

# Kopolimerizacijska reaktivnost 2-(tert-butilamino)etil metakrilata

---

Veseli, Rea

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:149:078262>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Rea Veseli

**KOPOLIMERIZACIJSKA REAKTIVNOST  
2-(TERT-BUTILAMINO) ETIL METAKRILATA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitne komisije:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Prof. dr. sc. Marko Rogošić

Doc. dr. sc. Fabio Faraguna

*Zagreb, rujan 2018.*

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću na danoj prilici za suradnju, savjetima i podršci ne samo tijekom ovoga diplomskog rada nego i tijekom cijelog studiranja.*

*Zahvaljujem voditelju diplomskog rada, doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na iznimnoj pomoći i strpljenju te izvrsnom vođenju. Zahvaljujem se kolegama i ostalim asistentima na potpori i pomoći te ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Hvala obitelji i prijateljima bez kojih ne bih bila tu gdje jesam.*

## Sažetak

U ovom radu se istraživala kopolimerizacijska reaktivnost 2-(tert-butilamino) etil metakrilata (TBAEMA) u procesima radikalske kopolimerizacije do niskih masenih konverzija (<10 %) s metil-metakrilatom (MMA), stirenom (ST) i oktadecil-metakrilatom (ODMA). Svaki sustav kopolimeriziran je u različitim sastavima, odnosno različitim molnih udjela monomera (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90).

Dobiveni kopolimeri karakterizirani su različitim metodama te im je određen sastav pomoću  $^1\text{H}$  nuklearne magnetske rezonancijske spektroskopije, zatim su određeni fazni prijelazi diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, toplinska stabilnost termogravimetrijom te raspodjela molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera izračunati su različitim linearnim (Finneman-Ross, invertirana Finneman-Ross, Kelen-Tüdös i proširena Kelen-Tüdös) metodama i nelineranom Tidwell-Mortimerovom metodom.

Dobivene vrijednosti za  $r_1$  i  $r_2$  za MMA-TBAEMA sustav su približno jednaki jedinici, što ukazuje na idealnu kopolimerizaciju dok su kod ostalih uočena malo veća odstupanja – ST-TBAEMA ima vrijednosti uglavnom manje od jedan, dok ODMA-TBAEMA veće od jedan te upućuju na neidealnu azeotropnu kopolimerizaciju.

Uočeno je negativno djelovanje TBAEMA na toplinsku stabilnost kopolimera, kao i snižavanje staklišta s obzirom da homopolimer ima razmjerno nisku temperaturu staklastog prijelaza u odnosu na ostale homopolimere. Kromatografija na propusnom gelu za određivanje raspodjele molekulskih masa neuspješna je u smislu nedostatka dobrog signala od TBAEMA.

**Ključne riječi:** 2-(tert-butilamino) etil metakrilat, kopolimeri, omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti, karakterizacija kopolimera

## Abstract

This paper studies the copolymerization reactivity of 2- (tert-butylamino)ethyl methacrylate (TBAEMA) through the low mass conversion (<10%) radical copolymerization with methyl methacrylate (MMA), styrene (ST) and octadecyl methacrylate (ODMA). Each system is copolymerized in different compositions, i.e. with different molar ratios of monomers (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 and 10/90).

The resulting copolymers were characterized by different methods: the composition was determined by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy, the phase transitions with differential scanning calorimetry, thermal stability by thermogravimetry and distribution of molecular mass by gel permeation chromatography. The copolymerization reactivity coefficients of monomers were calculated with different linear (Finneman-Ross, inverted Finneman-Ross, Kelen-Tüdős and extended Kelen-Tüdős) methods and non-linear Tidwell-Mortimer method.

The obtained values for  $r_1$  and  $r_2$  for the MMA-TBAEMA system are approximately equal to 1, indicating ideal copolymerisation while others have slight deviations – ST-TBAEMA has values mostly less than 1, while ODMA-TBAEMA has mostly values above 1 and that indicates to non-ideal azeotropic copolymerization.

A negative effect of TBAEMA on the thermal stability of other monomers was noted as well as lowering of the glass transition temperature as TBAEMA has a relatively low glass transition temperature relative to the other monomers. Gel permeation chromatography for the analysis of molecular mass distribution was unsuccessful in the sense of the absence of a good signal from TBAEMA.

**Key words:** 2-(tert-butylamino)ethyl methacrylate, copolymers, copolymerization reactivity ratios, characterization of copolymers

# Sadržaj

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. TEORIJSKI DIO .....  | 2  |
| 2.1. Radikalska (ko)polimerizacija .....  | 3  |
| 2.2. Karakterizacija dobivenih kopolimera .....                                       | 15 |
| 2.2.1. Analiza sastava kopolimera nuklearnom magnetskom rezonancijom .....            | 15 |
| 2.2.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom ..... | 17 |
| 2.2.3. Termogravimetrijska analiza toplinske stabilnosti.....                         | 19 |
| 2.2.4. Analiza raspodjele molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu .....    | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....   | 23 |
| 3.1. Korištene kemikalije i eksperimentalna aparatura .....                           | 23 |
| 3.2. Postupak kopolimerizacije .....  | 25 |
| 3.3. Postupak karakterizacije dobivenih kopolimera .....                              | 29 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA .....   | 30 |
| 4.1. Kopolimerizacijske reaktivnosti.....   | 30 |
| 4.2. Toplinska stabilnost.....  | 42 |
| 4.3. Fazni prijelazi kopolimera .....   | 45 |
| 4.4. Prosjek molekulskih masa .....   | 47 |
| 5. ZAKLJUČAK.....   | 49 |
| 6. POPIS OZNAKA .....   | 50 |
| 7. LITERATURA .....   | 51 |
| 8. PRILOG .....   | 53 |
| 9. ŽIVOTOPIS .....  | 56 |

## 1. UVOD

Radikalnom polimerizacijom se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera, odnosno oko 75 % plastomernih materijala. Takvim reakcijskim mehanizmom polimerizira najveći broj vinilnih, dienskih i akrilatnih monomera, stvarajući odgovarajuće homopolimere i velik broj kopolimera. Kinetika radikalnih polimerizacija dobro je definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija.<sup>[1]</sup>

Poznavanje kinetičkih parametara sustava, odnosno omjera reaktivnosti  $r_1$  i  $r_2$  potrebno je kako bi se proces kopolimerizacije mogao optimizirati i prenijeti na veća mjerila uz dobivanje proizvoda koji zadovoljava s obzirom na fizikalna i kemijska svojstva. U ovom radu su se procesom radikalne kopolimerizacije do niskih masenih konverzija (< 10 %) sintetizirali homopolimeri: poli(metil-metakrilat), polistiren, poli(oktadecil-metakrilat) i poli[2-(tert-butilamino)-etil-metakrilat] te kopolimerni sustavi poli[metil-metakrilat-ko-2-(tert-butilamino)-etil-metakrilat], poli[stiren-ko-2-(tert-butilamino)-etil-metakrilat] i poli[oktadecil-metakrilat-ko-2-(tert-butilamino)-etil-metakrilat] različitih molnih udjela monomera (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90).

2-(tert-butilamino)-etil-metakrilat ester je metakrilatne kiseline i ima amino-skupinu, koja je značajna jer kvaternizacijom može promovirati topljivost u vodi i drugim spojevima. Koristi se u raznim premazima, ljepilima i aditivima širokih primjena.<sup>[2]</sup>

Dobivenim kopolimerima određen je sastav pomoću  $^1\text{H}$  NMR spektroskopije i izračunati su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti monomera različitim linearnim i nelinearnim metodama. Zatim su određeni fazni prijelazi dobivenih kopolimera diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, toplinska stabilnost termogravimetrijom te raspodjela molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu.

## 2. TEORIJSKI DIO

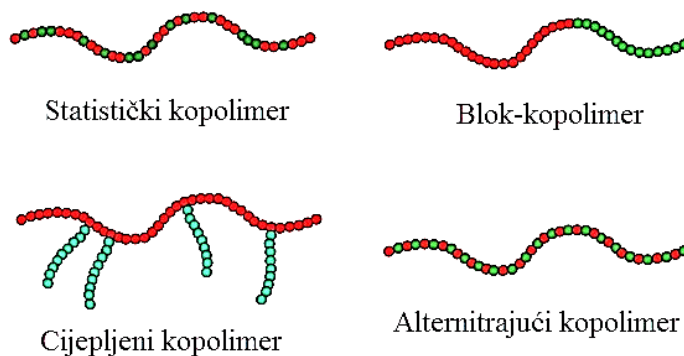
Polimerne se tvari uglavnom dobivaju sintetskim metodama – procesima polimerizacije ili, rjeđe, kemijskim modifikacijama prirodnih makromolekulskih tvari. Polimerizacija je proces kojim se kemijskom reakcijom niskomolekulskih spojeva, monomera, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama preko funkcionalnih skupina tvore makromolekule, odnosno molekule polimera. Takve se reakcije zbivaju samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima, a prema mehanizmu i kinetici reakcije razlikujemo dvije velike skupine: stupnjevite (postupne) i lančane polimerizacije.<sup>[3]</sup>

Stupnjevite reakcije imaju velik broj međustupnjeva, s postupnim povećanjem stupnja polimerizacije tijekom dugog trajanja ukupnog procesa. Svaki je stupanj elementarna reakcija između funkcionalnih skupina monomera međusobno ili monomera i rastućih polimernih molekula (dimera, trimera...) ili polimernih molekula međusobno. Zbog takvog postupnog tijeka ukupne reakcije i reverzibilnosti pojedinih stupnjeva, reakcija relativno dugo traje i potrebne su visoke temperature za dobivanje polimera molekulskih masa od 20000 - 30000  $\text{g mol}^{-1}$ , koje su potrebne za praktičnu primjenu. Stupnjevitim reakcijama polimerizacije podliježu monomeri koji sadrže karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine.

Lančane reakcije imaju tipični mehanizam lančanih reakcija s najmanje tri stupnja elementarnih reakcija: inicijacija (početak reakcija), propagacija (rast lanca) i terminacija (prekid rasta lanca). Lančana reakcija počinje reakcijom aktivnih dijelova inicijatora (slobodni radikal, ion ili koordinativni kompleks) s molekulama monomera, nakon čega slijedi vrlo brza reakcija propagacije, sukcesivnim reagiranjem velikog broja molekula monomera s aktivnim česticama. Time raste i broj uzajamnog reagiranja aktivnih polimernih molekula i terminacija ukupne reakcije. Molekulska masa nastalog polimera ne mijenja se značajno tijekom polimerizacije, te tako vrijeme trajanja reakcije ne utječe na veličinu molekulne mase već samo na konverziju. Lančane polimerizacije obuhvaćaju reakcije radikalskih, anionskih, kationskih i koordinativnih mehanizama. Ovakvim reakcijama polimerizacije nastaju polimeri velikih molekulnih masa, od nekoliko desetaka tisuća do nekoliko milijuna. Zbog prirode reakcije se u lančanim polimerizacijama moraju koristiti samo vrlo čisti monomeri i pomoćne tvari, u protivnom ne dolazi do nastajanja polimera ili se ne postižu dovoljno velike molekulske mase. Lančanim reakcijama polimerizacije podliježu vinilni i ciklički spojevi.



Prema rasporedu ponavljanih jedinica ( $M_1$  i  $M_2$ ) razlikujemo statističke (sadrže makromolekule s nepravilnim, statističkim poretom), alternirajuće (sadrže naizmjenični poredak), cijepljene (ponavljane jedinice jedne vrste su kao bočne grane cijepljene na glavni lanac druge vrste ponavljajuće jedinice) i bločne kopolimere (sadrže vrlo duge sekvence pojedinih ponavljanih jedinica):



**Slika 1.** Vrste kopolimera s obzirom na raspored ponavljajućih jedinica.<sup>[4]</sup>

## 2.1. Radikalna (ko)polimerizacija

Radikalne polimerizacije imaju određene prednosti u odnosu na druge vrste polimerizacije – kinetika procesa je dobro definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija, lako se provodi i u vodenom mediju jer slobodni radikali ne reaguju s molekulama vode pa se radikalna polimerizacija može osim u masi i otopini provesti i u suspenziji i emulziji, što su važni tehnološki procesi. Održavanje izotermnih uvjeta procesa omogućeno je time što je monomer dispergirani u vodenoj fazi, a nastali polimeri se uglavnom lako odvajaju i obrađuju.

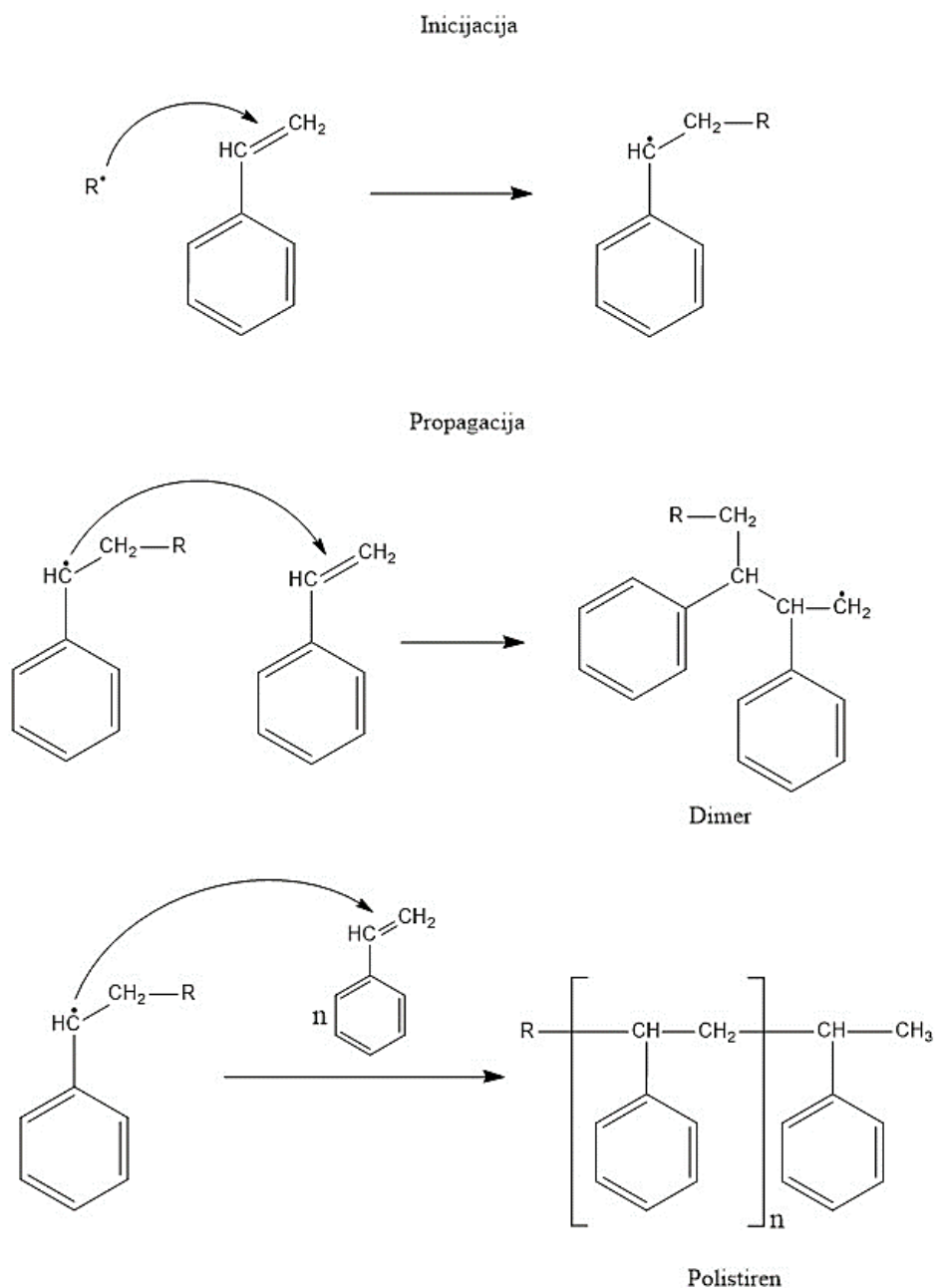
*Inicijacija* je prvi stupanj, početak reakcije polimerizacije gdje reagiraju „primarni radikal“ i monomerna jedinica, a podrazumijeva i nastajanje primarnog radikala. Slobodni radikali su vrlo reaktivne molekule ili atomi jer imaju jedan nespareni elektron (označuju se točkom), a nastaju homolitičkom razgradnjom određenih kemijskih spojeva – *inicijatora* – uobičajeno peroksida ili azospojeva. Inicijatori imaju relativno male energije disocijacije karakterističnih kemijskih veza i u uvjetima polimerizacijskih reakcija se uobičajeno toplinski i homolitički razlažu. Razgradnja se može izazvati i na druge načine, primjerice energijom zračenja ili kemijskom reakcijom i sl. Traženu homolitičku razgradnju postiže samo mali broj kemijskih

spojeva koji sadrže  $-O-O-$ ,  $-S-S-$ ,  $=N-O-$  ili  $-N=N-$  funkcionalne skupine. Reakcija inicijacije se odvija u dva stupnja: homolitičko razlaganje inicijatora i reakcija adicije primarnog radikala na monomer. Konstanta brzine adicije primarnog radikala na monomer je nekoliko potencija veća od konstante brzine homolitičke ragnaradnje tako da je prvi stupanj odlučujući za ukupnu reakciju inicijacije. Isto tako je aktivacijska energija razlaganja inicijatora veća od aktivacijske energije potrebne za adiciju monomerne molekule i adiciju ostalih monomera, tako da su brzina reakcije inicijacije i ukupne polimerizacije određene brzinom razlaganja inicijatora. Brzina raspada, zbog velike energije aktivacije, veoma ovisi o temperaturi. Zato za svaki inicijator postoji određeno temperaturno područje pogodno za proces polimerizacije, jer pri nižim temperaturama nastajanje slobodnih radikala je presporo, a pri višim prebrza. Za određeni proces polimerizacije odabire se inicijator koji pri odgovarajućoj temperaturi reakcija ima vrijeme poluraspada od 2 do 4 sata. Tijekom procesa polimerizacije samo dio ukupne količine prisutnog inicijatora nakon razlaganja sudjeluje u reakciji inicijacije, što se označava kao djelotvornost inicijatora ( $f$ ) i iznosi od 0,5 – 0,8, najčešće 0,5. Djelotvornost se smanjuje dvjema reakcijama – prijenosom lančane reakcije na inicijator (umjesto nastajanja dviju radikalskih čestica nastane samo jedna) i sporednim reakcijama utjecajem okruženja (reakcije s molekulama otapala).

*Propagacija*, drugi stupanj procesa polimerizacije, reakcija je rasta polimernog lanca uzastopnom adicijom velikog broja molekula monomera, u kojoj su međuproizvodi uvijek makromolekulni radikali s konstantom brzine reakcije koja se smatra neovisnom o duljini propagirajućeg lanca i za većinu monomera iznosi  $10^2$ - $10^4$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Propagacija je vrlo brza jer ne uključuje reakciju reaktivnih skupina nego samo pomak elektrona.

