(f1)
    %izračun udjela monomera u polimeru.
    K1=f1(i)*(f1(i)/r21/r31+f2(i)/r21/r32+f3(i)/r31/r23)*(f1(i)+f2(i)/r12+f3(i)/r13);
    K2=f2(i)*(f1(i)/r12/r31+f2(i)/r21/r32+f3(i)/r13/r32)*(f2(i)+f1(i)/r21+f3(i)/r23);
    K3=f3(i)*(f1(i)/r13/r21+f2(i)/r23/r12+f3(i)/r13/r23)*(f3(i)+f1(i)/r31+f2(i)/r32);
    F11(i)=K1/(K1+K2+K3); F22(i)=K2/(K1+K2+K3); F33(i)=K3/(K1+K2+K3);
end

for i=1:numel(f1)
    T1=[f1(i) F11(i)]; T2=[f2(i) F22(i)]; T3=[f3(i) F33(i)];
    ternplot(T1,T2,T3,'-'); hold on
end
```

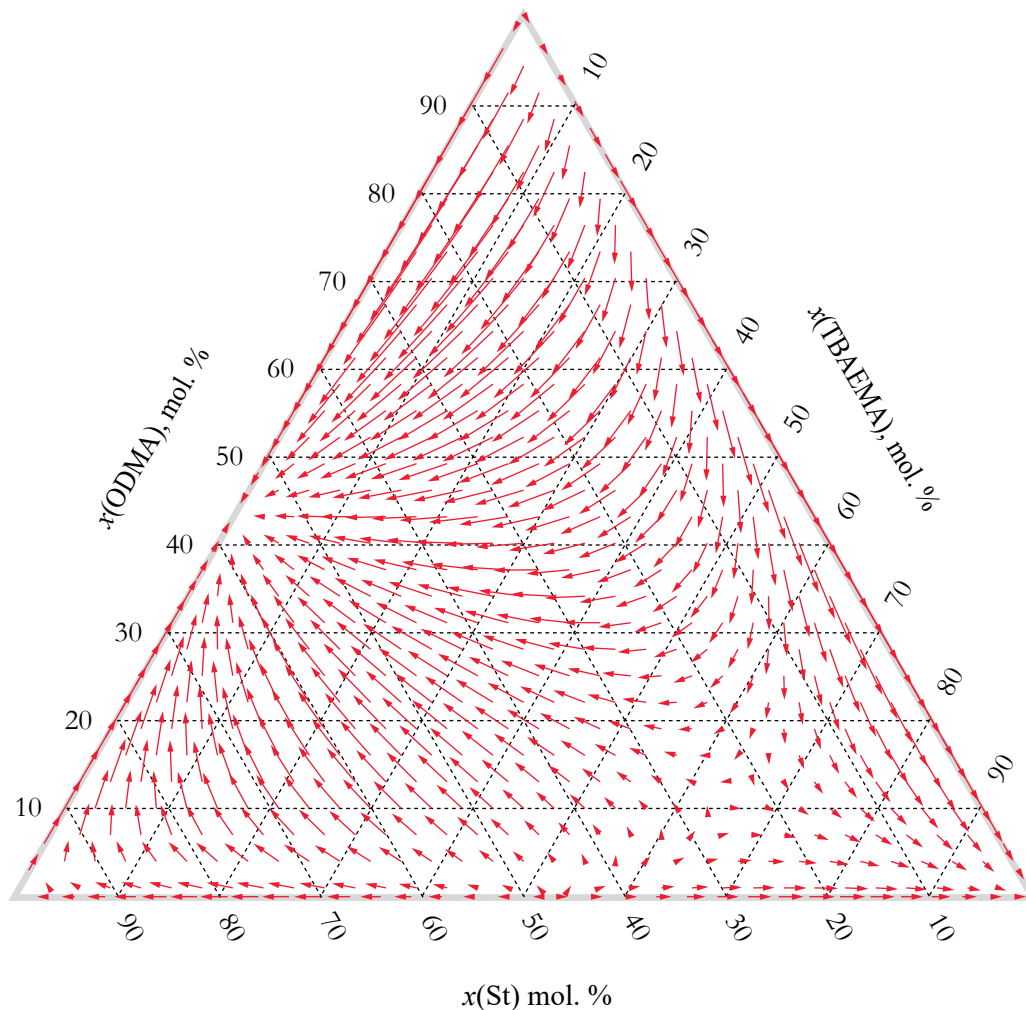


Slika 27 – Računalno izračunati sastavi monomera i polimera za sustav MMA-TBAEMA-ODMA. Crvene strelice povezuju sastav monomera i sastav polimera koji nastaje.

S obzirom na to da su na Slici 27 prikazane i točke na stranicama trokuta (gdje se nalaze samo dva monomera), moguće je identificirati i azeotrope pripadajućih binarnih sustava. Tako je (grafički određen) azeotropni sastav kopolimera MMA-ODMA otprilike kod udjela MMA od 22 mol. %, u binarnom sustavu MMA-TBAEMA azeotropni sastav je na otprilike 50 mol. % MMA, a u sustavu TBAEMA-ODMA kod 30 mol. % TBAEMA.

U području između 0 i 25 mol. % TBAEMA i između 10 i 60 mol. % ODMA, udio TBAEMA ostaje isti u polimeru kao u monomernoj smjesi što upućuje na to da u tom području postoji pojedinačni azeotrop. Pojedinačni azeotrop mogao bi biti i kod linije 70 mol. % ODMA gdje se udio ODMA gotovo ne mijenja u dobivenom polimeru. U području iznad 60 mol. % ODMA sastav polimera je gotovo isti kao sastav monomerne smjese što može biti povoljno pri masovnoj proizvodnji, a ispod 60 mol. % ODMA, u svim polimerima dobiva se veći udio ODMA nego u početnom sastavu. Sastavi nastalih polimera iz većeg dijela početnih točaka

usmjereni su prema sastavu 30 mol. % TBAEMA i 70 mol. % ODMA što može značiti da postoji binarno azeotropno područje u kojem se zadržava omjer $F(\text{TBAEMA}) / F(\text{ODMA})$ isti kao omjer u početnoj smjesi. Stvarna azeotropna područja nisu izračunata.



Slika 28 – Računalno izračunati sastavi monomera i polimera za sustav MMA-TBAEMA-ODMA. Crvene strelice povezuju sastav monomera i sastav polimera koji nastaje.

Sa Slike 28 vidljiv je azeotrop binarnog sustava St-ODMA kod udjela 55 mol. % St. Prema toj točki usmjereni su gotovo svi mogući sastavi trokutnog dijagrama što bi moglo značiti da postoji binarno azeotropno područje s konstantnim omjerom St i ODMA (48 mol. % / 52 mol. %).