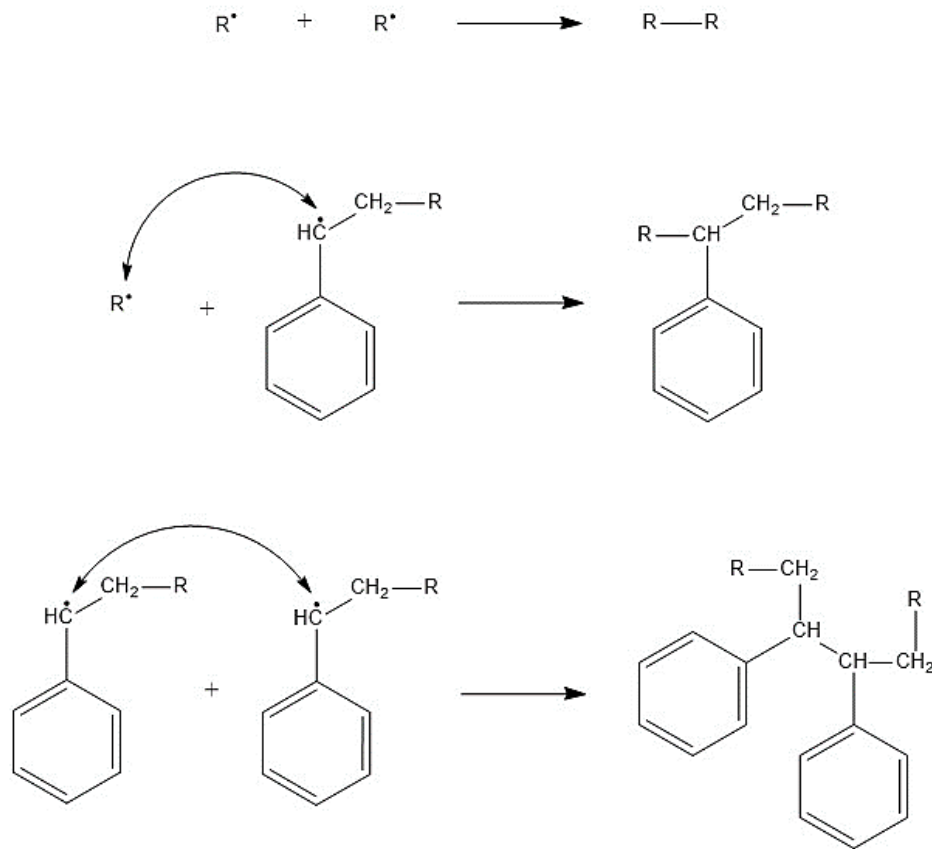
*Terminacija*, reakcija zaustavljanja rasta polimernog lanca, odvija se na dva načina – povezivanjem, odnosno kombinacijom makroradikala i/ili prijenosom, odnosno disproporcioniranjem makromolekula. U toj reakciji dolazi do prijenosa elektrona s reaktivnog vodikovog atoma u  $\beta$ -položaju prema radikalnom centru na drugu molekulu slobodnog radikala i nastaje spoj s dvostrukom vezom i zasićena molekula. Udjel pojedinog načina terminacije u ukupnoj reakciji ovisi o vrsti makromolekula i uvjetima procesa. Terminacija se pretežito zbiva reakcijom kombinacije, a udjel disproporcioniranja raste s porastom steričkih smetnji približavanjem makromolekula i povećanjem broja  $\beta$ -vodikovih atoma. Tako makroradikali stirena pretežito terminiraju gotovo isključivo reakcijom kombinacije, a metil-metakrilat disproporcioniranjem. Udjel disproporcioniranja također raste povećanjem temperature. Uobičajene vrijednosti za ukupnu konstantu brzine reakcije terminacije iznose  $10^6$ - $10^8$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. S obzirom na mehanizam terminacije je stupanj

polimerizacije dobivenog polimera u reakciji (re)kombinacije dvostruko veći od stupnja polimerizacije polimera dobivenog reakcijom disproporcioniranja. Reakcija disproporcioniranja dovodi do stvaranja dugolančanih granatosti, tj. nastajanja cijepljenih (granatih) polimernih sustava, dok se rekombinacijom dobivaju molekulno umrežene strukture. Radikalску polimerizaciju stirena kroz stupnjeve prikazuju slike 2 i 3.



**Slika 2.** Inicijacija i propagacija reakcije polimerizacije stirena.

### Terminacija

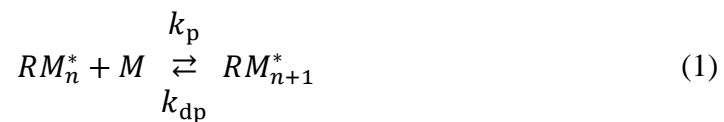


**Slika 3.** Terminacija radikalne polimerizacije stirena.

*Brzina reakcije radikalne polimerizacije*, se uglavnom prikazuje kao smanjenje koncentracije monomera u određenom vremenu, odnosno kao brzina reakcije propagacije jer u tom stupnju reagira velika većina monomera, a zanemarivo mali broj reagira u stupnju inicijacije. Ravnoteža između brzine nastajanja radikala u stupnju inicijacije i brzine nestajanja u stupnju terminacije se vrlo brzo uspostavlja, uglavnom već u nekoliko sekundi nakon početka polimerizacije. Iako je koncentracija propagirajućih radikala stalna tijekom polimerizacije, vijek trajanja pojedinog radikala je vrlo kratak, a novi se stvaraju emisijom primarnog radikala koji je nastao razlaganjem inicijatora. Zato se koncentracija inicijatora, odnosno omjer koncentracija monomera i inicijatora tijekom polimerizacije ne smije znatno mijenjati ili mora biti stalan. Taj je uvjet ispunjen za niske konverzije kada je trajanje reakcije polimerizacije kraće od vremena poluraspada inicijatora, a u protivnom se snižuje temperatura kako bi se povećalo vrijeme poluraspada inicijatora ili se inicijator stalno dodaje u reakcijsku smjesu, brzinom koja je jednaka brzini njegove dekompozicije.

Brzina polimerizacije je, osim o konstantama brzine elementarnih stupnjeva, ovisna i o temperaturi – u skladu sa smanjivanjem odgovarajućih energija aktivacije za određene stupnjeve polimerizacije povećanjem temperature povećava se i brzina ukupne polimerizacije. Stupanj polimerizacije obrnuto je razmjernom drugom korijenu koncentracije inicijatora i ukupnoj brzini polimerizacije, a izravno razmjernom koncentraciji monomera. Zato radikalskom polimerizacijom u otopini ili masi nije moguće istovremeno povećati brzinu i stupanj polimerizacije. Stupanj polimerizacije se naglo smanjuje porastom temperature zbog smanjivanja aktivacijskih energija te zbog porasta vrijednosti konstanta prijenosa.

Osim strukture, čistoće i koncentracije sirovina te uvjeta reakcije, treba imati na umu i činjenicu da je reakcija polimerizacije reverzibilna, odnosno da pri određenoj temperaturi dolazi do sljedeće ravnoteže:

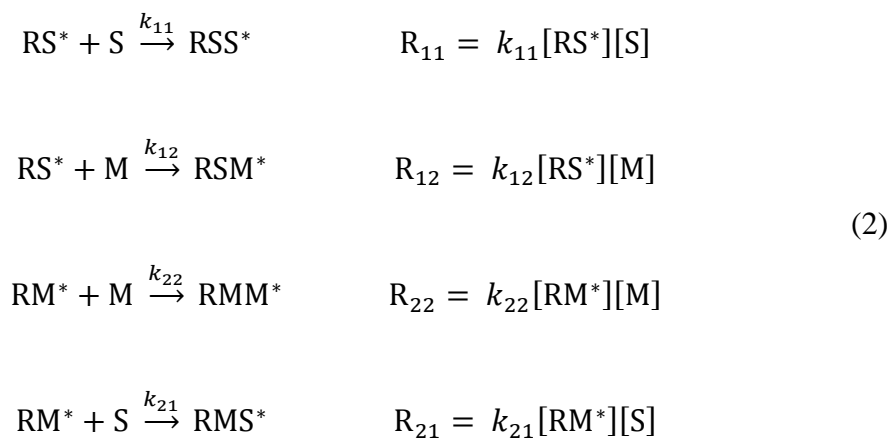


U ravnoteži su brzine reakcija polimerizacije,  $k_p$ , i depolimerizacije,  $k_{dp}$ , izjednačene pa je stalna i koncentracija monomera ( $-d[M]/dt = 0$ ), a temperatura se u tim uvjetima naziva granična temperatura,  $T_c$  (engl. *ceiling temperature*). Iznad  $T_c$  se ne dobiva više polimera jer se depolimerizira toliko polimera koliko je i nastalo. Međutim,  $T_c$  je za većinu komercijalnih monomera značajno iznad temperature polimerizacije. Zbog ravnotežne reakcije polimerizacije ni teorijski nije moguće provesti potpunu pretvorbu monomera u polimer – uvijek postoji određena ravnotežna koncentracija neizreagiranog monomera, iako je ona za sustave s većim  $T_c$  relativno mala.

Reakcije polimerizacije se u većini slučajeva proizvodnje provode do potpune pretvorbe monomera u polimer, međutim kod takvih visokih konverzija se uočavaju određena odstupanja od kinetičkih zakonitosti koja vrijede pri niskim konverzijama. Odstupanja ovise o vrsti i koncentraciji monomera te uvjetima u kojim se događa reakcija, a najznačajni su veliki porast brzine polimerizacije s porastom konverzije – tzv. autoakceleracija ili gel-efekt, povećanje molekulske mase te povećanje dugolančane granatosti produkta. Do toga dolazi zbog smanjivanja pokretljivosti makromolekulnih radikala s povećavanjem viskoznosti, odnosno smanjivanja brzine reakcije terminacije koja postaje kontrolirana difuzijom. Dobrim se odabirom vrste i koncentracije inhibitora mogu potpuno poništiti učinci gel-efekta, kao i smanjenjem početne koncentracije monomera te smanjenjem viskoznosti sustava povećanjem

temperature ili polimerizacijom u otapalu. Jedan od monomera korišten u ovom radu, metilmetakrilat, ima jako izražen gel-efekt.

Reakcije kopolimerizacije odvijaju se vrlo slično reakcijama homopolimerizacije, pretežito mehanizmom lančanih reakcija, ali su mehanizmi i brzine pojedinačnih reakcija potpuno drugačije zbog različitih vrsta monomera, koji stvaraju različite vrste polimernih radikala različitih reaktivnosti. Tako u stupnju propagacije postoji više načina kombinacije monomera i rastućeg polimernog lanca, ovisno o broju monomera. Primjerice, u reakciji kopolimerizacije stirena i metilmetakrilata postoje ove mogućnosti:



U navedenim izrazima  $[\text{RS}^*]$  i  $[\text{RM}^*]$  su koncentracije radikala bilo kojeg stupnja polimerizacije,  $[\text{S}]$  i  $[\text{M}]$  su koncentracije monomera, a  $k$  su odgovarajuće konstante brzina reakcija. Svaka moguća reakcija ima odgovarajuću konstantu brzine reakcije  $k$ . Omjer konstanti brzine reakcija homopolimerizacije i kopolimerizacije karakteristična je veličina reakcija kopolimerizacija i označava se kao *omjer kopolimerizacijske reaktivnosti* ( $r$ ):

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21} \tag{3}$$

Taj omjer pokazuje relativnu reaktivnost polimernog radikala prema monomeru iste vrste i prema drugom monomeru. Uslijed razlika u njihovoj reaktivnosti, sastav kopolimera se redovito razlikuje od početnog sastava smjese monomera. Reaktivniji monomer ( $r > 1$ ) brže se ugrađuje u polimerne molekule, a manje reaktivan zaostaje u monomernoj smjesi. Zbog te stalne promjene sastava smjese monomera tijekom reakcije nastaje, pri višim konverzijama

(masena konverzija > 10%), kopolimer vrlo heterogenog sastava što značajno pogoršava njegova konačna svojstva, posebice mehanička i optička.

Brzina kopolimerizacije iskazana kao brzina smanjenja koncentracije monomera korištenih u ovom radu, stirena i metilmetakrilata, iskazuje se ovim jednadžbama:

$$\begin{aligned} -d[S]/dt &= k_{11}[RS^*][S] + k_{21}[RM^*][S] \\ -d[M]/dt &= k_{22}[RM^*][M] + k_{12}[RS^*][M] \end{aligned} \quad (4)$$

A njihov omjer određuje sastav kopolimera jer se monomeri iz monomerne smjese ugrađuju u kopolimer:

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{k_{11}[RS^*][S] + k_{21}[RM^*][S]}{k_{22}[RM^*][M] + k_{12}[RS^*][M]} \quad (5)$$

Kao i kod homopolimerizacijskih reakcija, koncentracija radikala vrlo brzo nakon početka reakcije postiže stalnu ravnotežnu vrijednost:

$$d[RS^*]/dt = d[RM^*]/dt = 0 \quad (6)$$

Zbog čega je brzina pretvorbe jednog radikala u drugi također uravnotežena:

$$k_{12}[RS^*][M] = k_{21}[RM^*][S] \quad (7)$$

Iz toga slijedi izraz za koncentraciju radikala:

$$[RS^*] = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[S]}{[M]} [RM^*] \quad (8)$$

Uvrštavanjem izraza za  $[RS^*]$  jednadžba (5) poprima oblik:

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM^*][S]^2}{[M]} + k_{21}[RM^*][S]}{k_{22}[RM^*][M] + \frac{k_{12}k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM^*][M][S]}{[M]}} \quad (9)$$

Eliminiranjem teško mjerljive koncentracije radikala (djeljenjem s  $k_{21}[\text{RM}^*][\text{S}]$ ) dobiva se:

$$\frac{d[\text{S}]}{d[\text{M}]} = \frac{k_{11}/k_{12} [\text{S}]/[\text{M}] + 1}{k_{22}/k_{21} [\text{M}]/[\text{S}] + 1} \quad (10)$$

Uvrštavanjem omjera kopolimerizacijske reaktivnosti  $r_1$  i  $r_2$ , dobiva se *jednadžba kopolimerizacije*:

$$\frac{d[\text{S}]}{d[\text{M}]} = \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} \times \frac{r_1[\text{S}] + [\text{M}]}{r_2[\text{M}] + [\text{S}]} \quad (11)$$

Koja određuje ovisnost sastava kopolimera o sastavu smjese monomera za vrlo male konverzije, dakle trenutnog sastava. Nju su 1944. istovremeno postavile tri skupine autora (F.R. Mayo i F.M. Lewis; F.T. Wall, Jr.; T. Alfrey i G. Goldfinger). Moguće ju je i prikazati na način da se odrede molni udjeli monomera ( $f$ ) i sastava trenutno nastalog polimera ( $F$ ):

$$f_1 = \frac{[\text{S}]}{[\text{M}] + [\text{S}]} \quad \text{i} \quad f_2 = 1 - f_1; \quad F_1 = \frac{d[\text{S}]}{d[\text{M}] + d[\text{S}]} \quad \text{i} \quad F_2 = 1 - F_1 \quad (12)$$

Budući da je  $[\text{S}] + [\text{M}] = 1$ , sastav kopolimera poprima oblik:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2} \quad (13)$$

Kad su poznate vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, moguće je izračunati sastav nastalog kopolimera iz poznatog sastava smjese monomera u kojoj je molni udio monomera S jednak  $f_1$ . U većini reakcija kopolimerizacije  $F_1$  se razlikuje od  $f_1$  zbog razlika u reaktivnosti monomera.

Na sastav dobivenog kopolimera utječe struktura monomera, a taj utjecaj se može ravnati na polarne, rezonante i steričke. *Polarni utjecaj* značajan je u reakcijama kopolimerizacije, u odnosu na reakcije homopolimerizacije, jer što je razlika polarности reagirajućih monomera veća, veća je i njihova sklonost međusobnoj reakciji. Polarni utjecaj može biti od monomera koji privlače elektrone ili koji ih doniraju. *Rezonantna stabilizacija* se odnosi na radikale monomera, a stabiliziraju se zbog utjecaja skupina oko višestrukih veza – stabilnost im se znatno povećava s porastom broja mogućih interakcija  $\sigma$ -veze, odnosno s porastom broja



elektrona koji sudjeluju u delokalizaciji (radikal na tercijarnom C-atomu je stabilniji od onog na sekundarnom odnosno primarnom). *Sterički utjecaj* se odnosi na razmještaj supstituenata u prostoru, i može biti nepovoljan za reakcije polimerizacije. Primjerice, kod monosupstituiranih i 1,1-disupstituiranih etilena reaktivnost je približno jednaka, no naglo se smanjuje kod 1,2-disupstituiranih monomera, s tim da je *trans*-izomer daleko reaktivniji od *cis*-izomera.<sup>[3]</sup>

Kopolimerizacijske aktivnosti se mogu odrediti na više načina, ali se svi postupci temelje na eksperimentalnom određivanju sastava smjese monomera i nastalog kopolimera u velikom rasponu, dok se vrijednosti omjera kopolimerizacijske reaktivnosti ( $r_1$  i  $r_2$ ) najčešće računaju iz linearnog oblika jednadžbe kopolimerizacije. Prema načinu obrade podataka razlikujemo numeričke i grafičke metode, a prema vrsti ekperimentalnih podataka metode koje ne razmatraju utjecaj konverzije (niske konverzije > 10 %) i one koje razmatraju utjecaj konverzije. U ovom se radu koriste linerane metode Finneman-Rossova, invertirana Finneman-Rossova Kelen-Tüdősova, proširena Kelen-Tüdősova te nelinearna Tidwell-Mortimer metoda.<sup>[4][5]</sup>

*Finneman-Ross* grafička je metoda koja polazi od jednadžbe kopolimerizacije (11) iz koje proizlazi vrijednost za kopolimerizacijsku reaktivnost:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \left( 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right\} \quad (14)$$

Ako se omjeri koncentracija monomera i kopolimera označe s:

$$a = [M_1]/[M_2] \quad b = d[M_1]/d[M_2] \quad (15)$$

dobiva se:

$$r_2 = r_1 \frac{a^2}{b} + \left( \frac{a}{b} - a \right) \quad (16)$$

Pravac se dobiva tako da se vrijednosti za apscisu označe sa  $H = -a^2/b$ , a za ordinatu s  $G = -a/(1 - 1/b)$ . Nagib toga pravca daje vrijednost  $r_1$ , a odječak  $r_2$ .

*Invertirana Finneinan-Rossova* daje obrnute rezultate, odnosno vrijednost odječka daje  $r_1$ , a nagib pravca daje vrijednost  $r_2$ , prema jednadžbi pravca:

$$\frac{G}{H} = -r_1 \frac{1}{H} + r_2 \quad (17)$$

*Kelen i Tüdős* preveli su jednadžbu kopolimerizacije u jednadžbu pravca, s tim da su  $\eta$  i  $\xi$  varijable dobivene iz omjera početnog sastava monomera ( $x = m_1/m_2$ ) i trenutačno nastalog kopolimera ( $y = m_1/m_2$ ), a uveli su i korekcijski faktor  $\alpha$ , uvrštavanjem kojeg jednadžba poprima oblik:

$$\frac{H}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \times \frac{H}{\alpha + H} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (18)$$

Gdje su

$$G = (y - 1) \times x/y, \quad H = x^2/y \quad (19)$$

Odnosno

$$\eta = G/(\alpha + H), \quad \xi = H/(\alpha + H) \quad (20)$$

Čime se dobiva:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \times \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (21)$$

Vrijednosti  $\eta$  i  $\xi$  izračunaju se iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti, a  $\eta$  može imati vrijednost samo između 0 i 1. Računski ili grafičkim prikazom  $\eta$  kao funkcije  $\xi$  u koordinatnom sustavu se pri  $\xi = 1$  dobiva vrijednost za  $r_1$ , dok odsječak na ordinati daje vrijednost  $-r_2/\alpha$ . Korekcijski faktor  $\alpha$  izračuna se kao drugi korijen vrijednosti produkta minimalne ( $H_m$ ) i maksimalne vrijednosti ( $H_M$ ) za  $H$ :

$$\alpha = (H_m \times H_M)^{0,5} \quad (22)$$

A omogućuje jednoličan i simetričan raspored eksperimentalnih vrijednosti za sve početne koncentracije monomera. Linearna ovisnost  $\eta - \xi$  i pravilan raspored izračunatih vrijednosti

ujedno ukazuju na valjanost eksperimentalnih podataka odnosno valjanost jednadžbe kopolimerizacije za ispitivani sustav.