Azeotropnu točku nije moguće očitati na stranici trokuta koja označava sustav TBAEMA-ODMA, a na stranici koja označava sustav St-TBAEMA postoji točka na otprilike 48 mol. % St prema kojoj sastavi polimera ne idu, nego se od nje udaljavaju. Slična točka od

koje se sastavi udaljavaju postoji i za ternarni sustav i nalazi se na otprilike 23 mol. % St, 65 mol. % TBAEMA i 12 mol. % ODMA, a može biti značajna za masovnu proizvodnju.

Zbog toga što je uočena navedena točka, primijenjena je metoda Tarasova [22] za izračunavanje ternarne azeotropne točke i izračunato je da u sustavu nema ternarnog azeotropa jer je dobiven teorijski sastav od 89,7 mol. % St, -77,2 mol. % TBAEMA i 87,5 mol. % ODMA.

S obzirom na to da ipak postoji područje s jako malom razlikom između sastava pojne smjese i sastava polimera, napisan je kod u MATLAB-u koji radi pomake ulaznog sastava od 0,001 mol. % svakog monomera i zatim računa sastave polimera.

Nakon uspoređivanja rezultata i ulaznog sastava određena je azeotropna točka kod sastava 24,3 mol. % St, 64,2 mol. % TBAEMA i 11,5 mol. % ODMA.

U toj je točki sastav monomera i izračunati sastav polimera različiti su za manje od 0,0001 mol. %. Izuzete su točke s udjelima manjim od 1 mol. % jer je kod njih razlika sastava redovito manja od 0,0001 mol. %, a navedena osjetljivost može se mijenjati po potrebi. Kod u MATLAB-u nalazi se u Tablici 13.

Tablica 13 – Kod u MATLAB-u kojim je određena azeotropna točka u sustavu St-TBAEMA-ODMA.

```
clc; clear all
%1) stiren - 2) TBAEMA - 3) ODMA
r12=1.33; r21=0.56; %2) stiren - TBAEMA
r13=0.58; r31=0.45; %3) stiren - ODMA
r23=0.67; r32=0.84; %3) TBAEMA - ODMA

f1=0;
for i=1:1000
    f2=0; f3=0; f1=f1+0.001;
    for j=1:1000
        f2=f2+0.001;
        if f1+f2<1
            f3=1-f1-f2;
            K1=f1*(f1/r21/r31+f2/r21/r32+f3/r31/r23)*(f1+f2/r12+f3/r13);
            K2=f2*(f1/r12/r31+f2/r21/r32+f3/r13/r32)*(f2+f1/r21+f3/r23);
            K3=f3*(f1/r13/r21+f2/r23/r12+f3/r13/r23)*(f3+f1/r31+f2/r32);
            F11=K1/(K1+K2+K3); F22=K2/(K1+K2+K3); F33=K3/(K1+K2+K3);
            if F11-f1<10^-4; if F22-f2<10^-4; if F33-f3<10^-4
                if F11>0.01; if F22>0.01; if F33>0.01
                    fprintf('\nf1 i F1, %g, it. i %g, j %g\n',F11,i,j)
                    fprintf('f2 i F2, %g, it. i %g, j %g\n',F22,i,j)
                    fprintf('f3 i F3, %g, it. i %g, j %g\n',F33,i,j)
                end
            end
        end
    end
end; end; end; end; end; end; end; end; end; end
```

4.6. Praćenje sastava monomera i trenutnog sastava polimera s konverzijom

U programskom paketu MATLAB izrađen je jednostavan program za praćenje sastava smjese nereagiranih monomera i sastava trenutno nastalog polimera (Tablica 14). Program diskretizira reakciju terpolimerizacije, odnosno pretpostavlja da se put do konverzije od 100 mol. % sastoji od 1000 jednakih koraka, a u svakom koraku reagira 0,001 mol monomera ($f_A + f_B + f_C$). Sastavi trenutno nastalog polimera računaju se preko preuređene AG jednadžbe iz članka koji je objavila Kazemi 2015. godine. [33] U preuređenoj jednadžbi nije potrebno računati omjere trenutnog sastava polimera, npr. F_A / F_B (kao u originalnoj AG jednadžbi) nego se oni dobivaju direktno.

Iz sastava nastalog polimera računa se količina koja se potrošila od svakog pojedinog monomera da bi nastao taj polimer i potom se računaju količine preostalih monomera dostupnih za reakciju.

Iz razlike početne količine svakog pojedinog monomera i trenutno preostalog svakog pojedinog monomera dobiva se količina koja je reagirala i koja se povećanjem konverzije asimptotski približava inicijalnom sastavu. Računanjem udjela svakog pojedinog monomera iz pojedinačnih količina koje su reagirale dobije se prosječni sastav polimera koji se također povećanjem konverzije približava inicijalnom sastavu.

Korisnik u program unosi omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti dobivene iz binarnog ili ternarnog sustava i inicijalni sastav smjese monomera, a program vraća tri grafa:

- 1) graf ovisnosti količine preostalih monomera o konverziji,
- 2) graf ovisnosti sastava trenutno nastalog polimera o konverziji, i
- 3) graf ovisnosti prosječnog sastava polimera o konverziji.

Program je ispitan na sustavu s 50 mol. % MMA, 30 mol. % TBAEMA i 20 mol. % ODMA, a rezultati su prikazani u nastavku.

Tablica 14 – MATLAB kod za računanje preostale količine monomera, sastava trenutno nastalog polimera i prosječnog sastava polimera.

```

%Ovaj kod omogućava izračun trenutnog sastava monomerne smjese,
trenutnog
%sastava polimera i prosječnog sastava polimera. Program funkcionira
%jedino kada je množina jednaka 1. Moguće ga je prilagoditi da
%funkcionira i za druge množine promjenom linija 25-27

clc; close all; clear all

r12=0.93; r21=1.01; %2) MMA - TBAEMA - OMJERI KOP. REAKTIVNOSTI
r13=0.83; r31=0.95; %3) MMA - ODMA
r23=0.67; r32=0.84; % TBAEMA - ODMA

%POCETNI SASTAV - UNOSI KORISNIK
ff1=0.5;
ff2=0.3;
ff3=0.2;

f1=ff1; f2=ff2; f3=ff3; %TRENUTNI SASTAV
n=1; %UKUPNA MNOŽINA
kor=1000; %BR KORAKA
H=n/kor; %SIRINA KORAKA
F1=0; F2=0; F3=0; %SIRINA KORAKA

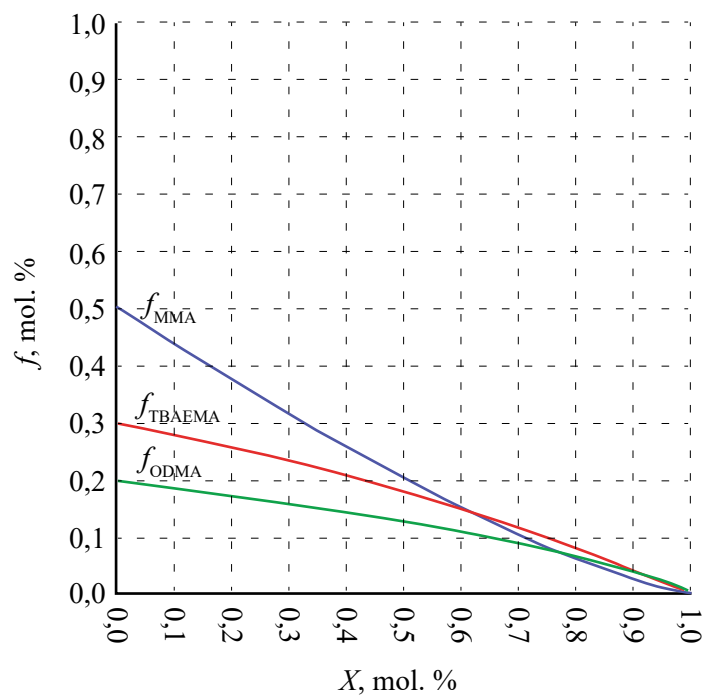
for i=1:kor
    %PREOSTALE MNOZINE (TRENUTNA MNOZINA - MNOZINA SADRZANA U POLIMERU)
    if f1>0; f1=(f1)/(f1+f2+f3)*n - F1*H; else f1=0; end
    if f2>0; f2=(f2)/(f1+f2+f3)*n - F2*H; else f2=0; end
    if f3>0; f3=(f3)/(f1+f2+f3)*n - F3*H; else f3=0; end

K1=f1*(f1/r21/r31+f2/r21/r32+f3/r31/r23)*(f1+f2/r12+f3/r13);
K2=f2*(f1/r12/r31+f2/r21/r32+f3/r13/r32)*(f2+f1/r21+f3/r23);
K3=f3*(f1/r13/r21+f2/r23/r12+f3/r13/r23)*(f3+f1/r31+f2/r32);
F1=K1/(K1+K2+K3);
F2=K2/(K1+K2+K3);
F3=K3/(K1+K2+K3);

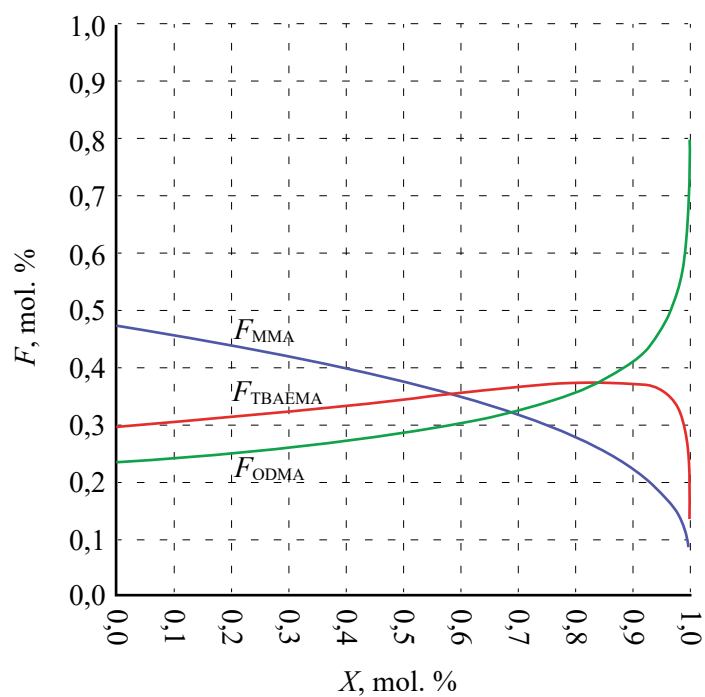
f1dat(i)=f1; f2dat(i)=f2; f3dat(i)=f3; %PODACI - PREOSTALO MONOMERA
F1dat(i)=F1; F2dat(i)=F2; F3dat(i)=F3; %PODACI - TRENUTNO NASTALI
POLIMER
Flav(i)=ff1-f1; F2av(i)=ff2-f2; F3av(i)=ff3-f3; %IZREAG. POLIM.
av1(i)=Flav(i)/(Flav(i)+F2av(i)+F3av(i)); %PODACI - PROSJ. POLIM.
av2(i)=F2av(i)/(Flav(i)+F2av(i)+F3av(i));
av3(i)=F3av(i)/(Flav(i)+F2av(i)+F3av(i));

n=n-H; end %POTROSENO UKUPNE MNOZINE
x=[0:H:1-H]; %konverzija
subplot(2,2,1); plot(x,f1dat,'b-',x,f2dat,'r-',x,f3dat,'k-')
xlabel('preostali monomeri'); ylim(0:1); xlim(0:1); grid on
subplot(2,2,2); plot(x,F1dat,'b-',x,F2dat,'r-',x,F3dat,'k-')
xlabel('trenutno nastali polimeri');ylim(0:1);xlim(0:1);grid on
subplot(2,2,3); plot(x,Flav,'b-',x,F2av,'r-',x,F3av,'k-')
xlabel('prosjecni sastav polimera');ylim(0:1);xlim(0:1);grid on

```



Slika 29 – Promjena sastava smjese monomera s konverzijom

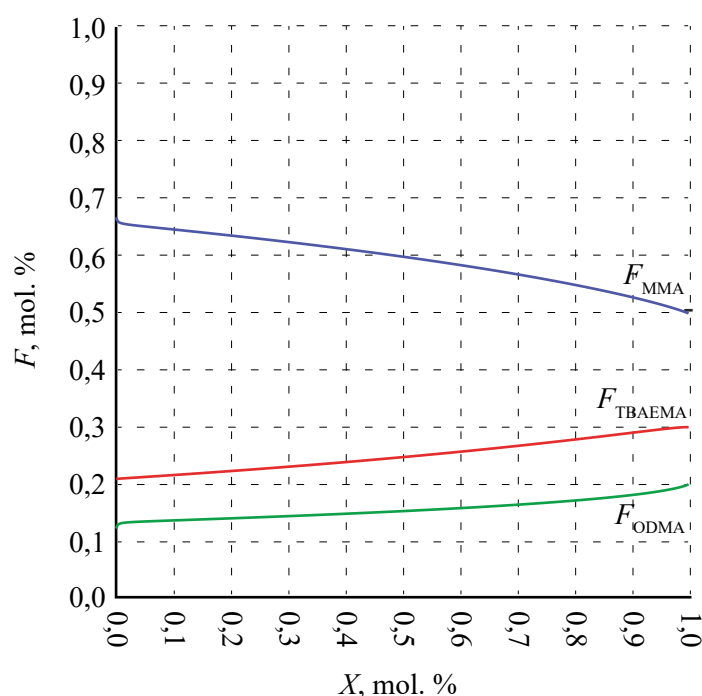


Slika 30 – Promjena sastava trenutno nastalog polimera s konverzijom

Slika 29 daje informaciju o brzini ugradnje pojedinog monomera u polimer. Vidljivo je da se MMA najbrže ugrađuje u polimer i zbog toga se najbrže troši. Brzina ugradnje TBAEMA i ODMA jednake su u početku, ali brzina ugradnje TBAEMA na kraju naglo raste i količina

TBAEMA se smanjuje ispod količine ODMA pri konverziji od oko 93 mol. %. Iz slike je moguće očitati početni sastav monomerne smjese pri konverziji od 0 mol. %.