*Proširena Kelen-Tüdős* redefinira parametre  $\eta$  i  $\xi$  uzimajući u obzir konverziju, izrazom za parcijalnu molarnu konverziju drugog i prvog monomera, te parametra  $Z$ :

$$\zeta_2 = W \times \left( \frac{\mu + x}{\mu + y} \right) \quad \zeta_1 = \zeta_2 \times \left( \frac{y}{x} \right) \quad Z = \frac{\log(1 - \zeta_1)}{\log(1 - \zeta_2)} \quad (23)$$

Gdje je  $W$  masena konverzija polimerizacije a  $\mu$  omjer molekulskih masa monomera 1 i 2. Vrijednosti za ostale parametre definirane su izrazima:

$$F = y/Z^2; \quad G = (y - 1)/Z; \quad \eta = G/(\alpha + H); \quad \xi = F/(\alpha + H) \quad (24)$$

Jednadžba pravca je ista (jednadžba 21) te se vrijednosti za  $r_1$  i  $r_2$  i korekcijski faktor  $\alpha$  dobivaju na isti način kao kod obične Kelen-Tüdősove metode.

*Nelinearna metoda Tidwell-Mortimer* polazi od jednadžbe kopolimerizacije (jednadžba 13) na koju primijenjuju Boxovu modifikaciju Gauss-Newtonove nelinearne regresijske analize. Problem se svodi na traženje vrijednosti parametara  $r_1$  i  $r_2$  za koje će funkcija cilja poprimiti minimum:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (F_{2E}^i - F_{2R}^i)^2}{n} \quad (25)$$

$F_{2E}^i$  je putem eksperimenta određen udjel monomernih jedinica drugog monomera u kopolimeru, a  $F_{2R}^i$  je prema jednadžbi 13 računski određen udjel istih monomernih jedinica za  $i$ -ti od  $n$  eksperimenata. Funkcija cilja predstavlja srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i računski određenih sastava kopolimera i određena je jednadžbom 24. U točki optimuma ta jednadžba poprima minimalnu vrijednost i time određuje rješenje za parametre  $r_1$  i  $r_2$ . Metoda po Gauss-Newton-Boxu gradijentna je metoda optimiranja budući da proračun obuhvaća i izračunavanje parcijalnih derivacija  $\delta F_2/\delta r_1$  i  $\delta F_2/\delta r_2$ . Ovako definiran postupak ne uzima u obzir konverziju monomera pa je ograničen samo na eksperimente kod kojih je kopolimerizacija provedena do niskih konverzija. Omjere reaktivnosti prema Tidwell-

Mortimerovoj metodi, potrebno je odrediti pomoću prikladnog programskog jezika (npr. MatLAB ili Wolfram Mathematica). Nakon toga je potrebno u glavnom programu unijeti poznate vrijednosti za sastav monomera u pojnoj smjesi, zatim izračunate vrijednosti sastava kopolimera te inicijalne vrijednosti omjera reaktivnosti (izračunate prema jednoj od linearnih metoda, najčešće Kelen-Tüdősove ).<sup>[5]</sup>

Prema vrijednosti kopolimerizacijske reaktivnosti monomera reakcije kopolimerizacije se razvrstavaju na nekoliko skupina i uobičajeno se grafički prikazuju ovisnošću sastava kopolimera o sastavu smjese monomera (slika 4):

#### 1. Idealna kopolimerizacija

U ovom slučaju su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti podjednaki i jednaki jedinici,  $r_1 = 1$  i  $r_2 = 1$ , i dolazi do stvaranja kopolimera sa statističkim rasporedom ponavljajućih jedinica, tj. sastav kopolimera jednak je sastavu smjese monomera.

#### 2. Azeotropna kopolimerizacija

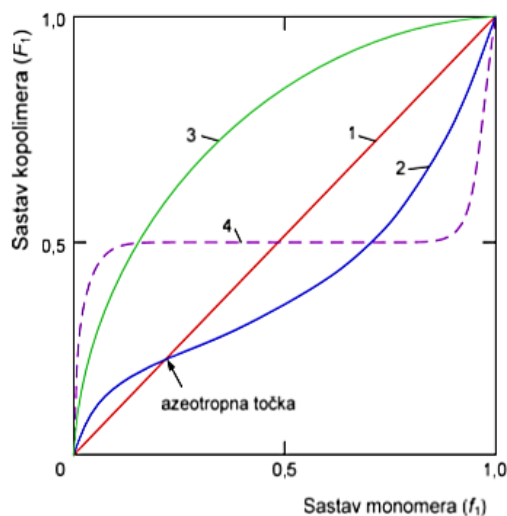
Kod azeotropne kopolimerizacije su  $r_1$  i  $r_2 < 1$  i pretežito se stvaraju alternirajući kopolimeri koji u određenom sastavu – azeotropnom – imaju isti sastav kao i smjesa monomera, što se očituje kao točka – *azeotropna točka* – u kojoj krivulja siječe dijagonalu. Reakcija iz smjese azeotropnog sastava može se provoditi i do potpune konverzije uz nastajanje homogenog, jednoznačnog sastava kopolimera.

#### 3. Simetrična kopolimerizacija

U ovom slučaju su  $r_1 \gg 1$  i  $r_2 \ll 1$  (ili obrnuto) i kopolimer sadrži uvijek više ponavljanih jedinica jednog monomera nego u početnoj smjesi i pri visokim koncentracijama zaostaje samo drugi monomer koji onda stvara homopolimer.

#### 4. Alternirajuća kopolimerizacija

Odvija se kada prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo s monomerom druge vrste jer je  $r_1 = 0$  i  $r_2 = 0$ . Nastaje alternirajući kopolimer ekvimolarnog sastava, bez obzira ba sastav smjese monomera.



**Slika 4.** Vrste reakcija kopolimerizacije: 1 – idealna; 2 – neidealna s azeptropnom točkom; 3 – neidealna neazeotropna; 4 – alternirajuća kopolimerizacija.<sup>[4]</sup>

Osim kod idealne kopolimerizacije kod koje je sastav kopolimera jednak sastavu smjese monomera, povećanjem konverzije se taj sastav stalno mijenja. Sastav kopolimera dobiven kod viših konverzija je prosjek sastava nastalih tijekom reakcije u skladu s promjenom sastava monomera. Ako se želi dobiti kopolimer određenog sastava koriste se dvije metode – stalno doziranje dodatne količine reaktivnijih monomera kako bi se osigurao odgovarajući omjer koncentracija ili se reakcija kopolimerizacije zaustavlja kod stupnja konverzije pri kojem nastaje homogeni kopolimer.

## 2.2. Karakterizacija dobivenih kopolimera

### 2.2.1. Analiza sastava kopolimera nuklearnom magnetskom rezonancijom

Nuklearna magnetska rezonancija vrlo je rasprostranjena spektroskopska metoda za ispitivanje strukture organskih spojeva koja se temelji na tome da jezgre kemijskih elemenata koje imaju neparni broj protona ili neutrona rotiraju oko svoje osi, odnosno imaju spin. Rotacija jezgre – spin – karakterizirana je kvantnim brojem ukupnog spina jezgre  $I$ . Ako je različit od nule inducira se magnetski moment i jezgra se ponaša kao magnetski dipol. Preko 100 elemenata se može detektirati NMR analizom, ali od najveće praktične važnosti su izotop vodika ( $^1\text{H}$ ) i

manje zastupljeni izotop ugljika ( $^{13}\text{C}$ ) jer su najčešće prisutni u organskim spojevima te im spinski broj iznosi  $\frac{1}{2}$ . Obje jezgre imaju dvije orijentacije u magnetskom polju: u istom smjeru i suprotno od magnetskog polja.

Kod procesa nuklearne magnetske rezonancije jezgre apsorbiraju energiju ulaznog zračenja ako se oscilirajuća električna komponenta zračenja izjednači s frekvencijom električnog polja generiranog vrtnjom jezgre. Apsorpcijom energije dobivamo drugačiju raspodjelu jezgara te su jezgre u rezonanciji s dolaznim zračenjem. Razlika u energiji proporcionalna je jakosti magnetskog polja.

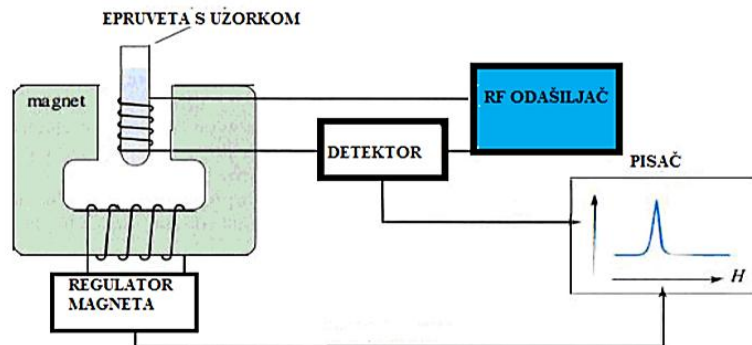
Spektri se mjere u otapalu bez vodika ili u takvom otapalu gdje je signal vodikovih atoma takav da ne smeta rezultatu mjerenja ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$  i sl.). Otapala imaju frekvenciju rezonancije u sasvim drugom području od onog gdje mjerimo pikove. Standard je TMS (tetrametilsilan) koji nije toksičan, jeftin i inertan je, ima samo jedan signal te je pogodan i za  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Kod snimanja NMR spektara se uzorak ne troši, samo se otapa.

Položaj signala u NMR spektru naziva se kemijski pomak. Kemijski pomak jezgre funkcija je elektronske gustoće oko jezgre i odražava njenu elektronsku okolinu jer na jezgru djeluje, osim magnetskog polja primjenjenog u eksperimentu, magnetsko polje koje je inducirano gibanjem elektrona oko jezgre, te je time kemijski pomak osjetljiv na konfiguraciona i konformaciona obilježja molekule (primjer *induktivnog efekta* – ako su u blizini promatrane jezgre nalazi elektronegativniji atom koji će elektrone privući sebi, susjedne jezgre ostat će nezasjenjene i njihovi signali pomicat će se prema nižem polju; efekt je jači ako je više elektronegativnih atoma). Uzevši tu činjenicu u obzir se broj signala u NMR spektru može predvidjeti utvrđivanjem broja protona koji su u istom okruženju, odnosno koji imaju istu kemijsku okolinu i time daju samo jedan signal. Dogovorno spektar se snima slijeva na desno u smjeru povećanja magnetnog polja i izražava se u  $\delta$ -skali kao dijelovi na milijun (*ppm*) umjesto jedinicama frekvencije kako bi definirana vrijednost kemijskog pomaka bila neovisna o vanjskom magnetskom polju i frekvenciji instrumenta.

Kod  $^1\text{H}$  spektra intenzitet i integral površine signala ovisi, tj. proporcionalan je broju protona (atoma vodika) dok su signali u  $^{13}\text{C}$  NMR spektru oštri i točni te ne zahtjevaju integraciju.

NMR spektrometar sastoji se od četiri glavna dijela: magneta koji stvara magnetsko polje; odašiljača elektromagnetskog zračenja (RF odašiljač) koji emitira zračenje određene frekvencije; detektora koji bilježi promjene energije apsorpcije i emisije te pisara koji iscrtava spektar ovisnosti apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju.<sup>[6][7]</sup>

Pojednostavljena shema NMR spektrometra sa svim glavnim dijelovima prikazuje slika 5.



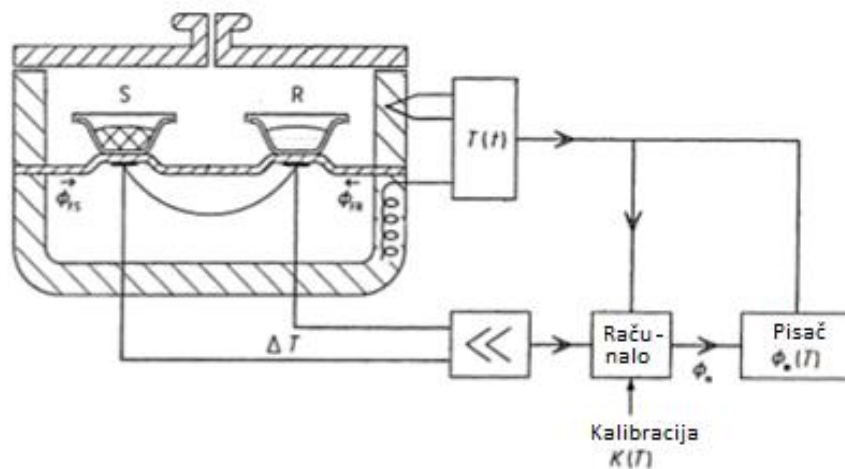
Slika 5. Shema NMR spektrometra.<sup>[1]</sup>

### 2.2.2. Određivanje faznih prijelaza diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je instrumentalna analitička metoda u kojoj se mjeri promjena temperature u uzorku u odnosu na referentni uzorak kao funkcija temperature ili vremena u kontroliranoj atmosferi pri programiranoj promjeni temperature.

DSC omogućuje relativno brzo određivanje toplinskih prijelaza i određenih reakcija na malim uzorcima (miligrami) u širokim temperaturnim rasponima i uz zadovoljavajuću točnost. Primjenjuje se u karakterizaciji materijala (osobito polimera), komparativnim mjerenjima (kontrola kvalitete, identifikacija tvari ili mješavina), ispitivanjima stabilnosti, procjeni faznih dijagrama, procjeni kompatibilnosti polimernih mješavina, određivanju čistoće, kinetičkim ispitivanjima itd. Dakle, određuje se staklište, talište, temperatura kristalizacije, specifični toplinski kapacitet, toplina reakcije, kemijski procesi (polimerizacija, umreženje, vulkanizacija, oksidacija, razgradnja) itd.<sup>[8]</sup>

Karakteristična značajka DSC mjernog sustava je dizajn dvostrukog tipa i izravno zabilježavanje razlike u mjerenjima dvaju istovrsnih mjernih sustava – taj signal razlike je bitna karakteristika koji je proporcionalan brzini toplinskog protoka, a ne toplini kao kod većine klasičnih kalorimetra što omogućuje promatranje vremenske ovisnosti toplinskih prijelaza. Drugo važno svojstvo dinamičan je način rada – tako se temperatura može održavati ne samo konstantnom već i mijenjati unaprijed određenom brzinom uz moguće preklapajuće modulacije. Razlikujemo izotermno mjerenje gdje se toplinski tok mijenja s vremenom dok je temperatura konstanta, te neizotermno mjerenje gdje se toplinski tok mijenja s temperaturom.



Slika 6. DSC aparatura.<sup>[11]</sup>

Tipična DSC aparatura (slika 6) sastoji se od grijaćeg elementa, nosioca uzorka, pojačala signala, termoparova, temperaturnog programatora, pisača te opreme za postizanje kontrolirane atmosfere. Dinamička DSC mjerenja provode se na uzorcima ispitivanim u zatvorenim aluminijskim posudicama, uz različite brzine grijanja te u struji dušika.<sup>[9]</sup>

Za optimalnu učinkovitost uzorak treba težiti <10 mg, biti što je moguće ravniji i tanji i ravnomjerno postavljen na podlogu posude. Uzorak mora biti reprezentativan za materijal u cjelini, a donja granica mase uzorka određuje homogenost uzorka – to se posebno odnosi na kompozite i polimerne mješavine, gdje često masa bude i više od 10 mg za reprezentativni uzorak. Za velike količine uzorka, treba smanjiti brzinu zagrijavanja kako bi se kompenzirao povišeni temperaturni gradijent u uzorku.

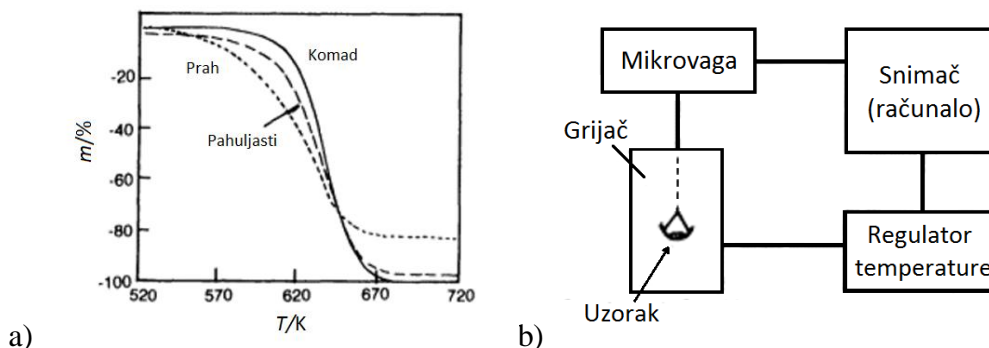
Kod DSC analze potrebno je programirati eksperiment unaprijed, što podrazumijeva odabir metode, odabir brzine zagrijavanja ili hlađenja te određivanje temperaturnog područja mjerenja ovisno o uzorku. Povezivanje DSC s termogravimetrijom (TG) je od posebne važnosti. Pored informacija o promjenama brzine toplinskog protoka i toplinskih prijelaza, TG signal daje informacije o mogućim hlapljivim komponentama u uzorku te koje se promjene mase pripisuju prijelazima.<sup>[8][10][11]</sup>



### 2.2.3. Termogravimetrijska analiza toplinske stabilnosti

Termogravimetrija (TG) je vrsta termičke analize koja ispituje promjenu mase uzorka kao funkciju temperature u neizotermnom (dinamičkom) načinu rada ili kao funkciju vremena u izotermnom načinu rada. Promjenu mase ne uzrokuju svi termički procesi (primjerice taljenje, kristalizacija ili stakleni prijelaz), ali procesi poput desorpcije, adsorpcije, sublimacije, isparavanja, oksidacije, redukcije i raspada uzorka uzrokuju promjenu. TG se koristi za karakteriziranje razgradnje i toplinske stabilnosti materijala u različitim uvjetima i za ispitivanje kinetike fizikalno-kemijskih procesa koji se pritom pojavljuju u uzorku. Detektirana promjena mase ovisi o korištenim eksperimentalnim uvjetima – masa uzorka, volumen i oblik, oblik i priroda nositelja uzorka, priroda i tlak atmosfere u komori te brzina skeniranja. Primjer uobičajenih TG krivulje, u ovom slučaju ovisne o obliku i volumenu uzorka, prikazuje slika 7a.<sup>[10]</sup>

TG krivulje se bilježe pomoću tzv. termovage (eng. *thermobalance*). Glavni elementi termalne vage su elektronska mikrovaga, grijač, regulator temperature i instrument za simultano snimanje izlaza informacija tih uređaja. Termalna vaga shematski je prikazana na slici 7b.