S druge strane, iz Slike 30 na konverziji 0 mol. % moguće je očitati sastav inicijalno nastalog polimera. TBAEMA na početku reakcije ima jednak udio u polimeru i monomeru, udio ODMA je veći od udjela u monomernoj smjesi (iznosi oko 24 mol. %) i udio MMA je manji od udjela u monomernoj smjesi i iznosi oko 56 mol. %. MMA u polimeru prevladava do konverzije od 60 mol. % jer se u tom trenutku potrošilo velik dio monomera i preostaje više monomera TBAEMA pa on nastavlja dominirati u polimeru do konverzije od 83 mol. %. Pri kraju reakcije preostaje mala količina monomera i jedan korak (ili trenutak) polimerizacije može značiti veliku promjenu u sastavima. ODMA preostaje zadnji i zbog toga pri konverziji većoj od 99 mol. % u teoriji nastaje homopolimer, ali takvog je polimera jako malo i njegov udio nije značajan. Prema programu, uvijek će se dogoditi da se dva monomera potroše i njihov udio u polimeru ide prema nuli, a udio trećeg polimera ide prema 1. U stvarnosti je moguć nastanak homopolimera i prije toliko visoke konverzije zbog neidealnog miješanja, odnosno moguće nedostupnosti drugih monomera za reakciju. Svaki od promatranih trenutaka može se proučavati kao zasebni inicijalni slučaj.



Slika 31 – Prosječan sastav polimera u ovisnosti o konverziji

Iz Slike 31 vidljivo je da je MMA u ovom slučaju reaktivniji od TBAEMA i ODMA, ili da drugi monomeri imaju veći afinitet za reakciju s njim i zbog toga se tako brzo troši i do zadnjeg

trenutka zauzima veći udio u sastavu polimera od udjela u pojnoj smjesi. Proučavanjem istog slučaja za 50 mol. % ODMA vidljivo je da je ODMA manje reaktivan i u prosječnom polimeru ga (do zadnjeg trenutka) uvijek ima manje nego u pojnoj smjesi. MMA se i u drugom slučaju ugrađuje više nego ostali monomeri pa je njegov udio veći od udjela u pojnoj smjesi do zadnjeg trenutka.

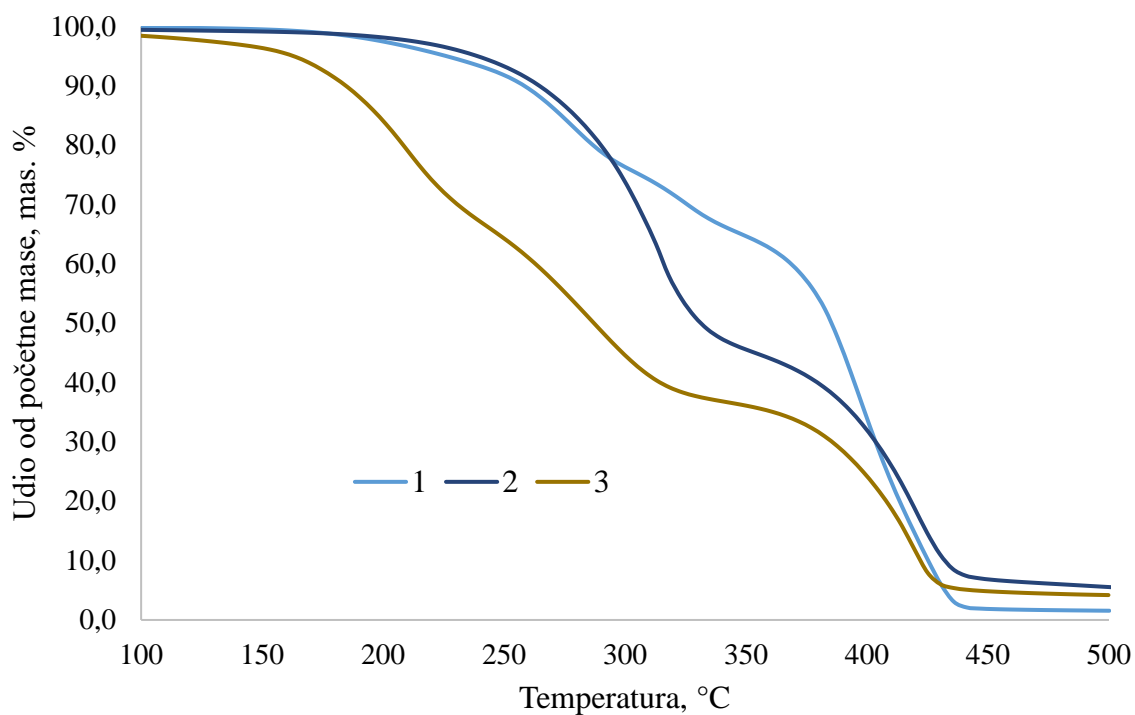
4.7. Termogravimetrijska analiza

Provedena je termogravimetrijska analiza sintetiziranih uzoraka grijanjem od sobne temperature do 600 °C brzinom od 10 °C min⁻¹.

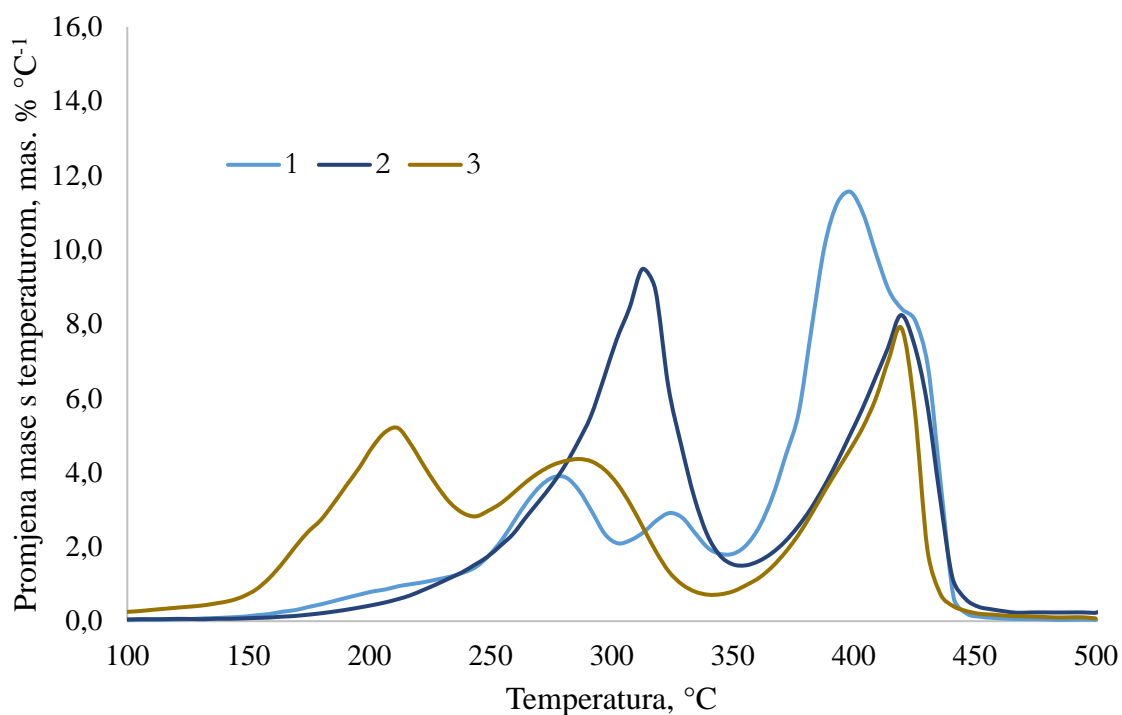
Za pokuse 1, 2 i 3 iz sustava MMA-TBAEMA-ODMA (Slika 32 i 33) ispitana je toplinska stabilnost uzoraka grijanjem do 600 °C. Više od 90 mas. % razgradilo se je prije 450 °C, a masa koja preostaje nakon postizanja temperature od 600 °C je čađa. Vidljiv je raspad polimera u dva ili tri stupnja. Prvi stupanj degradacije uključuje isparavanje/raspad zaostalog monomera i početak raspada bočnih lanaca polimera. Posljednji stupanj raspada pretežito označava degradaciju osnovnog polimernog lanca. Za uzorak 1 najbrža degradacija događa se pri 400 °C, a za uzorke 2 i 3 pri 420 °C. Kod uzorka 3 dogodio se gubitak mase od preko 50 mas. % prije 350 °C što može značiti da je bila zaostala velika količina monomera, a ta tvrdnja potvrđena je podacima iz Tablice 11 koji pokazuju da je udio zaostalog monomera u tom pokusu 54 mol. %.

Sličan mehanizam raspada postoji i kod uzoraka 1St, 2St i 3St (Slika 34 i 35), ali se degradacija događa u dva stupnja. Najveća brzina degradacije za uzorke 1St i 2St događa se pri 420 °C, a za uzorak 3St pri 390 °C.

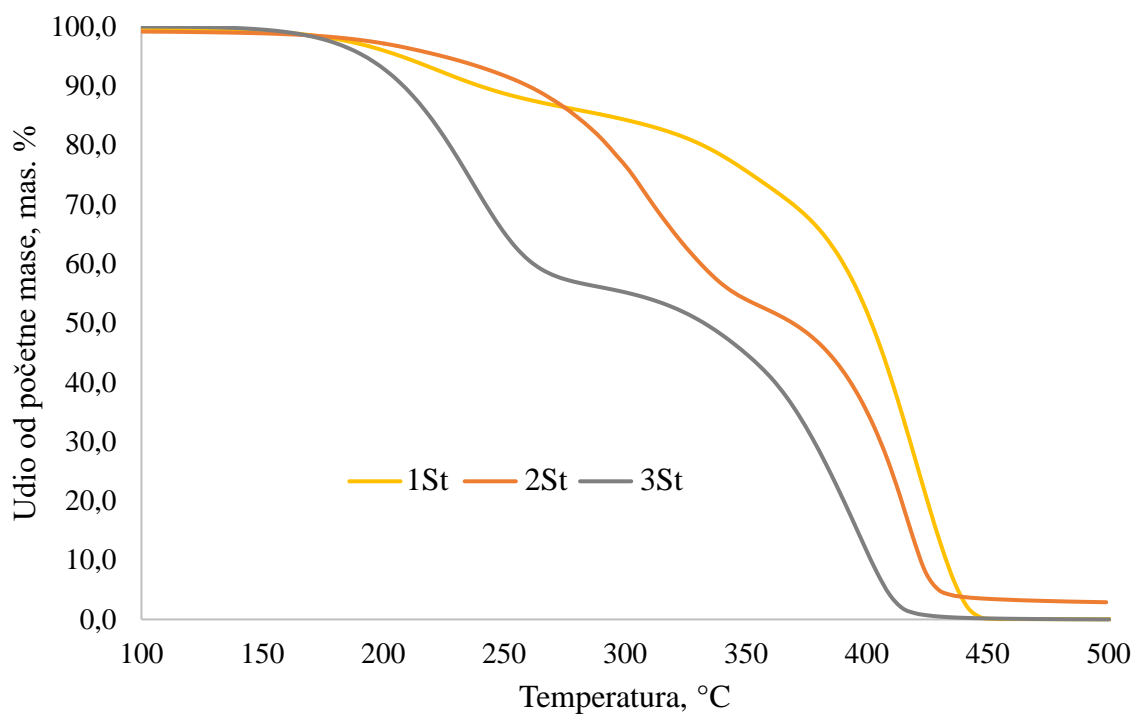
Kada se usporede analogni sastavi sa St i MMA vidljivo je da su krivulje koje sadrže St malo pomaknute u desno (prema višim temperaturama) što znači da je sustav sa stirenom stabilniji.