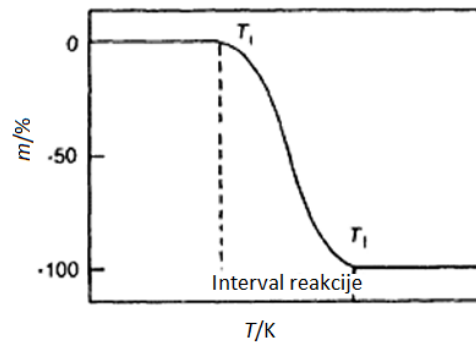


**Slika 7.** a) različitost TG krivulja ovisno o fizikalnim karakteristikama uzorka; b) shema TGA aparature.<sup>[10]</sup>

TG analiza može se provesti u različitim atmosferskim uvjetima, koji uključuju visoki tlak (do 300 MPa), vakuum (do  $10^{-3}$  Pa) i atmosferski tlak u prisutnosti inertnih, korozivnih, oksidirajućih ili reducirajućih plinova. Atmosferski uvjeti se ugrubo mogu podijeliti u dvije klase – interaktivne i neinteraktivne.

TG krivulje obično su obilježene promjenom mase ( $\Delta m$ ) izražene kao postotak na okomitoj osi i temperaturi ( $T$ ) ili vremenu ( $t$ ) na vodoravnoj osi. Prikaz jednostupanjskog reakcijskog

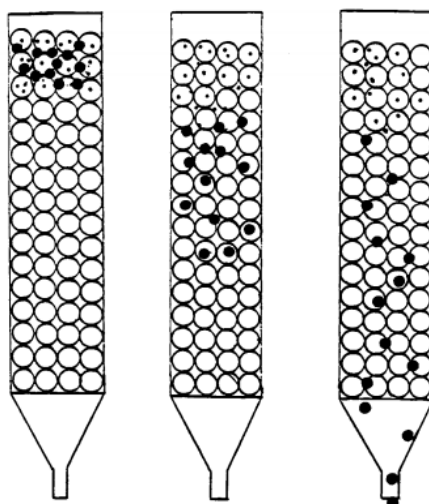
procesa dobiven dinamičkim metodom, karakterizirana  $T_i$  i  $T_f$  (procesna razgradna temperatura i konačna temperatura) temperaturama prikazan je na slici 8.



**Slika 8.** Jednostupanjski proces dekompozicije-  $T_i$  predstavlja najnižu temperaturu na kojoj se može otkriti početak promjene mase, a  $T_f$  predstavlja najnižu temperaturu pri kojoj se smatra da je proces promjene mase dovršen.<sup>[10]</sup>

#### 2.2.4. Analiza raspodjele molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu

Molekulska masa i raspodjela molekulskih masa su temeljna svojstva polimernog uzorka. Kromatografija na propusnom gelu (eng. *gel permeation chromatography* – GPC), točnije kromatografija isključenjem po veličini (eng. *size exclusion chromatography* – SEC), je metoda kojom se frakcioniraju polimeri i dobiva njihova relativna molekulska masa. Kromatografski se sustav kod GPC sastoji od dvije faze – pokretne, tj. otapalo koje određenim protokom struji kroz kolonu i nepokretne, tj. otapalo na površini pora gela koji se nalazi u koloni uređaja. Gel je umreženi polimer s određenom raspodjelom veličine pora. GPC se može primijeniti na velik broj raznovrsnih otapala i polimera, ovisno o vrsti upotrijebljenog gela. Solvativirane se molekule polimera odvajaju po veličini, odnosno njihovom hidrodinamičkom volumenu, koji može biti različit za polimere iste molekulske mase zbog razlika u kemijskog strukturi. Kako se uzorak kreće u koloni s otapalom, tj. pokretnom fazom, najvećim molekulama su gotovo potpuno nedostupne pore nepokretne faze, dok najmanje molekule slobodno ulaze u pore. Što je manja molekula, više pora nepokretne faze su dostupne i time duže ostaju u toj fazi. Posljedično, male molekule su kasnije isprane iz kolone (slika 9).<sup>[11][12]</sup>



**Slika 9.** Shematski prikaz prolaska, odnosno zadržavanja molekula različitih veličina u koloni gela.<sup>[13]</sup>

Rezultirajući kromatogram je stoga raspodjela mase polimera kao funkcija volumena zadržavanja. Prije mjerenja uzorka potrebno je kalibrirati uređaj s polimerima poznatih i uskih raspodjela molekulskih masa (najčešće polistiren) kako bi se odredila ovisnost molekulske mase i volumena zadržavanja.

Dobivena se raspodjela molekulskih masa može iskazati različitim vrstama prosječnih vrijednosti – najčešće  $M_n$ , brojčani prosjek molekulskih masa i  $M_w$ , maseni prosjek molekulskih masa. Njihov omjer,  $M_n/M_w$ , definira disperznost molekulske mase (PD) i određuje ga polimerni sustav.

**Tablica 1.** Različite disperznosti molekulskih masa s odgovarajućim polimernim sustavom.<sup>[4]</sup>

| Vrsta polimera   | $M_n/M_w$   |
|--|-------------|
| Uniformni, monodisperzni polimeri  | 1,0         |
| Neterminirani (živi) polimeri  | 1,01 - 1,05 |
| Lančani polimeri nastali rekombinacijskom terminacijom                       | 1,5         |
| Polimeri nastali disproporcijonskijskom terminacijom                         | 2,0         |
| Polimeri nastali mehanizmom lančanih polimerizacija pri visokim konverzijama | 2,0 - 5,0   |
| Polimeri nastali uz reakcije autoakceleracije                                | 5,0 - 10,0  |
| Polimeri s granatim molekulama   | 10,0 - 20,0 |

U idealnom slučaju, otapalo bi trebalo dobro otapati polimer, omogućiti visoku reakciju detektora na polimer te vlažiti površinu gela. Odabir vrste kolone, veličine pora u koloni, otapala i temperature mora odgovarati uzorku.<sup>[1]</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Korištene kemikalije i eksperimentalna aparatura

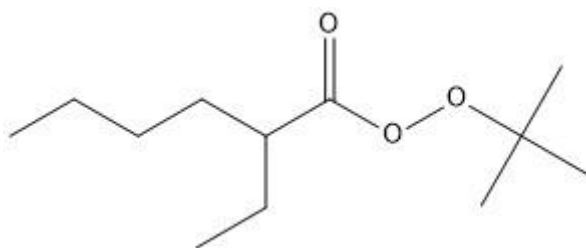
Prilikom sinteze polimernih sustava korišteni su inicijator komercijalnog imena Trigonox 21S (70 %-tna otopina u ulju, AkzoNobel), monomeri 2-(*tert*-butilamino)-etil-metakrilat, TBAEMA (97 %-tan, Sigma-Aldrich), metil-metakrilat, MMA (99 %-tan, Sigma-Aldrich), stiren, ST (99 %-tan, Acros Organics) te oktadecil-metakrilat, ODMA (BASF). Monomerima su uklonjeni inhibitori polimerizacije propuštanjem kroz kolonu punjenu kalijevim karbonatom ( $K_2CO_3$ ) i aluminijskim oksidom ( $Al_2O_3$ ). Kao otapalo prilikom reakcije polimerizacije korišten je toluen, a za pretaloživanje dobivenih kopolimera različita neotapala, ovisno o kopolimernom sustavu (metanol, pentan, heptan, butanol, izopropanol).

Tablica 2 prikazuje njihova osnovna svojstva.

**Tablica 2.** Usporedba osnovnih svojstava korištenih monomera.

|        | Molekulska formula                              | Molekulska masa/<br>kg mol <sup>-1</sup> | Vrelište/°C | Gustoća pri 25 °C/<br>g mL <sup>-1</sup> |
|--------|---|--|-------------|--|
| TBAEMA | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> | 185,26                                   | 100 - 105   | 0,914                                    |
| MMA    | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 100,12                                   | 100         | 0,936                                    |
| ST     | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>                   | 104,15                                   | 145 - 146   | 0,906                                    |
| ODMA   | C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>  | 338,6                                    | 190 - 210   | /  |

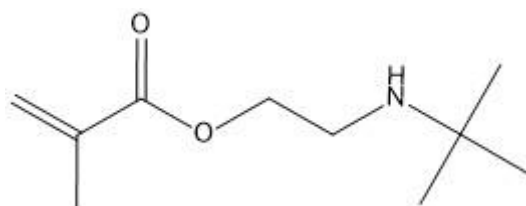
Inicijator Trigonox 21S, odnosno *tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoat prikazan je na slici:



**Slika 10.** Struktura Trigonox 21S.

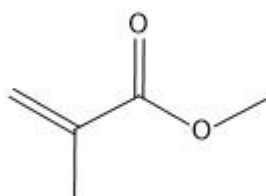
TBAEMA je monofunkcionalni akrilatni monomer s dvojnog metakrilnom i aminske reaktivnošću. Izvrsno se lijepi na metalne i plastične podloge te smanjuje svojstvo skupljanja. Amino skupina povećava topljivost u vodi kvaternizacijom.

Reagira s raznim organskim i anorganskim spojevima. Koristi se u antikorozivnim i automobilskim premazima, u industrijskim i potrošačkim ljepilima i premazima, te kao aditiv u uljima i boji u tekstilnoj industriji. Također se koristi u fotopolimernim pločama, bojama, gumenim modifikatorima, dentalnim kompozitima i kozmetici. Ikorporira se u flokulante ili koagulante za obradu vode, a izvrstan je stabilizator ili površinski aktivan demulgator za odvajanje ulja od vode.<sup>[12]</sup>



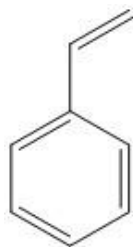
**Slika 11.** Struktura TBAEMA.

Metil metakrilat je metil ester metakrilne kiseline i bistra bezbojna tekućina. Slabo je topljiv u vodi. Polimerizirani oblik koristi se za proizvodnju plastika (npr. Pleksiglas), kao punilo u stomatologiji, u ortopedskoj kirurgiji i oftalmologiji, kao lijevane ploče i drugi oblici (reklamni znakovi i zasloni, rasvjetna tijela, stakla i krovni prozori, zidne ploče i sl.) te kao prašak za kalupljenje/ekstrudiranje, premaz (lateks boje, lak i smole), adheziv, sredstvo za brtvljenje, mazivo i aditiv u raznim primjenama.<sup>[13][14]</sup>



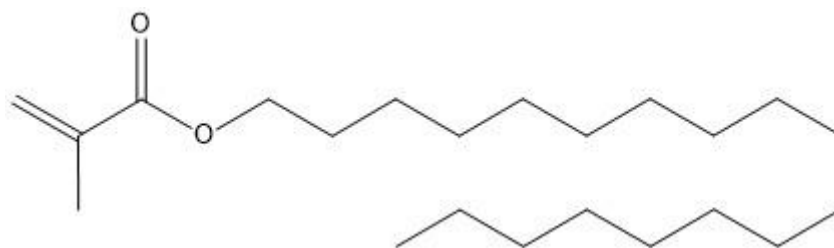
**Slika 12.** Struktura MMA.

Stiren je bezbojna, otrovna tekućina s jakim aromatskim mirisom. Koristi se za izradu gume, polimera i kopolimera, te polistirenske plastike i smola. Koristi se kao adheziv i sredstvo za brtvljenje, dodatak gorivima, intermedijer, aditiv za boju i premaze i kao plastifikator.<sup>[15][16]</sup>



**Slika 13.** Struktura ST.

ODMA ili stearil metakrilat lako se podvrgava adicijskoj reakciji s raznovrsnim organskim i anorganskim spojevima. Upotrebljava se u uljnim aditivima kao poboljšivač viskoznosti za visoko parafinska ulja, kao dodatak u betonskim premazima, lakovima i adhezivima osjetljivim na pritisak. Može se ugraditi kao ko-monomer u smolama te produktima za njegu kose, plastike i podova. Dodaje se najčešće kako bi se dobila hidrofobnost, adhezija, otpornost na vremenske uvjete, smanjeno skupljanje, otpornost na vode/kemikalije, fleksibilnost te čvrstoća.[17]



**Slika 14.** Struktura ODMA.

### 3.2. Postupak kopolimerizacije

Reakcije kopolimerizacije provode se za sastave 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 i 10/90 za sva tri kopolimerna sustava. Eksperimenti se provode šaržno u 2,0 mol dm<sup>-3</sup> otopini monomera uz zadani inicijator koncentracije 0,02 mol dm<sup>-3</sup> i izotermno pri temperaturi od 70 °C.

Prvo je potrebno izračunati masu monomera i inicijatora za odvagu prema danim jednadžbama:

$$m_f(M_1, M_2) = c_{(otopine)} \times V_{(tikvice)} \times M_m \times f_{1,2} \quad (26)$$

$$m_i = c_{(\text{inicijatora})} \times V_{(\text{tikvice})} \times M_i \quad (27)$$

gdje je  $m_1(M_1, M_2)$  masa monomera 1 i 2,  $m_i$  masa inicijatora,  $c_{(\text{otopine})}$  zadana koncentracija otopine,  $c_{(\text{inicijatora})}$  zadana koncentracija inicijatora,  $V_{(\text{tikvice})}$  volumen odmjerne tikvice (25 mL),  $M_m$  molekulska masa monomera,  $M_i$  molekulska masa inicijatora te  $f_{1,2}$  zadani molni udio pojedinog monomera. Izračunate mase monomera i inicijatora važu se u odmjernoj tikvici od 25 mL pomoću digitalne analitičke vage. Izračunate vrijednosti za pojedine monomere prikazuje tablica 3.

**Tablica 3.** Potrebne mase monomera za određene sastave kopolimera.

| $f(\text{TBAEMA})$ | $f(\text{MMA, ST, ODMA})$ | $m(\text{TBAEMA})$ | $m(\text{MMA})$ | $m(\text{ST})$ | $m(\text{ODMA})$ |
|--------------------|---------------------------|--------------------|-----------------|----------------|------------------|
|                    |                           | $\text{g}^{-1}$    |                 |                |                  |
| 0,0                | 1,0                       | /                  | 5,0060          | 5,2050         | 16,9288          |
| 0,1                | 9,0                       | 0,9549             | 4,5509          | 4,6845         | 15,2359          |
| 0,2                | 8,0                       | 1,9099             | 4,0452          | 4,1640         | 13,5430          |
| 0,3                | 7,0                       | 2,8648             | 3,5396          | 3,6435         | 11,8502          |
| 0,4                | 6,0                       | 3,8198             | 3,0339          | 3,1230         | 10,1573          |
| 0,5                | 5,0                       | 4,7747             | 2,5283          | 2,6025         | 8,4644           |
| 0,6                | 4,0                       | 5,7297             | 2,0226          | 2,0820         | 6,7715           |
| 0,7                | 3,0                       | 6,6846             | 1,5170          | 1,5615         | 5,0786           |
| 0,8                | 2,0                       | 7,6396             | 1,0113          | 1,0410         | 3,3858           |
| 0,9                | 1,0                       | 8,5945             | 0,5056          | 0,5205         | 1,6929           |
| 1,0                | 0,0                       | 9,5495             | /               | /              | /                |

Nakon vaganja monomera i inicijatora se u tikvicu do markacije ulijeva toluen. Tako priređenu smjesu se pomoću vakuumske pumpe prebaci u dilatometar na koji se nalijepi oznaka u centrimetrima kako bi se pratila razina smjese tijekom reakcije te uroni u kupelj. Aparatura prikazana je na slici 15.





**Slika 15.** Aparatura za kopolimerizaciju.

Nakon što se dilatometar uroni u zagrijanu kupelj, počinje širenje smjese zbog topline te se penje do vrha oznake, odnosno dilatometra. Višak smjese se uklanja pomoću šprice i filter papira. Meniskus reakcijske smjese se tako održava na početku oznake. Kada započne kopolimerizacijska reakcija počinje se spuštati meniskus određenom brzinom ovisno o kopolimernom sustavu. Tada se počinje mjeriti vrijeme trajanja reakcije. Kako bi masena konverzija bila ispod 10 % reakcija se prekida nakon što meniskus dođe do određene oznake prvo vađenjem i hlađenjem dilatometra, potom vađenjem smjese iz dilatometra vakuuskom sisaljkom te što bržim pretaloživanjem dobivenog kopolimera u pogodnom neotapalu.

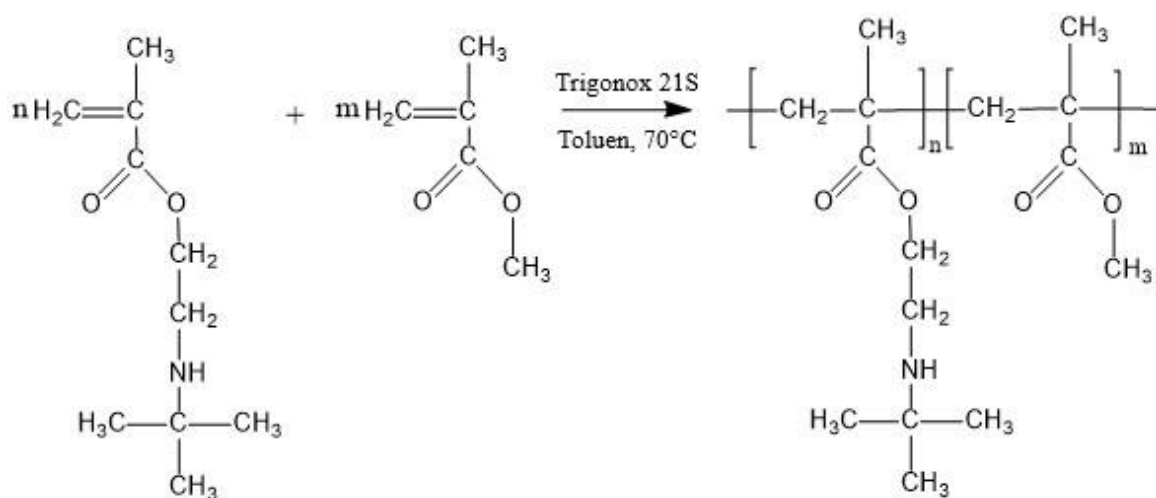
Vrijednost ukupne konverzije monomera,  $X$ , po završetku reakcije određuje se gravimetrijski na sljedeći način: U prethodno izvaganu staklenu čašu od 150 mL, ulije se do cca 70 mL otapala za pretaloživanje kopolimera, tzv. neotapalo, koje služi za odvajanje kopolimera od ostatka reakcijske smjese i ostatnog monomera. Postepeno se pomoću staklene kapaljke u čašu cijela reakcijska smjesa dokapava iz tikvice. Nakon toga se dekantira dobivena smjesa i suši kopolimer, prvo u običnom sušioniku te potom u vakuuskom. Masena konverzija monomera se izračunava prema jednadžbi:

$$X/\% = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (28)$$

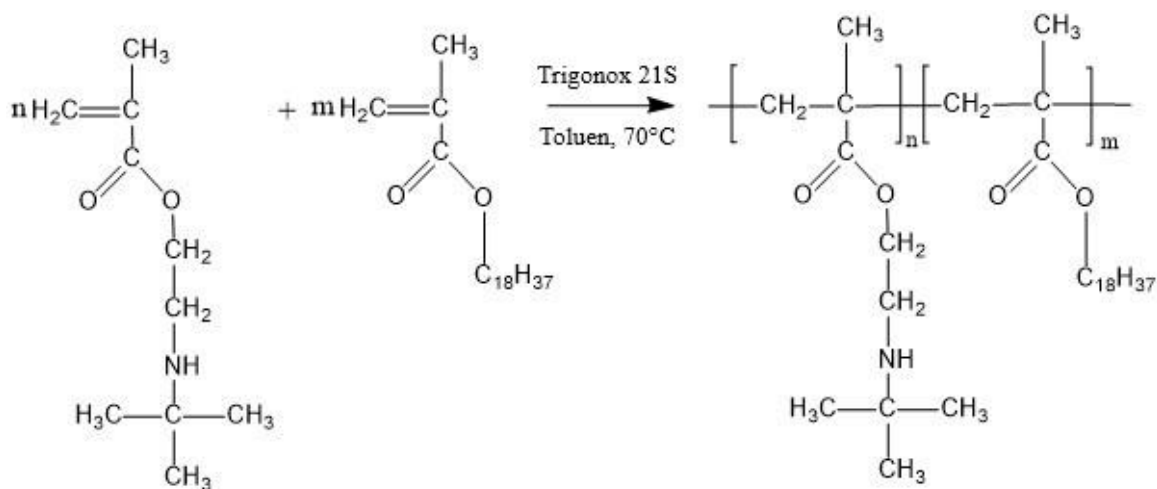
gdje je  $m_1$  masa prazne čaše,  $m_2$  masa odvaganih monomera, a  $m_3$  masa čaše s uzorkom kopolimera nakon pretaloživanja, dekantiranja i sušenja.