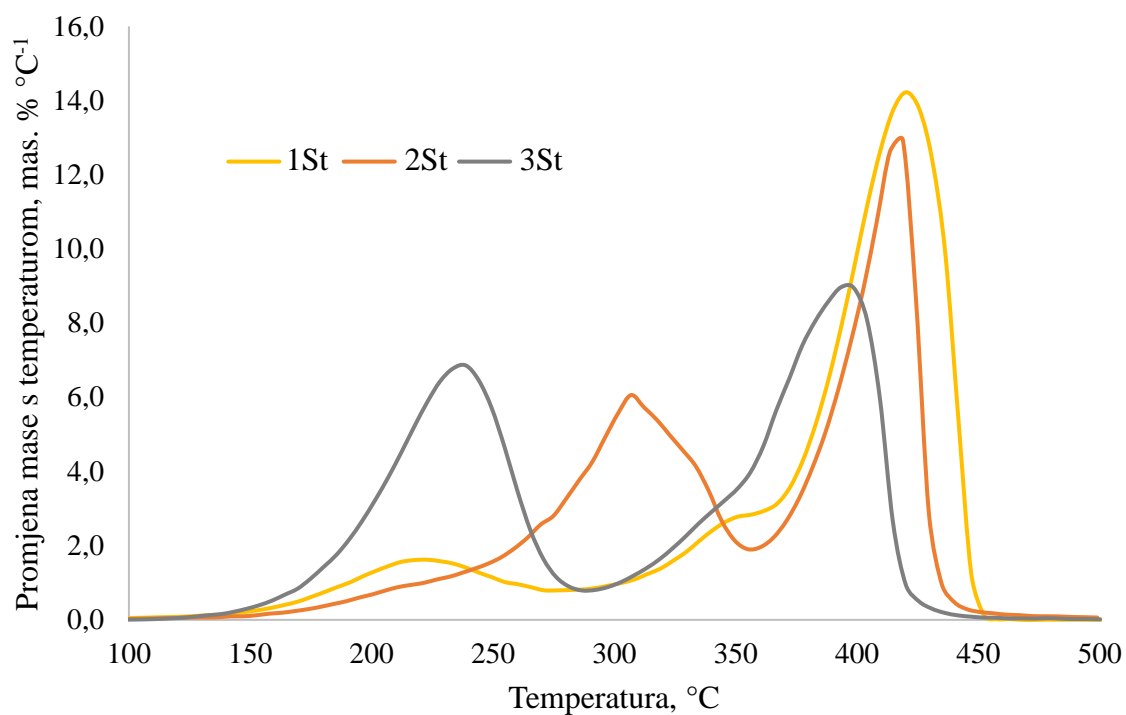
Slika 32 – Termogravimetrijske krivulje za pokuse 1, 2 i 3



Slika 33 – Diferencijalne termogravimetrijske krivulje za pokuse 1, 2 i 3



Slika 34 – Termogravimetrijske krivulje pokusa 1St, 2St i 3St



Slika 35 – Diferencijalne termogravimetrijske krivulje pokusa 1St, 2St i 3St

5. Zaključak

Istraživanja u kojima se naprednim metodologijama smanjuje broj potrebnih ispitivanja da bi se dobio isti ili bolji znanstveni rezultat predstavljaju budućnost znanosti. Implementacija EVM metode u istraživanje terpolimerizacije znači da ovaj dio znanosti ide u korak s vremenom. Važne posljedice primjene metoda poput ove su ušteda vremena i resursa. Kada se uspješno odrede omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti primjenom metode poput EVM, moguće je izvesti opis cijelog polimerizacijskog sustava primjenom programske podrške kao što je to pokazano u MATLAB programima koji su izrađeni za demonstraciju. Grafički prikazi poput Slocombeova trokutna dijagrama vrijedan su saveznik za shvaćanje sustava i određivanje potencijalnih grešaka.

U teoriji, najveći utjecaj na omjere kopolimerizacijskih reaktivnosti ima vrsta funkcionalnih skupina i s obzirom na to da su u ovom radu istraživani metakrilati, očekivane su vrijednosti oko $r = 1$. Korišteni omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti nisu daleko od te vrijednosti, a odstupanja mogu postojati zbog steričkih (strukturnih) smetnji koje nastaju zbog veličine monomera poput ODMA i TBAEMA pa oni mogu biti manje dostupni za reakciju.

Nastavak istraživanja potrebno je usmjeriti ka razvijanju EVM modela za procjenu kopolimerizacijskih reaktivnosti, ponavljanju pokusa koji odstupaju, razvoju modela za predviđanje trenutka kraja reakcije (pri čemu je potencijalno moguća uporaba i jednostavnih neuronskih mreža u kojima bi se izrazila ovisnost mase nastalog polimera o molnim udjelima monomera i vremenu reakcije), razvoju postupka pretaloživanja da bi se polimeri što bolje pročistili i korištenju učinkovitijih načina sušenja za vrijeme kojih nije moguć nastavak reakcije (primjena niskotemperaturnog sušenja pri sniženom tlaku).

Za ispitivanje potencijalne primjene sintetiziranih polimera kao reoloških modifikatora potrebno je provesti kromatografiju isključenja po veličini da bi se odredila prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa, diferencijalnu pretražnu kalorimetriju da bi se odredili toplinski fazni prijelazi (staklište i kristalizacija bočnih lanaca), kao i ispitivanja viskoznosti smjese polimera i baznih ulja pri različitim temperaturama, ispitivanja oksidacijske stabilnosti i druga ispitivanja.

6. Popis simbola i kratica

ABS – akrilonitril/butadien/stiren

CD₂Cl₂ – deuterirani diklormetan

CDCl₃ – deuterirani kloroform

d[M_i] – infinitezimalna promjena koncentracije monomera

\overline{DP} – stupanj polimerizacije

dt – infinitezimalna promjena vremena

EVM – metoda koja u obzir uzima postojanje grešaka u zavisnim i nezavisnim varijablama (*Error-in-Variables method*)

F_i – molni udio monomera i u polimeru, mol. %

f_i – molni udio monomera u monomernoj mjesi, mol. %

HQ – inhibitor polimerizacije hidrokinon

I – inicijator

k_{ij} – konstanta brzine reakcije makroradikala s terminalnom jedinicom i i monomera j

m ili m_i – masa, g

M₀ – molarna masa monomera

M ili M_i – monomer

\overline{M}_n – molarna masa polimera

MEHQ – inhibitor polimerizacije monometil eter hidrokinona

MMA – monomer metil-metakrilat

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

ODMA – monomer oktadecil-metakrilat

ppm – jedan dio na milijun dijelova (*parts per milion*)

r – omjer kopolimerizacijske reaktivnosti

RM_{2n}R – polimer koji nastaje terminacijom povezivanjem

RM_n[•] ili RM_{n+1}[•] – makroradikal

R[•] – radikal

r_{ij} – omjer kopolimerizacijske reaktivnosti monomera i i j

S – površina signala u ¹H NMR spektru

St – monomer stiren

t – vrijeme, s

TBAEMA – monomer *tert*-butilaminoetil-metakrilat

TBC – inhibitor polimerizacije *p-tert*-butilkatekol

TGA – termogravimetrijska analiza

V^M – volumen miješanja, dm³ mol⁻¹

X – molna konverzija, mol. %

x – molni udio, mol. %

α – stupanj bubrenja, g g⁻¹ ili dm³ dm⁻³

Δh – promjena visine, cm

Δ_rH – reakcijska entalpija, kJ mol⁻¹

7. Popis literature

1. A. Vasishth, P. Kuchhal, G. Anand, Study of Rheological Properties of Industrial Lubricants, Conference Papers in Science (2014), str. 1–5.
2. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb (2011).
3. Base Oil Market by Application (Industrial Oil, Metalworking Fluids, Hydraulic Oil, Greases, and Others) and by Type (Group I, Group II, Group III, Group IV, and Group V): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2016–2023.
4. Base Oil Market Analysis By Product (Group I, Group II, Group III), By Application (Automotive Oils, Process Oils, Hydraulic Oils, Metalworking Fluids, Industrial Oils) And Segment Forecasts To 2024, Allied Market Research.
5. E. Vidović, Reološki aditivi mineralnih mazivih ulja na temelju kopolimera stirena i alkilnih metakrilata, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2001).
6. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997).
7. A. Ravve, Principles of Polymer Chemistry, 2. Izdanje, Springer Science New York (2012).
8. C. M. Starks, Free radical telomerization, Academic Press, New York (1974).
9. M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci., Y. Yagci, Telechelic polymers by living and controlled/living polymerization methods, Prog Polym Sci 36 (4) (2011), str. 455–567.
10. C. Gorman, Dendrimers: Polymerization and Properties, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2. izdanje (2001), str. 2042–2052.
11. V. Jarm, Nomenklatura i terminologija iz područja polimera i polimernih materijala, Kem Ind 62 (9-10) (2013), str. 327–344.
12. G. Odin, Principles of polymerization, 4. izdanje, John Wiley & Sons, New York (2004).
13. A. Viswanathan, Wallace Carothers: More than the inventor of Nylon and Neoprene, World Patent Information 32 (4) (2010), str. 300–305.
14. P. Król, Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, Prog Mater Sci 52 (6) (2007), str. 915–1015.
15. Z. Ying, C. Wu, C. Zhang, S. Jiang, R. Shi, H. Cheng, B. Zhang, Y. Li, F. Zhao, Synthesis of polyureas with CO₂ as carbonyl building block and their high performances, J CO₂ Util 19 (2017), str. 209–213.
16. L. Billiet, D. Fournier, F. Prez, Step-growth polymerization and 'click' chemistry: The oldest polymers rejuvenated, Polymer 50 (16) (2009), str. 3877–3886.
17. B. M. Mandal, Fundamentals of polymerization, World Scientific, Singapore (2013).
18. M. E. Rogers, T. E. Long, Synthetic Methods in Step-Growth Polymers, John Wiley & Sons, New York (2003).

19. N. Ballard, M. Aguirre, A. Simla, J. R. Leiza, S. van Es, J. M. Asua, Nitroxide mediated suspension polymerization of methacrylic monomers, *Chem Eng J* 316 (2017), str. 655–662.
20. A. M. Imroz Ali, K. Tauer, M. Sedlak, Comparing emulsion polymerization of methacrylate-monomers with different hydrophilicity, *Polymer* 46 (4) (2005), str. 1017–1023.
21. T. Kusolsongtawee, P. Bumroongsri, Optimization of Energy Consumption in Gas-Phase Polymerization Process for Linear Low Density Polyethylene Production, *Energy Proced* 138 (2017), str. 772–777.
22. L. Rios, J. Guillot, Azeotropy in Terpolymerization, *J Macromol Sci A* 12 (8) (1978), str. 1151–1174.
23. S. H. El-Hamouly, Azeotropy in Terpolymerizations, *Eur Polym J* 30 (1) (1994), str. 1–9.
24. M. Fineman, S. D. Ross, Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization, *J Polym Sci* 5 (2) (1950), str. 259–265.
25. F. R. Mayo, F. M. Lewis, Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J Am Chem Soc* 66 (9) (1944), str. 1594–1601.
26. T. Kelen, F. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J Macromol Sci A* 9 (1) (1975), str. 1–27.
27. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, An improved method of calculating copolymerization reactivity ratios, *J Polym Sci Part A* 3 (1) (1965), str. 369–387.
28. C. Hagiopol, O. Frangu, L. Dumitru: A nonlinear method for estimation of reactivity ratios in copolymerization processes, *J Macromol Sci A* 26 (10) (1989), str. 1363–1379.
29. R. J. Slocumbe, Multicomponent Polymers. I. Three-Component Systems, *J Polym Sci*, 26 (112) (1957), str. 9–22.
30. T. Alfrey, G. Goldfinger, Copolymerization of Systems of Three and More Components, *The Journal of Chemical Physics* 12 (7) (1944), str 322.
31. C. Hagiopol, *Copolymerization: Toward a systematic approach*, Springer Science + Business Media LLC, New York (1999).
32. N. Kazemi, T. A. Duever, A. Penlidis, Demistifying the Estimation of Reactivity Ratios for Terpolymerization Systems, *AIChE Journal* 60 (5) (2014), str 1752–1766.
33. N. Kazemi, T. A. Duever, A. Penlidis, Design of Optimal Experiments for Terpolymerization Reactivity Ratio Estimation, *Macromol React Eng* 9 (5) (2015), str. 228–244.
34. R. Asić, Kopolimeri na osnovi estera metakrilatne kiseline kao dodaci baznom mineralnom ulju, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (1998).
35. I. Šoljić Jerbić, Optimizacija procesa dobivanja aditiva mazivih ulja na temelju kopolimera funkcionalnih metakrilata, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2010).

36. G. Golja, Kopolimeri na temelju bromiranih estera akrilatne kiseline, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (1998).
37. A. Sequeira, Lubricant base oil and wax processing, Marcel Dekker, New York (1994).
38. A. Jukić, F. Faraguna, I. Franjić, S. Kuzmić, Molecular interaction and viscosimetric behavior of mixtures of polyolefin and poly(styrene-co-dodecyl methacrylate-co-octadecyl methacrylate) rheology modifiers in solution of lubricating base oil, *J Ind Eng Chem* 56 (2017), str. 270–276.