Slika 13 prikazuje sheme reakcija kopolimerizacija.

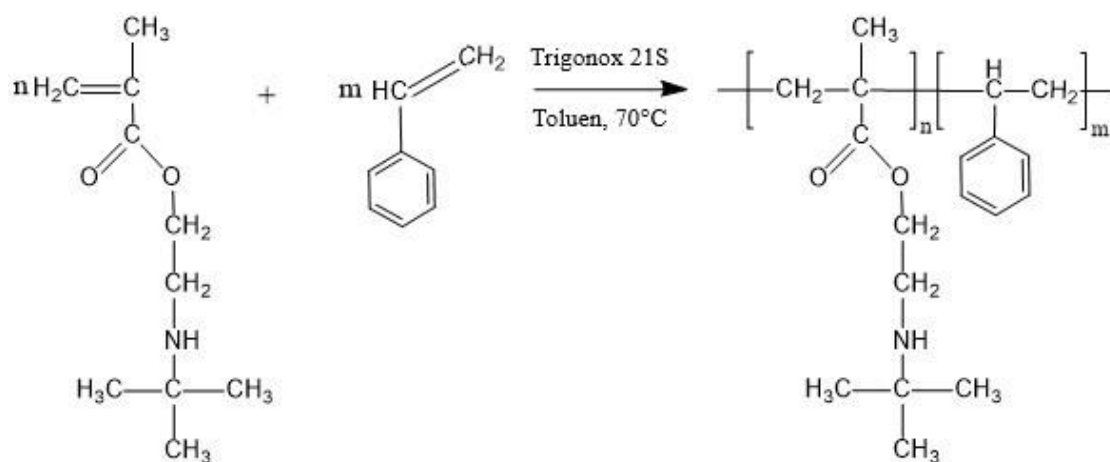
a)



b)



c)



**Slika 16.** Shema radikalске kopolimerizacije TBAEMA i: a) MMA b) ST i c) ODMA.

### 3.3. Postupak karakterizacije dobivenih kopolimera

$^1\text{H}$  nuklearnom magnetskom rezonancijom određeni su sastavi dobivenih kopolimera. Odvažuju se uzorci od 10 - 15 mg uzorka i otope u deuteriranom kloroformu, ili u  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ili  $\text{CDCl}_3$  ovisno o sustavu, uz TMS kao standard. Mjerenja su provedena na instrumentu BrukerAvance NMR pri 600 MHz ili 300 MHz u NMR Centru na Institutu „Ruđer Bošković“. Dobiveni  $^1\text{H}$ -NMR spektri obrađeni su upotrebom korisničkog programa SpinWorks 2.5.5.

TG analizom određena je toplinska stabilnost kopolimera. Potrebno je 10 - 15 mg uzorka. Mjerenja su provedena na TGA Q500 V20.13 Build 39. Brzina zagrijavanja uzoraka je  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  u temperaturnom intervalu od sobne temperature do  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u struji dušika.

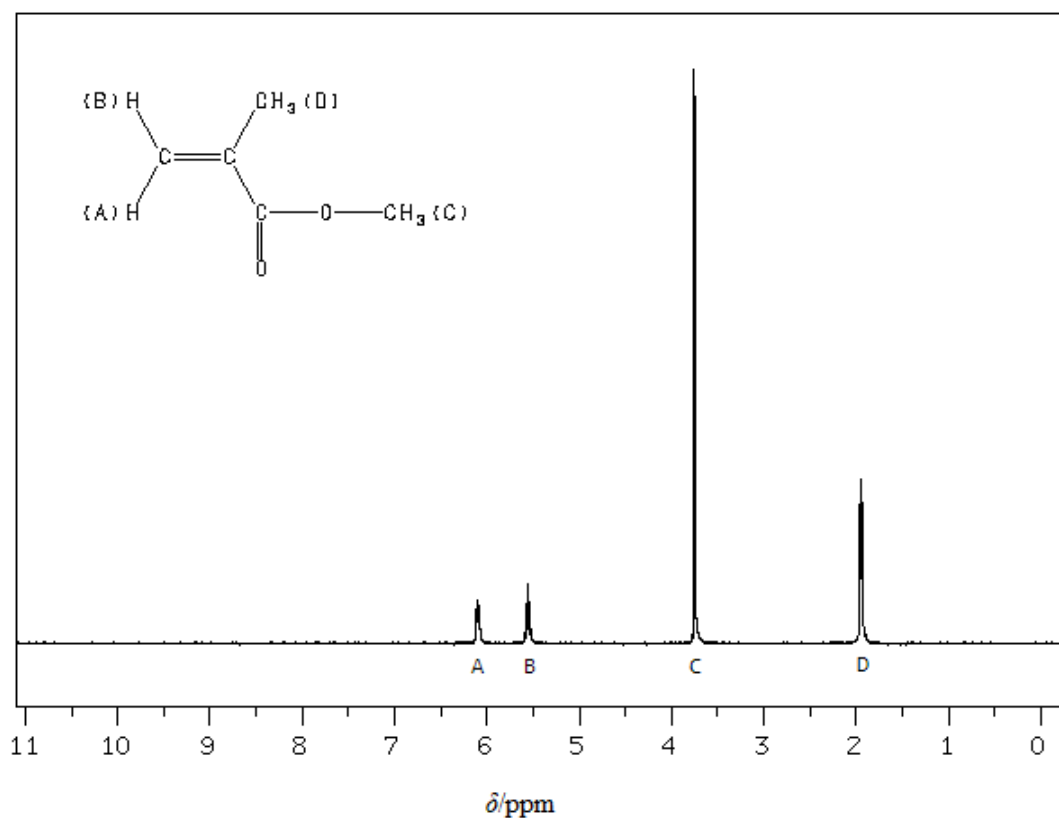
DSC analizom praćeni su fazni prijelazi. Odvažuje se 10 - 15 mg uzorka i stavlja u aluminijske posudice s rupicom. Analiza je provedena na uređaju DSC823e METTLER TOLEDO, a rezultati su obrađeni u računalnom programu STARe software. Termogrami su snimani s različitim programima rada ovisno o kopolimernom sustavu – hlađenje brzinom  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $-20$  ili  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , izotermna stanka na postignutoj temperaturi 2 min, zagrijavanje brzinom  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  do  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , izotermna stanka 2 min na  $160\text{ }^\circ\text{C}$  te ponavljanje istog da bi se upotpunio ciklus.

Za GPC analizu se uzorci za mjerenje pripreme u staklenoj bočici – odvažuje se 10 - 30 mg (u slučaju kad nema dovoljno uzorka i manje) sintetiziranog kopolimernog uzorka kojem se dodaje otapalo THF, i to za svaki mg uzorka se doda 150 mg THF otapala. Tako pripremljeni uzorak potrebno je ostaviti određeno vrijeme da stoji uz povremeno mućkanje kako bi se što bolje otopilo i homogeniziralo. Pripremljeni uzorak se zatim pomoću medicinske šprice injektira u kromatografski uređaj. Volumen injektiranja uzorka iznosi od 150 - 200  $\mu\text{L}$ . Prije injektiranja otopine u kolonu, treba voditi brigu o tome da u šprici nije zaostalo zraka. Mjerenja se provode na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, opremljenim refraktometrijskim senzorom, a razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgel Mixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) kopolimernim gelom veličine čestica 3 - 100  $\mu\text{m}$ . Kromatografski uređaj izravno je povezan s računalom stoga se upravljanje instrumentom kao i prikupljanje i obrada podataka provode pomoću 3 korisnička programa: PL GPC20 Control, GPC Online i GPC Offline.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

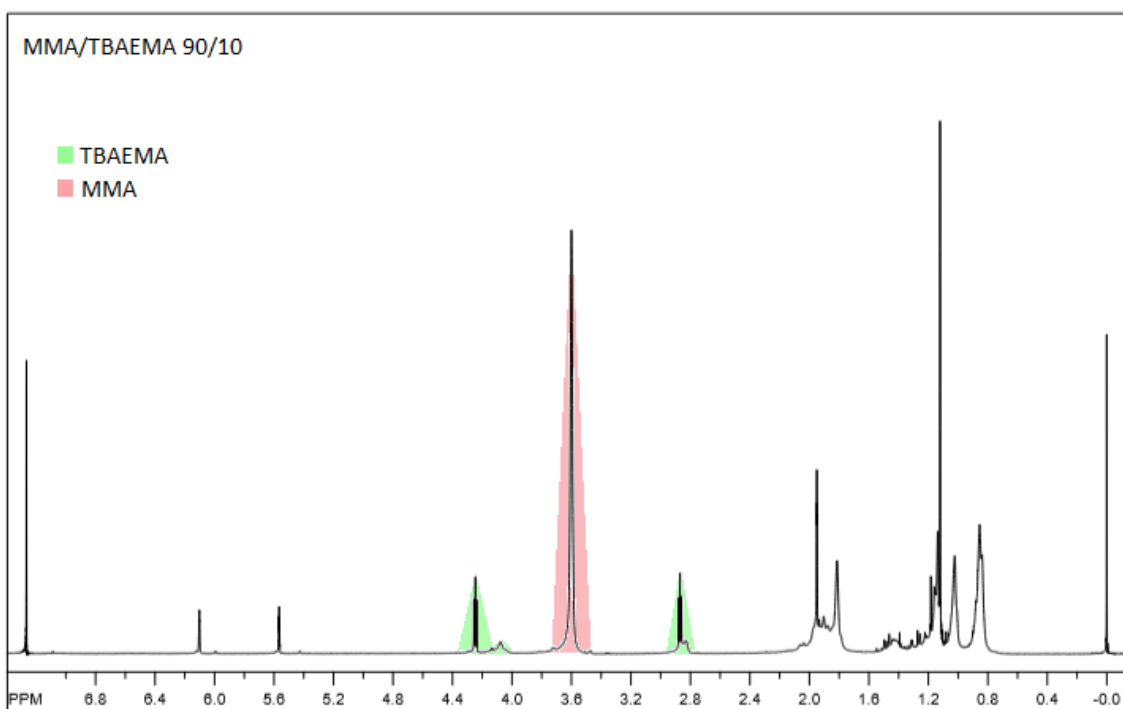
### 4.1. Kopolimerizacijske reaktivnosti

Udjel jednog monomera u kopolimeru,  $F(M_1)$ , određuje se integriranjem površina odziva karakterističnih skupina,  $I_p$ , koje sadrže karakteristične protone svojstvene određenom monomeru. Na slici 17 primjer je  $^1\text{H}$  NMR spektra MMA monomera s odzivima karakterističnih skupina – A, B, C i D, a na slikama 18-20 spektri dobivenih kopolimernih sustava sastava 90/10.



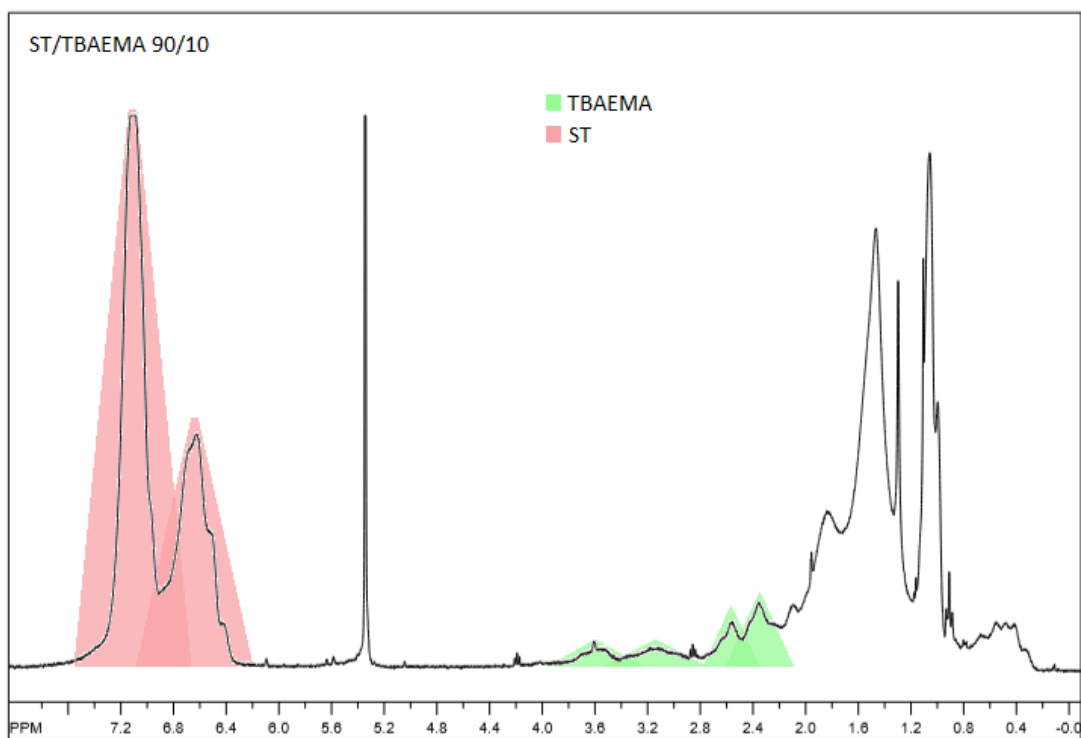
Slika 17.  $^1\text{H}$

Tablica 4 prikazuje vrijednosti kemijskih pomaka za karakteristične signale svakoga monomera.



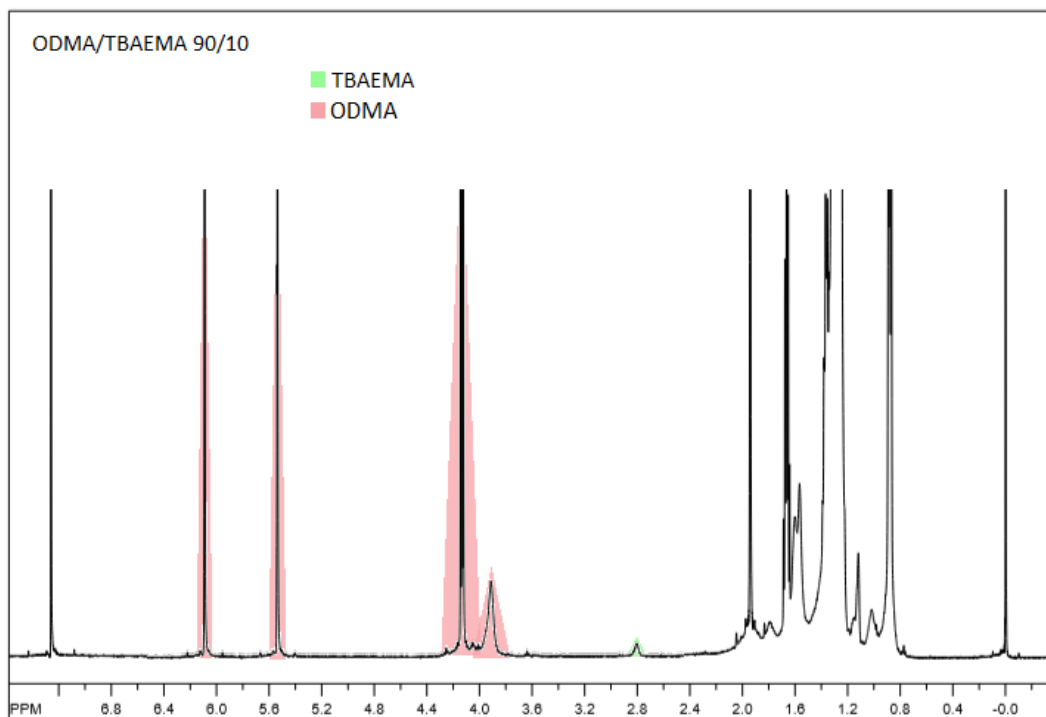
**Slika 18.** Dobiveni  $^1\text{H}$

U spektru se mora prepoznati odziv koji je specifičan za pojedinačnog komonomera u kopolimeru te se integriranjem tih specifičnih signala omogućuje određivanje sastava kopolimera. U svim sustavima postoji mogućnost preklapanja signala preostalih monomera s signalima komonomera iz kopolimera, pa treba paziti koji se signali odabiru za integraciju i u kojem su odnosu. Tako se u ovom slučaju od signala TBAEMA koji se preklapa sa signalom preostalog monomera (signal oko 2,9 ppm) oduzme vrijednost integrala koji pripada monomeru (signal oko 4,2 ppm).



**Slika 19.** Dobiveni  $^1\text{H}$

U slučaju ST-TBAEMA signali su prilično jednoznačni, stiren ima jedan široki signal za aromatske vodike, dok se za TBAEMA mogu razlikovati 4 signala za po 2 karakteristična vodika ( $-\text{N}-\text{CH}_2$  i  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ) čiji se integrali onda zbrajaju.



**Slika 20.** Dobiveni  $^1\text{H}$

**Tablica 4.** Vrijednosti kemijskih pomaka za karakteristične protone pojedinačnih monomera.

| Monomer | $I_p$                          | $\delta/\text{ppm}$ |
|---------|--------------------------------|---------------------|
| MMA     | -O-CH <sub>3</sub>             | 3,75                |
| ST      | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 7,10-7,50           |
| ODMA    | -O-CH <sub>2</sub>             | 4,13                |
| TBAEMA  | -N-CH <sub>2</sub>             | 2,8                 |
| TBAEMA  | -O-CH <sub>2</sub>             | 4,20                |

Integriranje se provodi pomoću korisničkog programa SpinWorks 2.5.5., a udjel  $F(M_1)$  se tada izračuna prema izrazu:

$$F(M_1) = \frac{I_p(M_1)/N(H)}{I_p(M_1)/N(H) + I_p(M_2)/N(H)} \quad (29)$$

Gdje je  $N(H)$  broj protona karakteristične skupine odgovarajućeg monomera. Udjel drugog monomera,  $F(M_2)$ , dobiva se prema izrazu:

$$F(M_2) = 1 - F(M_1) \quad (30)$$

Odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka skupina, potrebnih za izračunavanje udjela pojedinih monomera u kopolimeru prikazan je u tablicama 5-7.

**Tablica 5.** Odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka skupina za MMA-TBAEMA.

| $f_I(\text{MMA})$ | $I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)$ | $I_p(-\text{N}-\text{CH}_2)$ | $F_I(\text{MMA})$ | $F_2(\text{TBAEMA})$ |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|----------------------|
| 0,90              | 1,00                         | 0,08                         | 86,29             | 13,71                |
| 0,80              | 1,00                         | 0,18                         | 63,29             | 36,71                |
| 0,70              | 1,00                         | 0,30                         | 60,09             | 39,91                |
| 0,60              | 1,00                         | 0,48                         | 55,81             | 44,18                |
| 0,50              | 1,00                         | 0,70                         | 46,63             | 53,37                |
| 0,40              | 1,00                         | 1,04                         | 36,25             | 63,75                |
| 0,30              | 1,00                         | 1,70                         | 40,03             | 59,96                |
| 0,20              | 1,00                         | 2,76                         | 18,36             | 81,63                |
| 0,10              | 1,00                         | 5,67                         | 15,22             | 84,78                |

**Tablica 6.** Odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka skupina za ST-TBAEMA.

| $f_I(\text{ST})$ | $I_p(-\text{C}_6\text{H}_5)$ | $I_p(-\text{N}-\text{CH}_2, \text{O}-\text{CH}_2)$ | $F_I(\text{ST})$ | $F_2(\text{TBAEMA})$ |
|------------------|------------------------------|--|------------------|----------------------|
| 0,90             | 37,99                        | 4,83   | 86,29            | 13,71                |
| 0,80             | 2,96                         | 1,38   | 63,29            | 36,71                |
| 0,70             | 1,61                         | 0,86   | 60,09            | 39,91                |
| 0,60             | 2,10                         | 1,33   | 55,81            | 44,18                |
| 0,50             | 7,65                         | 7,01   | 46,63            | 53,37                |
| 0,40             | 3,88                         | 5,45   | 36,25            | 63,75                |
| 0,30             | 2,61                         | 3,12   | 40,03            | 59,96                |
| 0,20             | 1,24                         | 2,77   | 26,42            | 73,58                |
| 0,10             | 0,69                         | 2,46   | 15,22            | 84,78                |



**Tablica 7.** Odnos površina karakterističnih kemijskih pomaka skupina za ODMA-TBAEMA.

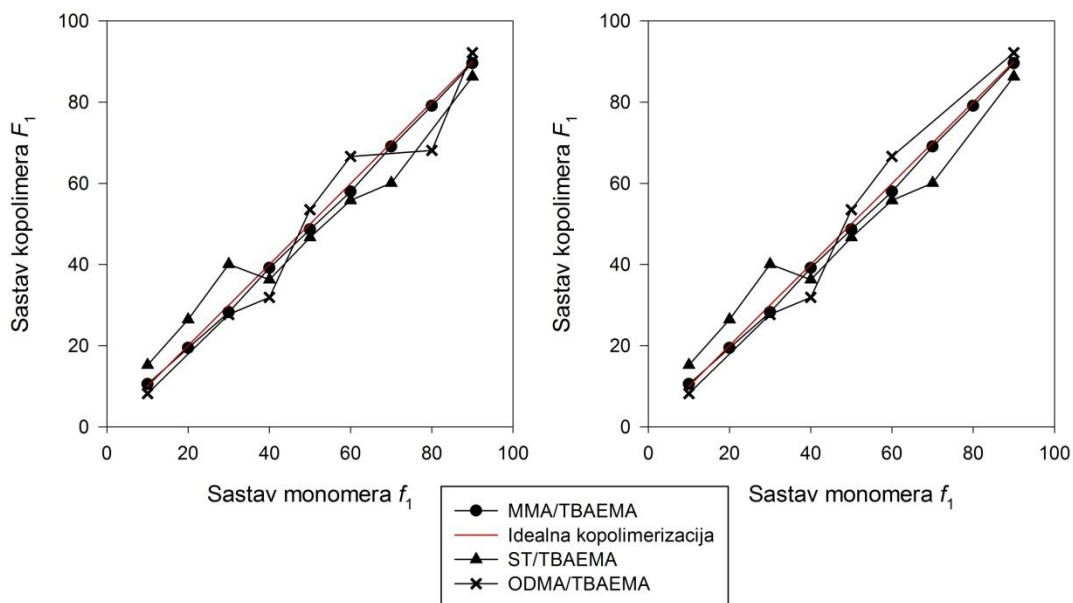
| $f_1(\text{ODMA})$ | $I_p(-\text{O}-\text{CH}_2)$ | $I_p(-\text{N}-\text{CH}_2)$ | $F_1(\text{ODMA})$ | $F_2(\text{TBAEMA})$ |
|--------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|
| 0,90               | 11,81                        | 1,00                         | 92,19              | 7,80                 |
| 0,80               | 3,32                         | 1,00                         | 76,87              | 23,13                |
| 0,70               | /                            | /                            | /                  | /                    |
| 0,60               | 2,00                         | 1,00                         | 66,63              | 33,37                |
| 0,50               | 1,15                         | 1,00                         | 53,51              | 46,49                |
| 0,40               | 0,47                         | 1,00                         | 31,88              | 68,12                |
| 0,30               | 0,38                         | 1,00                         | 27,68              | 72,32                |
| 0,20               | /                            | /                            | /                  | /                    |
| 0,10               | 0,10                         | 1,00                         | 8,22               | 91,78                |

Za kopolimere ODMA-TBAEMA se sastav za udjele 70/30 i 20/80 nije mogao dobiti zbog neodgovarajućeg  $^1\text{H}$  NMR spektra, odnosno neuspjelih kopolimerizacija ili prevelikog udjela preostalih monomera.

Iz NMR spektara se uz udio pojedinačnog komonomera može dobiti udio preostalog monomera u odnosu kopolimer (formula 31) što se provjeravalo za svaki dobiveni kopolimer. U brojniku se nalazi površina signala karakteristična za monomer (5,5 ppm), dok je u nazivniku zbroj površine navedenog signala te površine signala karakterističnih za svaki par komonomera.

$$x(\text{Monomer}) = \frac{I_p(\text{Monomer})/N(\text{H})}{I_p(\text{Monomer})/N(\text{H}) + I_p(\text{M}_1)/N(\text{H}) + I_p(\text{M}_2)/N(\text{H})} \quad (31)$$

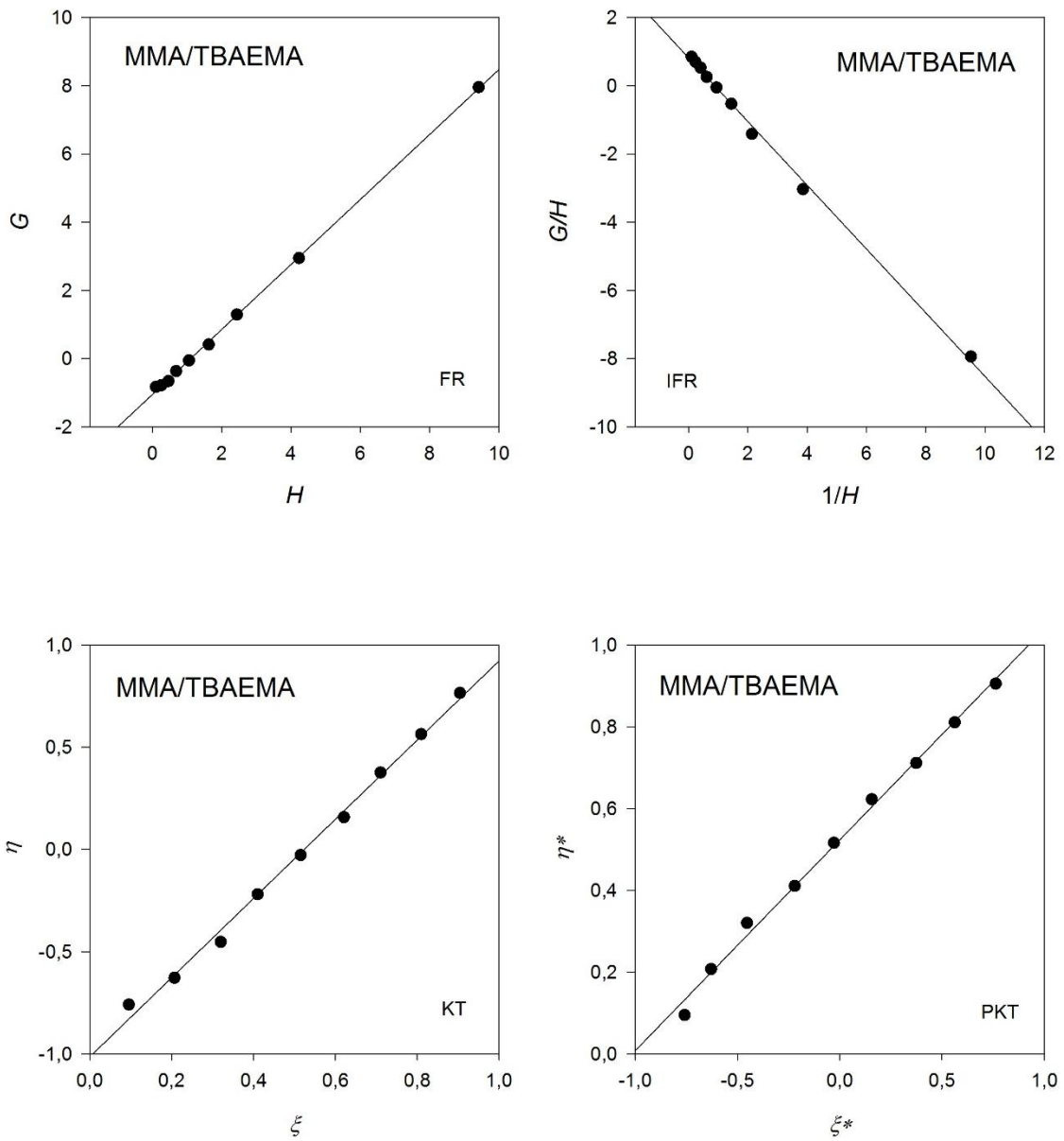
Grafički prikaz ovisnosti sastava kopolimera o sastavu smjese monomera za svaki sustav pokazuje slika 21, pritom je drugi prikaz slučaj kada je izbačena točka koja odgovara kopolimeru ODMA-TBAEMA sastava 80/20, jer bi pravac kopolimerizacije imao dvije azeotropne točke. Vrijednost točke toga sastava se ne uzima niti za račun kopolimerizacijskih reaktivnosti u obzir. Ipak, odgovarajući grafovi i dobivene kopolimerizacijske reaktivnosti sa njezinom vrijednosti se nalaze u prilogu rada.



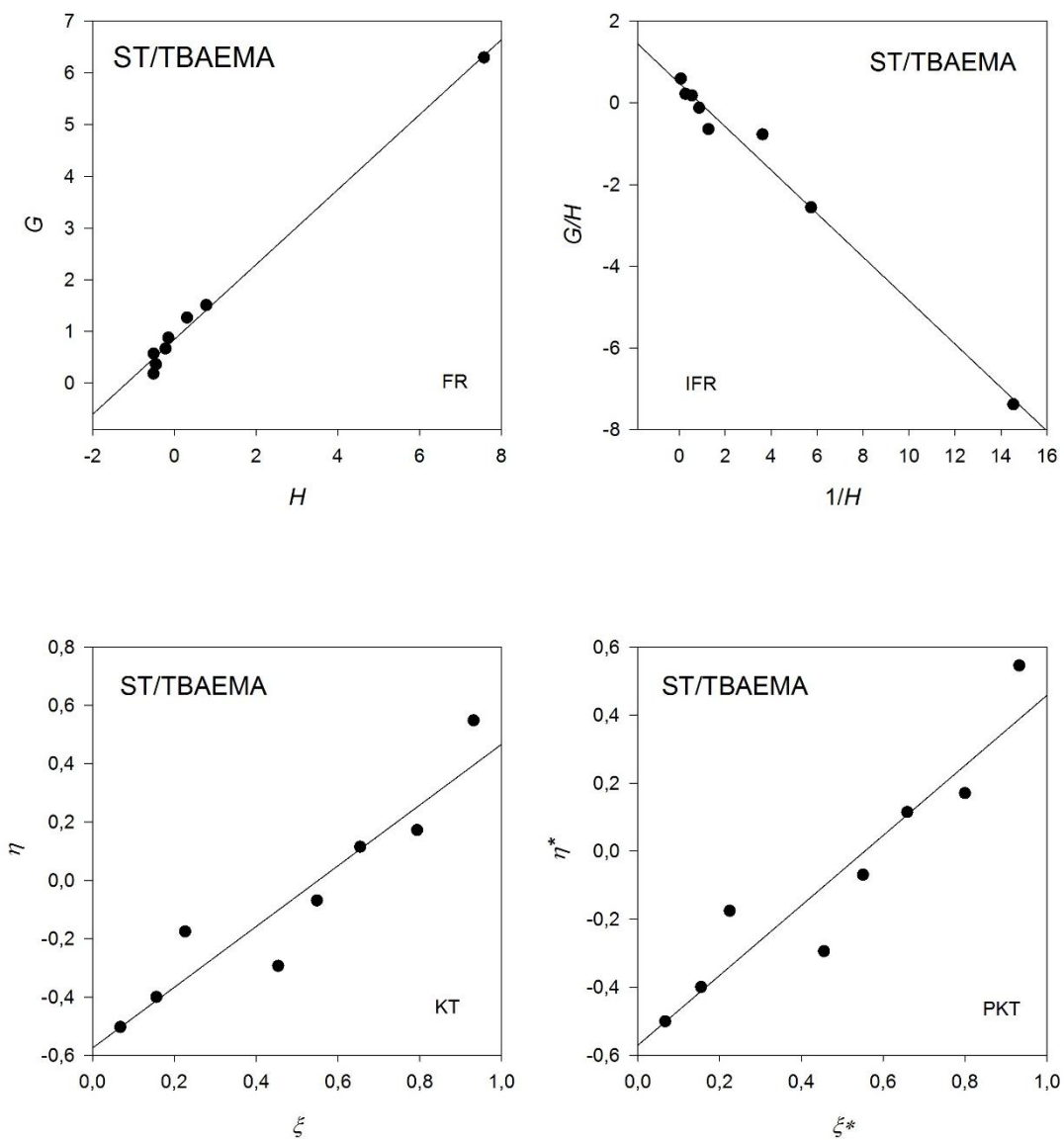
**Slika 21.** Grafički prikaz ovisnosti sastava dobivenih kopolimera o sastavu smjese monomera.

Iz prikaza se može zaključiti da MMA-TBAEMA sustav ima kopolimerizaciju najbliže idealnoj, dok sustavi ST-TBAEMA i ODMA-TBAEMA imaju neidealnu reakciju kopolimerizacije s azeotropnom točkom.

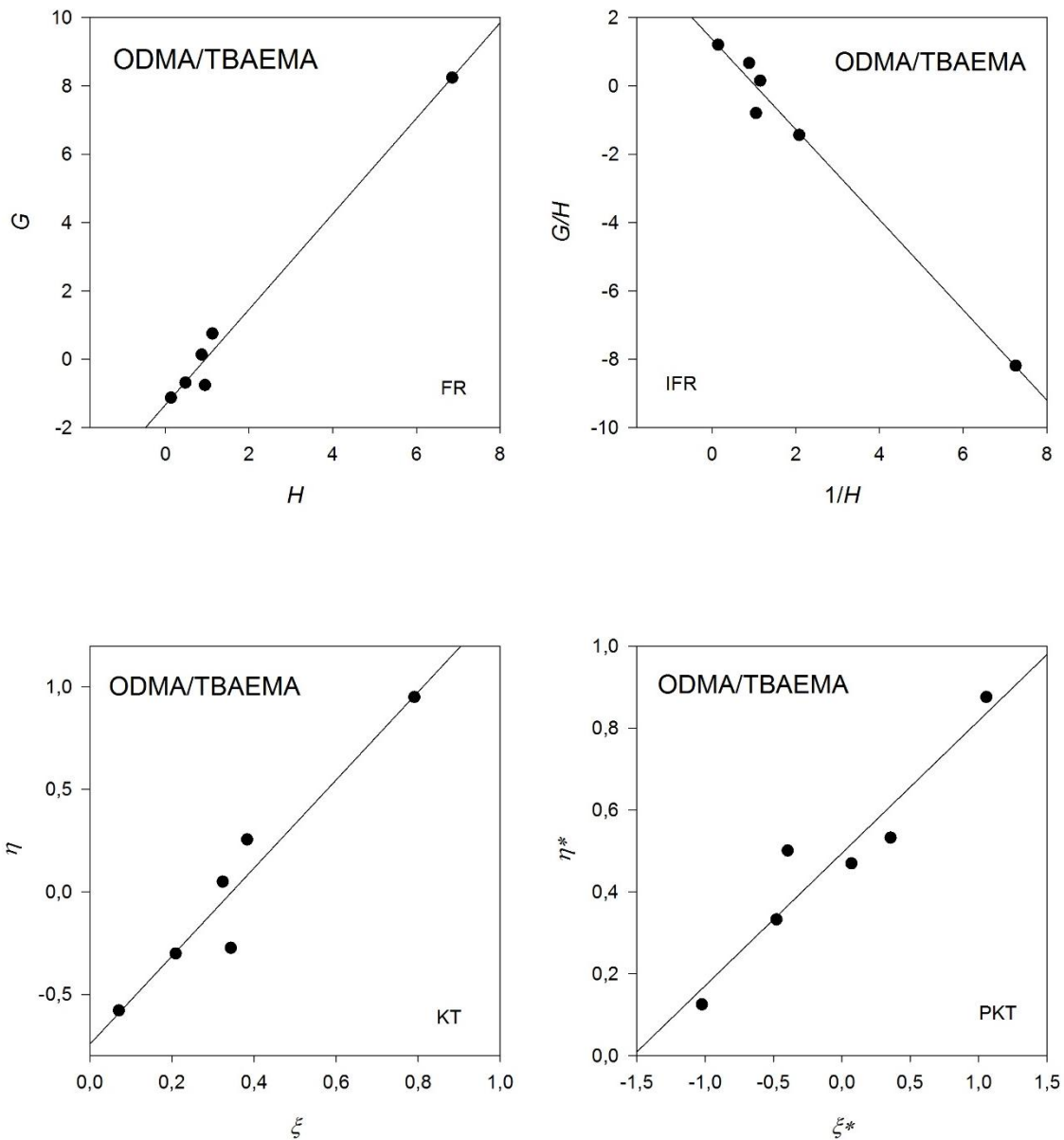
Kopolimerizacijske reaktivnosti monomera grafički su se određivale pomoću četiri metode - Finneman-Rossova-FR, invertirana Finneman-Rossova-IFR, Kelen-Tüdősova-KT i proširena Kelen-Tüdősova-PKT te nelinerano Tidwell-Mortimerovom (TM) metodom. Dobiveni pravci svake metode za kopolimerne sustave prikazani su na slikama 20-22, a tablica 6 prikazuje iz njih dobivene vrijednosti za  $r_1$  i  $r_2$ .



Slika 20. Linearne metode za sustav MMA-TBAEMA.



Slika 20. Linearne metode za sustav ST-TBAEMA.