39. D. B. Braun, M. R. Rosen, Rheology modifiers handbook, 1. izdanje, William Andrew Publishing, New York (1999).
40. A. Jukić, K. Kraguljac, I. Šojić Jerbić, E. Vidović, A. Barišić, Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives, *Goriva i maziva* 49 (3) (2010), str. 229–249.
41. C. D. Neuveu, R. Sondjaja, T. Stöhr, K. Schimossek, Lubricant and Fuel Additives Based on Polyalkylmethacrylates, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (2016).
42. N. M. Desai, N. C. Joshi, Rheological modification of base oils using a styrene-isoprene copolymer, *Lubr Sci* 11 (1) (1998), str. 63–72.
43. Z. Janović, Lj. Tomašek, E. Vidović, K. Sarić, A. Jukić, J. Romano, A. Barišić, M. Picek, Reološko ponašanje mineralnih mazivih ulja uz polimerne smjesne aditive, *Goriva i maziva*, 41 (1) (2002), str. 2–22.
44. H. Becker, H. Vogel, The role of Hydroquinone Monomethyl Ether in the Stabilization of Acrylic Acid, *Chem Eng Technol* 29 (10) (2006), str. 1227–1231.
45. S. A. Chen, L. C. Tsai, Kinetics and mechanism of inhibition of a fan antioxidant type inhibitor in free radical vinyl copolymerizations, *Makromol Chem*, 187 (3) (1986), str. 653–666.
46. S. M. Rowe, Polymerization reaction inhibition: an alternative basis of safety, *ICHEME Symposium series no. 141* (1997), str. 273–284.
47. B. V. Librović, A. F. Nowakowski, A. Rovetta, A simplified chemical kinetics model for decomposition of Trigonox 21S, *Chem Eng J* 131 (1–3) (2007) str. 113–121
48. H. Riazi, A. A. Shamsabadi, P. Corcoran, M. C. Grady, A. M. Rappe, M. Soroush, On the Thermal Self-Initiation Reaction of *n*-Butyl Acrylate in Free-Radical Polymerization, *Processes* 6 (3) (2018), str. 1–13.
49. K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor, K. N. Houk, The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem, *J Am Chem Soc* 127 (4) (2005), str. 1265–1277.
50. H. W. Kammer, On the excess volume in polymer blends, *Polymer* 32 (3) (1991), str. 501–504.
51. R. E. Oesper, Some famous balances, *J Chem Educ* 17 (7) (1940), str. 312–323.
52. P. M. Reilly, H. Palatino-Lea, A Bayesian Study of the Error-in-Variables Model, *Technometrics* 23 (3) (1981), str. 221–231.

53. P. M. Reilly, H. V. Reilly, S. E. Keeler, Parameter Estimation in the Error-in-Variables Model, *J R Stat Soc* 42 (4) (1993), str. 693–701.
54. S. Tang, Y. Wang, A parameter estimation program for the error-in-variable model, *Ecol Model* 156 (2–3) (2002), str. 225–236.
55. T. A. Duever, K. F. O’Driscoll, P. M. Reilly, The use of the Error-in-Variables Model in Terpolymerization. *J Polym Sci* 21 (7) (1983), str. 2003–2010.
56. A. J. Scott, A. Penlidis, Computational Package for Copolymerization Reactivity Ratio Estimation: Improved Access to the Error-in-Variables-Model, *Processes* 6 (8) (2018), str. 1–35.
57. A. J. Scott, N. Kazemi, A. Penlidis, AMPS/AAm/AAc Terpolymerization: Experimental Verification of the EVM Framework for Ternary Reactivity Ratio Estimation, *Processes* 5 (9) (2017), str. 1–16.
58. A. D. Azzahari, R. Yahya, M. R. Ahmad, M. B. Zubir, New Terpolymers from *n*-butyl Acrylate, Glycidyl Methacrylate and Tetrahydrofurfuryl Acrylate: Synthesis, Characterization and Estimation of Reactivity Ratios, *Fiber Polym* 15 (3) (2014), str. 437–445.
59. A. Jukić, M. Rogošić., E. Vidović, Z. Janović, Terpolymerization kinetics of methyl methacrylate or styrene/dodecyl methacrylate/octadecyl methacrylate systems, *Polym Int* 56 (1) (2007), str. 112–120.
60. R. Veseli, Kopolimerizacijska reaktivnost 2-(*tert*-butilamino)etil metakrilata, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2018).

8. Životopis

Stjepan Džalto XXXXXXXXXX

Preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu upisao je 2013. godine, a 2016. godine upisao je diplomski studij Kemijsko procesno inženjerstvo. Obje razine studija završio je s prosjekom ocjena 5,00 i zbog toga svake godine primio nagradu za najboljeg studenta generacije.

Stručnu praksu odradio je 2015. godine u Institutu za elektrotehniku, Končar (Odjel za obnovljive izvore energije). Kroz školovanje bio je demonstrator na kolegijima Opća i anorganska kemija, Primjena i programiranje računala, Fizikalna kemija I, Fizikalna kemija II i Analitička kemija.

Koautor je stručnog članka „Simulacija jednostavne linearne regresije“ koji je objavljen u časopisu Kemija u industriji 66 (1-2) (2017).

Koautor je znanstvenog članka „Sinteza biodizela iz otpadnog suncokretovog ulja i biobutanola uz gvanidinski katalizator“ koji je objavljen u Zborniku radova 16. Ružičkinih dana.

Sudjelovao je na konferencijama 16. Ružičkini dani (2016), 17. međunarodna škola kromatografije (2017), 4. simpozij studenata kemičara (2017), 12. susret mladih kemijskih inženjera (2018) kao član organizacijskog odbora, ACHEMA (2018) i 17. Ružičkini dani (2018).

Stipendist je Zaklade Adris (2017), osvajač drugog mjesta na natjecanju SMARTUP (2018) s idejom za biotehnološki startup, petog mjesta na natjecanju Tehnologijada (2017) sa znanstvenim izlaganjem i osvajač je drugog i četvrtog mjesta na nacionalnom prvenstvu u daktilografiji (2017) u kategorijama diktat i prijepis teksta.

Od siječnja 2017. do svibnja 2018. godine bio je prvi predsjednik Studentske sekcije Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa, a od ožujka 2017. do lipnja 2018. urednik znanstvenog dijela časopisa Reaktor ideja (https://www.hdki.hr/hdki/casopisi/reaktor_ideja).