**Slika 21.** Linearne metode za sustav ODMA-TBAEMA.

Za nelinearnu Tidwell-Mortimer metodu potrebno je prvo definirati funkciju, prikazano na slici 22, u nekom programskom jeziku, u ovom slučaju u MatLabu:

```
function F = Mortimer(x, xdata)
a=x(1).*(xdata).^2+xdata.*(1-xdata);
b=x(1).*(xdata).^2+x(2).*(1-xdata).^2+ 2*xdata.*(1-xdata);
F=a./b;
```

**Slika 22.** Funkcija za Tidwell-Mortimer metodu.

U program se zatim unose poznate vrijednosti za sastav monomera u reakcijskoj smjesi, izračunate vrijednosti sastava kopolimera te početne vrijednosti omjera reaktivnosti, izračunate prema jednoj od linearnih metoda. U ovom radu uzete su vrijednosti dobivene Kelen- Tüdősovom metodom kao početne vrijednosti. Traženi rezultati dobivaju se upotrebom naredbe *lsqcurvefit.m* koja provodi nelinearnu regresijsku analizu. Primjer računa prikazan je na slici 23 za kopolimerni sustav MMA-TBAEMA.

```
xdata=[0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1];
ydata= [0 10.5272577 19.43426845 28.22148219 39.13587977 48.60976084 57.97269486 69.05123602 79.08576852 89.58566629 100];
ydata=ydata/100;
x0=[0.9212, 1.005824];
[x0,resnorm]=lsqcurvefit(@Mortimer, x0, xdata,ydata)
```

Local minimum found.

Optimization completed because the size of the gradient is less than the default value of the optimality tolerance.

x0 =

0.9313 1.0405

resnorm =

2.1477e-04

**Slika 23.** Unešeni potrebni podaci te naredba za regresijsku analizu Tidwell-Mortimerove metode u MatLab programu.

**Tablica 6.** Vrijednosti izračunatih omjera kopolimerizacijske reaktivnosti monomera dobivenih za binarne kopolimerne sustave različitim metodama (Kelen-Tüdósova-KT, proširena Kelen-Tüdósova-PKT, Finneman-Rossova-FR, invertirana Finneman-Rossova-IFR te nelinearna Tidwell-Mortimerova-TM) uz korelacijski koeficijent  $R^2$  za svaku linearnu metodu.

| Metoda |       | MMA-TBAEMA | ST-TBAEMA | ODMA-TBAEMA |
|--------|-------|------------|-----------|-------------|
| KT     | $r_1$ | 0,92       | 1,39      | 0,82        |
|        | $r_2$ | 1,01       | 0,51      | 0,43        |
| PKT    | $r_1$ | 0,92       | 0,46      | 0,98        |
|        | $r_2$ | 1,01       | 0,54      | 1,23        |
| FR     | $r_1$ | 0,95       | 0,63      | 1,40        |
|        | $r_2$ | 1,05       | 0,78      | 1,34        |
| IFR    | $r_1$ | 0,82       | 0,48      | 1,36        |
|        | $r_2$ | 0,93       | 0,53      | 1,32        |
| TM     | $r_1$ | 0,93       | 0,45      | 1,47        |
|        | $r_2$ | 1,04       | 0,54      | 1,49        |
| $R^2$  | KT    | 0,9953     | 0,8827    | 0,9126      |
|        | PKT   | 0,9952     | 0,8798    | 0,8877      |
|        | FR    | 0,9996     | 0,9833    | 0,9861      |
|        | IFR   | 0,9973     | 0,9850    | 0,9847      |

Numeričke vrijednosti omjera reaktivnosti dobiveni navedenim metodama međusobno su najbliži za sustav MMA-TBAEMA, i to približno jednaki jedinici, što upućuje na dobru pouzdanost eksperimentalnih podataka i idealnu kopolimerizaciju.

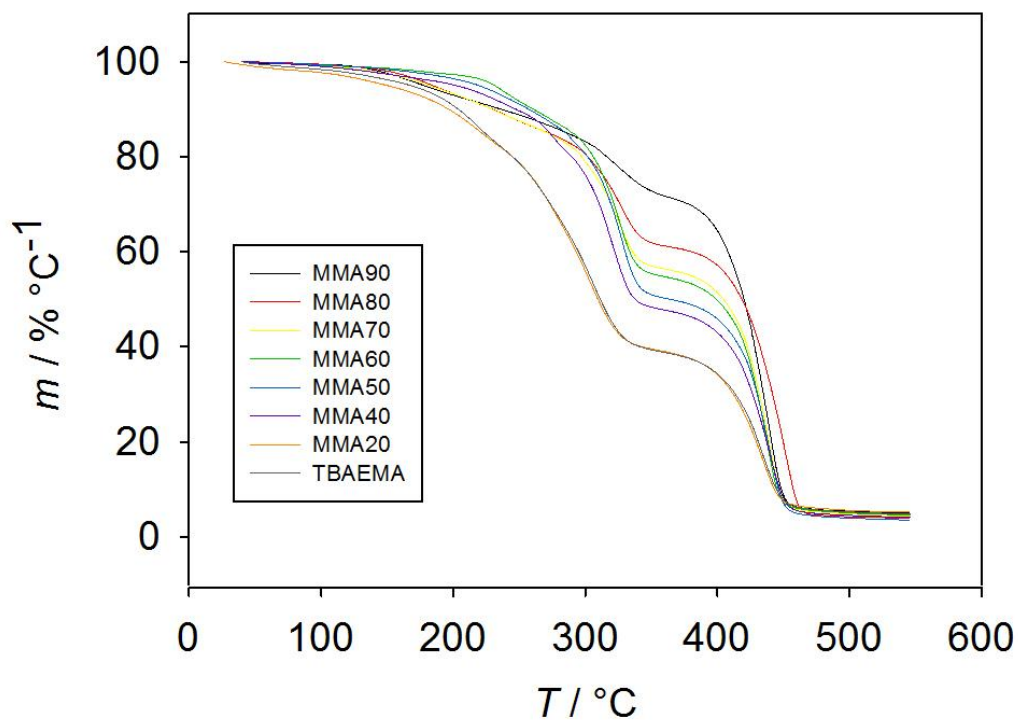
Kod ST-TBAEMA sustava se vrijednost za sastav 80/20 nije uzela u obzir zbog prevelikog odstupanja. U ovom slučaju su kopolimerizacijske reaktivnosti uglavnom manje od jedinice, što upućuje na neidealnu kopolimerizaciju s azeotropnom točkom. Nadalje, iako imaju slične vrijednosti, veća su međusobna odstupanja nego kod MMA-TBAEMA sustava. Najviše odskake  $r_1$  vrijednost dobivena KT metodom.

U slučaju ODMA-TBAEMA sustava se uočavaju najveća odstupanja. Većina vrijednosti je veća od jedinice, a rezultati se međusobno prilično razlikuju, pogotovo kod KT metode.

Prema dobivenim sastavima kopolimera ovoga sustava u odnosu na sastav monomera (slika 21) ODMA-TBAEMA kopolimerizacija također ima azeotropnu točku. Odstupanja kod ovog i ST-TBAEMA polimernog sustava ukazuju na nepouzdanost ekperimentalnih podataka, preuzročena najvjerojatnije preostalim monomerima iz reakcijske smjese, koji se nisu mogli potpuno ukloniti.

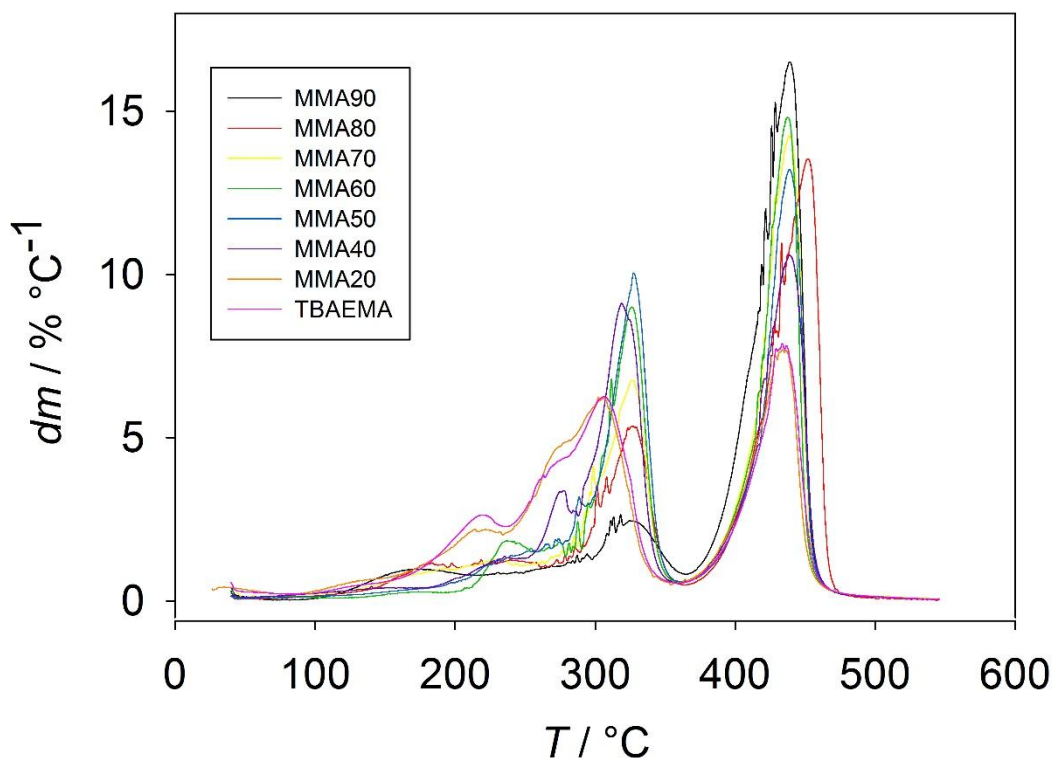
## 4.2. Toplinska stabilnost

Na slikama 24-27 prikazane su krivulje gubitka mase u ovisnosti o temperaturi za dobivene kopolimerne sustave MMA-TBAEMA i ST-TBAEMA. Sustav ODMA-TBAEMA nije termogravimetrijski analiziran zbog prevelikog udjela zaostalog monomera, koji je dobiven iz NMR spektra.



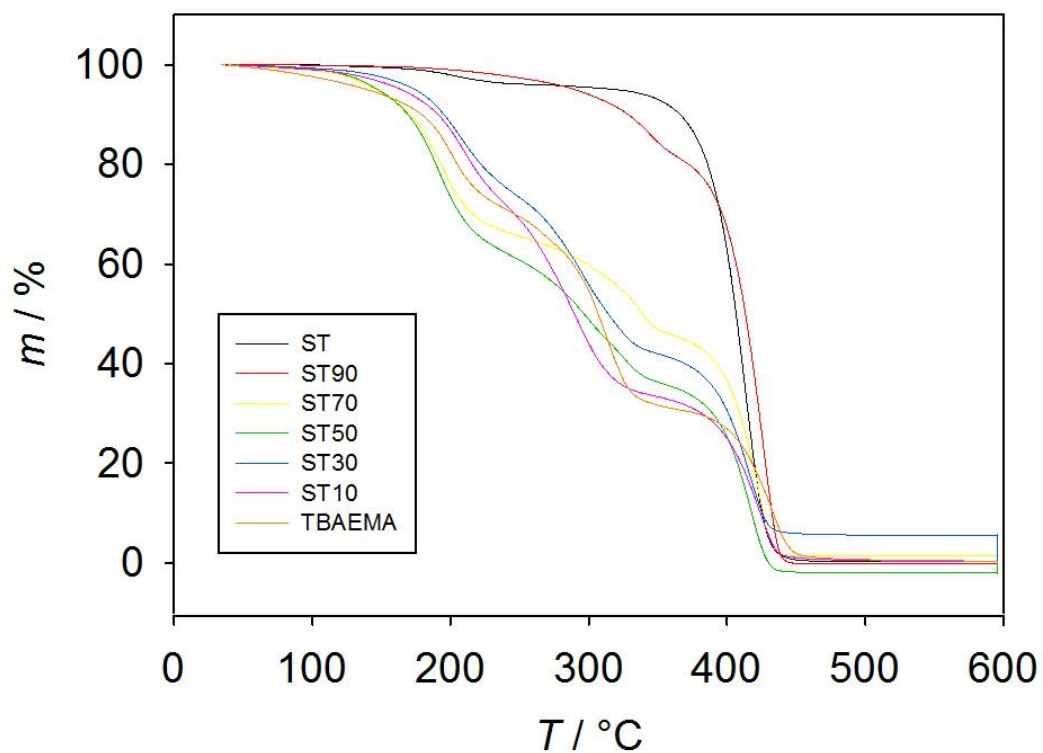
**Slika 24.** TG krivulja za MMA-TBAEMA kopolimerni sustav.



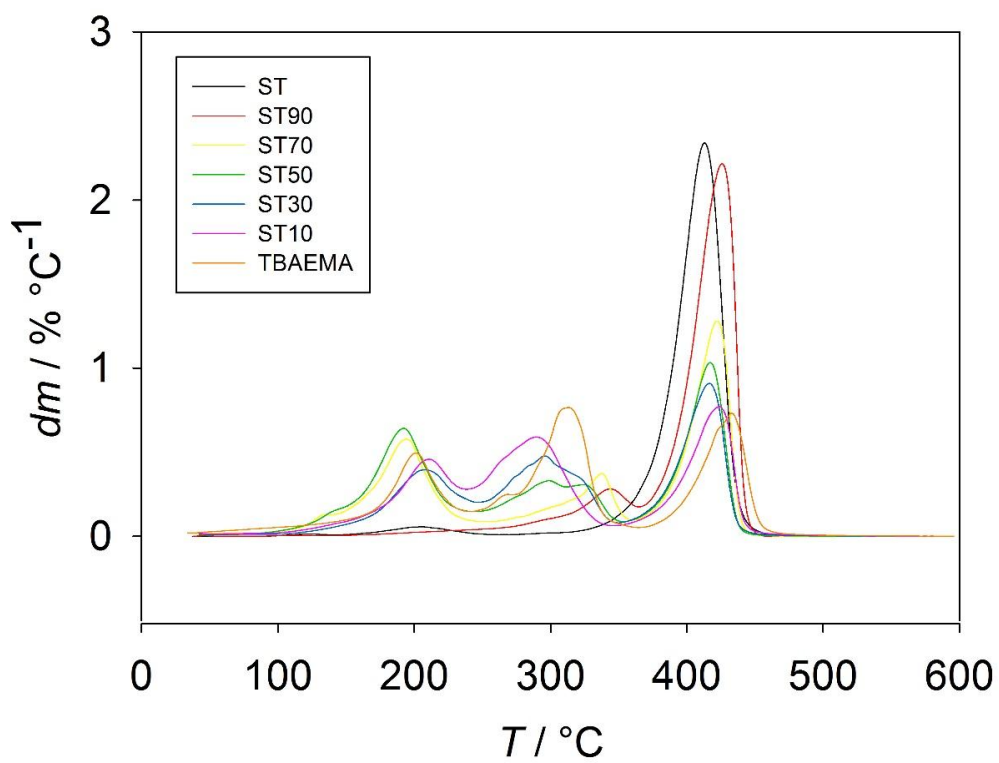


**Slika 25.** DTG krivulja za MMA-TBAEMA kopolimerni sustav.

Iz krivulja za MMA-TBAEMA sustav vidljivo je da krivulje prate trend promjene s obzirom na rastući udio TBAEMA. Prilikom termogravimetrijskog snimanja PMMA došlo je do značajnijeg gubitka mase u prvom stupnju te sam rezultat odskače od ostalih. Razlog navedenom je najvjerojatnije prisustvo monomera ili veće količine toplinski manje stabilnih veza. Zbog navedenog rezultat PMMA nije prikazan ovdje već je dan u prilogu. Međutim, moglo bi se pretpostaviti da bi se krivulje gubitka mase kopolimernih sustava nalazile između krivulja homopolimera. Nadalje su vidljiva tri izraženija stupnja u deriviranom prikazu – prvi odgovara isparavanju zaostalog monomera i traje do otprilike 250 °C, drugi je degradacija bočnih lanaca kopolimera (2-(*tert*-butil)amino-etilni dio od TBAEMA i metilni dio MMA) i javlja se od 250 °C 350 °C i treći je krajnja potpuna degradacija kopolimera koja se javlja nakon 350 °C do 450 °C. Iz DTG krivulja se može primijetiti kako je drugi stupanj za TBAEMA širi od kopolimernih što se može pripisati većem udjelu amino-skupine, te kako utječe na širinu odziva kopolimera s povećanjem njegovog udjela. Nadalje se iz DTG krivulje može primjetiti da se razlika u visini (brzini degradacije) između drugog i trećeg stupnja smanjuje povećavanjem udjela TBAEMA. Tako je za sastav 90/10 najveća razlika, a na 50/50 se skoro izjednače.



Slika 26. TG krivulja za ST-TBAEMA kopolimerni sustav.



Slika 27. DTG krivulja za ST-TBAEMA kopolimerni sustav.

Krivulje kopolimernog sustava ST-TBAEMA nalaze se između krivulja homopolimera. Iz slike 26 se može primjetiti kako ST pokazuje dva stupnja, jedan slabiji na početku zbog isparavanja preostalih monomera do 250 °C te degradacija aromatskog prstena od 350 do 450 °C. Kod ostalih sastava i TBAEMA izražena su tri stupnja – početno isparavanje monomera do 250 °C, degradacija bočnih lanaca od 250 °C do 350 °C te degradacija kopolimera od 350 do 450 °C. Iz DTG krivulja se uočava djelovanje TBAEMA na drugi i treći stupanj – u drugom stupnju je on najizraženiji, dok u trećem ima najmanju visinu odziva. Suprotno ima stiren, a kopolimeri različitih sastava se sukladno tome pojavljuju između odgovarajućih homopolimera. Iz prvog stupnja se može primjetiti da su sastavi ST70 i ST50 imali najviše zaostalog monomera.

U oba slučaja prisutstvo TBAEMA u kopolimeru smanjuje toplinsku stabilnost s obzirom na homopolimere.

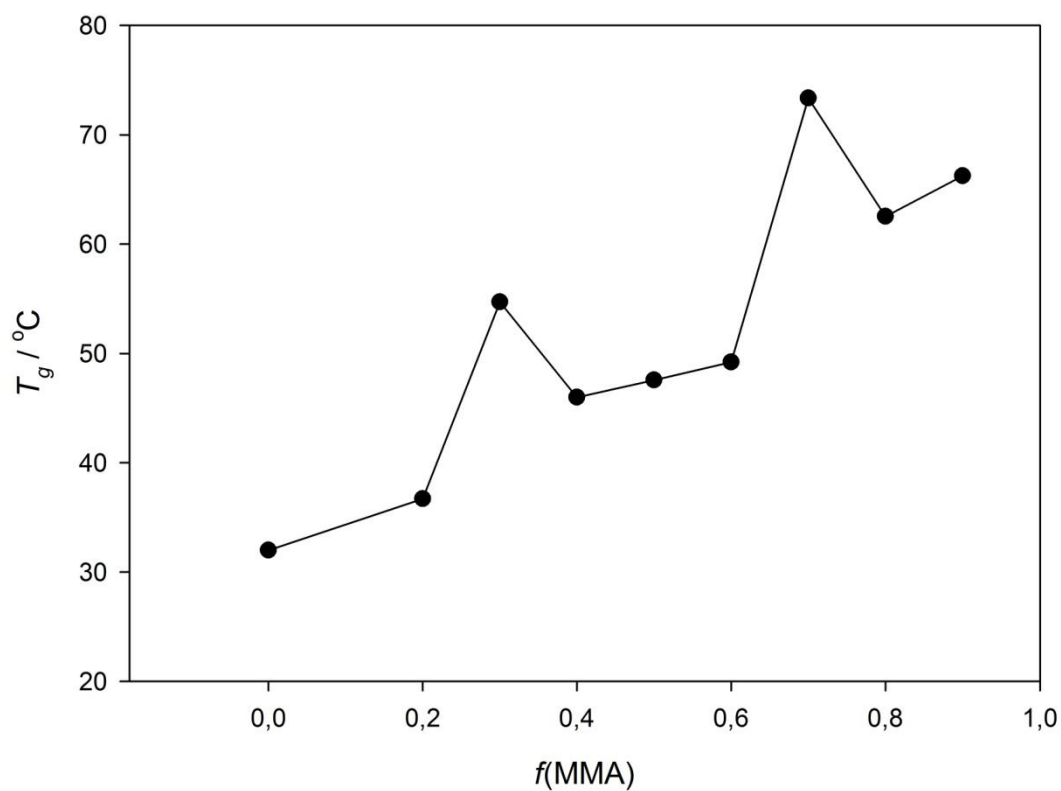
### 4.3. Fazni prijelazi kopolimera

Rezultati su dobiveni diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Sustavi ODMA-TBAEMA nije analiziran zbog prevelikog udjela zaostalog monomera, ST-TBAEMA nije imao dovoljno jasno izražene toplinske prijelaze, vjerojatno iz istoga razloga – preostalog monomera.

U tablici 7 prikazana su dobivena staklišta za kopolimere različitih sastava te homopolimera PTBAEMA. Homopolimer PMMA nije imao dovoljno dobro izražen fazni prijelaz kako bi mu se odredilo staklište, što može ukazivati na zaostali monomer. U sljedećim rezultatima zato nije uziman u obzir, ali se krivulje s njegovom vrijednostima nalaze u prilogu rada. Literaturni podaci za staklišta pojedinih monomera su 105-120 °C za MMA te 22 °C za TBAEMA. Iz tablice se može uočiti da ipak postoji trend pomicanja staklišta prema nižim temperaturama s većim udjelom TBAEMA, pritom staklišta za sastave 70/30 i 30/70 odstupaju. Međutim, početno dobiveno staklište je najvjerojatnije prenisko s obzirom na staklište čistoga MMA. Ostaci monomera iz reakcijske smjese mogu djelovati kao plastifikatori za kopolimer pa snižavaju temperaturu staklastog prijelaza.

**Tablica 7.** Staklišta dobivenih MMA-TBAEMA kopolimera s obzirom na sastav.

| Sastav kopolimera<br>MMA-TBAEMA | $T_g / ^\circ\text{C}$ |
|---------------------------------|------------------------|
| 90/10                           | 66,2                   |
| 80/20                           | 62,5                   |
| 70/30                           | 73,4                   |
| 60/40                           | 49,2                   |
| 50/50                           | 47,6                   |
| 40/60                           | 46,0                   |
| 30/70                           | 54,7                   |
| 20/80                           | 36,7                   |
| 0/100                           | 32,0                   |



Slika 28. Ovisnost staklišta o sastavu monomera MMA.

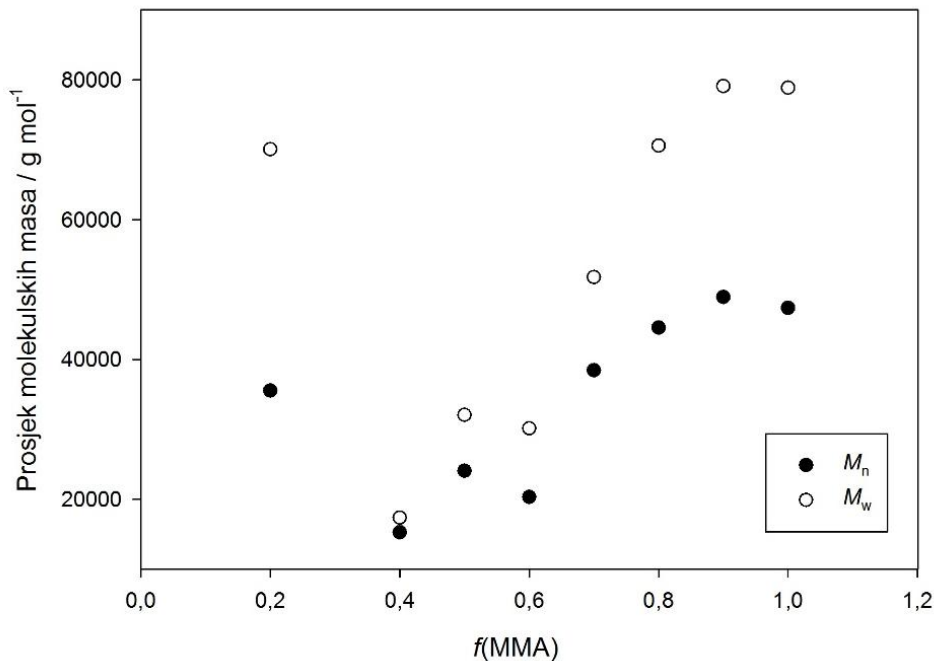
#### 4.4. Prosjek molekulskih masa

Analiza prosjeka molekulskih masa prikazana je samo za sustav MMA-TBAEMA. Za ST-TBAEMA i ODMA-TBAEMA nije dobiven dobar odziv, što može biti zbog toga što TBAEMA ima nekavu interakciju ili sa kolonom, odnosno poroznim gelom, ili otapalom ili sam senzor instrumenta nije osjetljiv na TBAEMA. Analiza homopolimera TBAEMA daje vrijednosti daleko ispod očekivanih i prihvatljivih. Tablica 8 prikazuje vrijednosti različitih prosjeka molekulskih masa te disperznost molekulske mase homopolimera MMA i njegovih kopolimera s TBAEMA različitih sastava.

**Tablica 8.** Vrijednosti brojčanih, masenih i z-prosjeka molekulskih masa te disperznost molekulske mase za sustav MMA-TBAEMA.

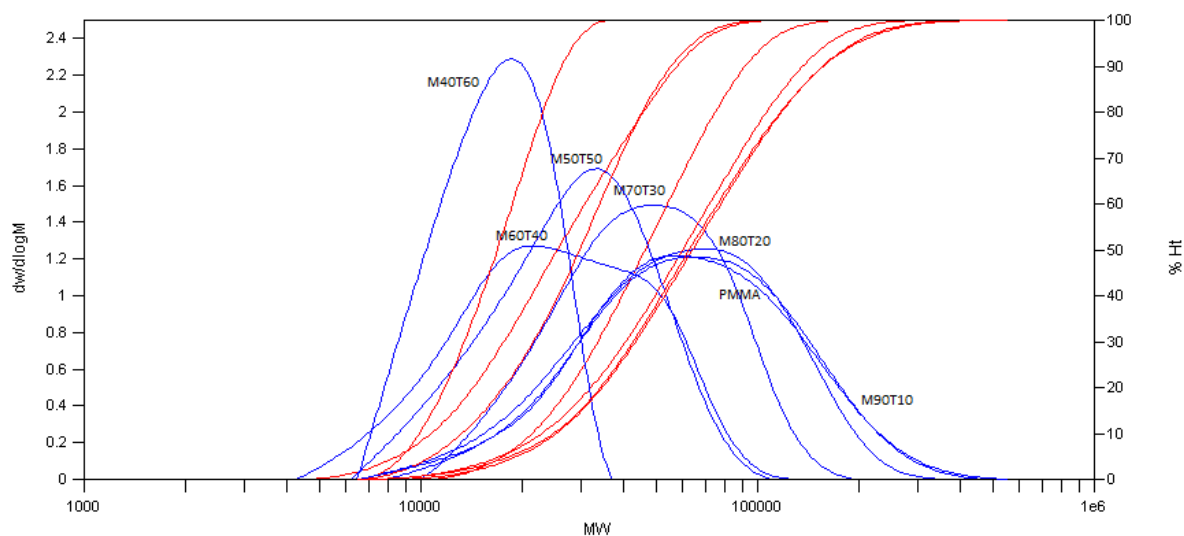
| Uzorak | $M_n/\text{kg mol}^{-1}$ | $M_w/\text{kg mol}^{-1}$ | $M_z/\text{kg mol}^{-1}$ | $PD (M_w/M_n)$ |
|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------|
| PMMA   | 47                       | 79                       | 123                      | 1,67           |
| M90T10 | 49                       | 79                       | 119                      | 1,62           |
| M80T20 | 45                       | 71                       | 101                      | 1,58           |
| M70T30 | 38                       | 52                       | 67                       | 1,35           |
| M60T40 | 20                       | 30                       | 42                       | 1,48           |
| M50T50 | 24                       | 32                       | 40                       | 1,33           |
| M40T60 | 15                       | 17                       | 19                       | 1,14           |
| M20T80 | 36                       | 70                       | 130                      | 1,97           |

Može se uočiti da se povećanjem udjela TBAEMA smanjuju vrijednosti prosjeka molekulskih masa, u skladnosti sa snimljenim odzivom njegovog homopolimera dok zadnji M20T80 sastav odstupa visokim vrijednostima prosjeka i najvišom vrijednosti disperznosti molekulske mase. Slika 28 prikazuje ovisnost brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa u odnosu na sastav monomera. Ipak, ovdje treba imati na umu relativnost metode budući da se sastav kopolimera stalno mijenja i da univerzalna kalibracija nije provedena.



**Slika 29.** Ovisnost brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa u odnosu na sastav MMA.

Iz prikaza se vidi da se nakon sastava 50/50 mijenja trend opadanja vrijednosti prosjeka molekulskih masa. Budući da nakon te točke nema dovoljno točaka kako bi se utanovilo je li to pogreška ili stvaran trend opadanja pa rasta prosjeka molekulskih masa s povećanjem udjela TBAEMA, ne može se bez ponovnog laboratorijskog ispitivanja zaključiti o trendu u cijelom području sastava. Slika 29 prikazuje diferencijalne i integralne krivulje raspodjele molekulskih masa dobivene na GPC uređaju.



**Slika 30.** Diferencijalne i integralne krivulje raspodjele molekulskih masa za sustav MMA-TBAEMA.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju snimljenih  $^1\text{H}$  NMR spektara kopolimera MMA-TBAEMA, ST-TBAEMA i ODMA-TBAEMA i integrala karakterističnih odziva za pojedine molekulske skupine izračunati su sastavi kopolimera.

Kopolimerizacije reaktivnosti grafički su se određivale pomoću četiri metode - Finneman-Rossova-FR, invertirana Finneman-Rossova-IFR, Kelen-Tüdősova-KT i proširena Kelen-Tüdősova-PKT te nelinerano Tidwell-Mortimerovom (TM) metodom. Dobivene vrijednosti za  $r_1$  i  $r_2$  za MMA-TBAEMA sustav su približno jednaki jedinici, što ukazuje na idealnu kopolimerizaciju dok su kod ostalih uočena malo veća odstupanja – ST-TBAEMA ima vrijednosti uglavnom manje od jedan, dok ODMA-TBAEMA veće od jedan te upućuju na neidealnu azeotropnu kopolimerizaciju.

Karakterizacija toplinske stabilnosti provedena je za MMA-TBAEMA i ST-TBAEMA sustave te se uočava djelovanje TBAEMA koji smanjuje stabilnost obaju homopolimera.

Određivanje faznih prijalaza rađeno je samo za MMA-TBAEMA jer su ODMA-TBAEMA i ST-TBAEMA imali previše zaostalog monomera (određeno preko NMR spektara). TBAEMA ima znatno niže staklište od MMA, i u skladu s tim se staklište kopolimera pomicalo prema nižim temperaturama s povećanjem TBAEMA udjela.

Mjerenje kromatografijom na propusnom gelu rađeno je također samo za sustav MMA-TBAEMA, iako su i ti podaci nepotpuni, te je potrebno upotpuniti ih pogotovo u području gdje je udjel TBAEMA veći od 50% kako bi se odredio trend. Međutim, homopolimer TBAEMA ne daje dobar odziv na kromatogramu, te treba ispitati koji je razlog tome.

Glavni problem prije provedbe ikakvih karakterizacija navedenih sustava je izolacija dobivenog kopolimera od reakcijske smjese. U većini sustava je zaostajalo previše monomera iz reakcijske smjese, iako su isprobana razna neotapala za pretaloživanje i napravljena višestruka sušenja. Rješenje je vjerojatno kombinacija više otapala, čiji se sastav mijenja u skladu s promjenom sastava kopolimernog sustava.

## 6. POPIS OZNAKA

|            |  |
|------------|--|
| $m$        | Masa, kg   |
| $M$        | Molekulska masa, $\text{kg mol}^{-1}$  |
| $c$        | Koncentracija, $\text{kg L}^{-1}$  |
| $V$        | Volumen, L   |
| $t$        | Vrijeme, h   |
| $T$        | Temperatura, $^{\circ}\text{C}$  |
| $f$        | Molni udjel monomera   |
| $F$        | Sastav nastalog polimera   |
| $x$        | Omjer početnog sastava monomera  |
| $y$        | Omjer nastalog kopolimera  |
| $G$        | Parametar u lineranim metodama računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti               |
| $H$        | Parametar u lineranim metodama računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti               |
| $\alpha$   | Korekcijski faktor Kelen-Tüdös metodi računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti        |
| $\eta$     | Parametar u lineranim metodama računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti               |
| $\zeta$    | Parametar u lineranim metodama računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti               |
| $\mu$      | Omjer molekulskih masa monomera 1 i 2  |
| $\zeta$    | Parcijalna molarna konverzija  |
| $W$        | Parametar u proširenoj Kelen-Tüdös metodi računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti po |
| $Z$        | Parametar u proširenoj Kelen-Tüdös metodi računanja omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti    |
| $r_1, r_2$ | Omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti   |
| $\delta$   | Kemijski pomak, ppm  |
| $PD$       | Disperznost molekulske mase  |



## 7. LITERATURA

- [1] Jerbić, I. Š., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, interna skripta za studente, Zagreb, 2013.
- [2] <http://www.spezialmonomere.basf.com/portal/load/fid235709/TI> (pristup: 17. rujna 2018.)
- [3] Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- [4] Jukić, A., Kemija sintetskih polimera
- [5] Šoljić, I., Jukić, A., Janović, Z., *Free radical copolymerization of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate with styrene and methyl methacrylate: monomer reactivity ratios and glass transition temperatures*, *Polymer International* (2009); 58:1014–1022
- [6] Škorić, I., Molekulska spektroskopija
- [7] Ašperger, D., Instrumentalna analitička kemija, Molekulska spektrometrija
- [8] Govorčin Bajsić, E., Polimerni inženjerski materijali, DSC
- [9] Ašperger, D., Instrumentalna analitička kemija, Termičke metode analize
- [10] Hatakeyama, T., Quin, F.X., *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edition, John Wiley and Sons, England, 1999.
- [11] Hohne, G. W. H., Hemminger, W. F., Flammersheim, H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [12] Striegel, A. M., Wallace, W. Y., Kirkland, J. J., Bly, D. D., *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography Practice Of Gel Permeation And Gel Filtration Chromatography* Second Edition
- [13] Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E. M., *Polymer Synthesis and Characterization A Laboratory Manual*, Academic Press, San Diego, 1998.
- [14] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m55909?lang=en&region=HR> (pristup: 17. rujna 2018.)
- [15] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6658#section=Use-and-Manufacturing> (pristup: 17. rujna 2018.)
- [16] [https://www.acros.com/DesktopModules/Acros\\_Search\\_Results/Acros\\_Search\\_Results.aspx?search\\_type=CatalogSearch&SearchString=styrene](https://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=styrene) (pristup: 17. rujna 2018.)
- [17] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/styrene#section=Industry-Uses> (pristup: 17. rujna 2018.)

[18] <http://www.specialty-monomers.basf.com/portal/streamer?fid=278835> (pristup: 17. rujna 2018.)

[19] [http://www.polymerpds.akzonobel.com/polymerchemicalspds/showpdf.aspx?pds\\_id=120](http://www.polymerpds.akzonobel.com/polymerchemicalspds/showpdf.aspx?pds_id=120) (pristup: 17. rujna 2018.)

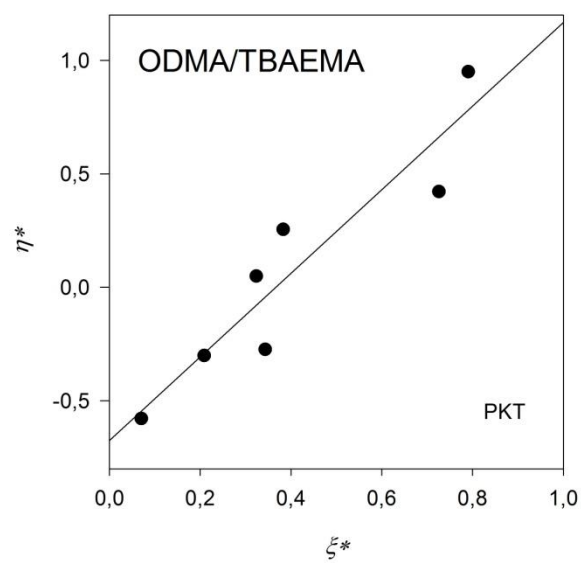
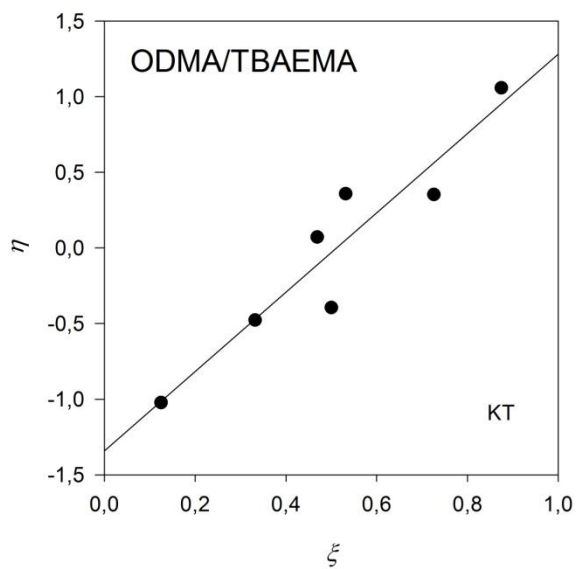
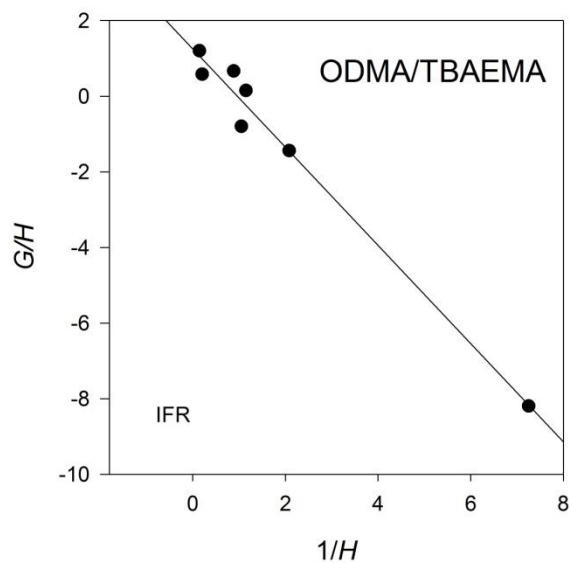
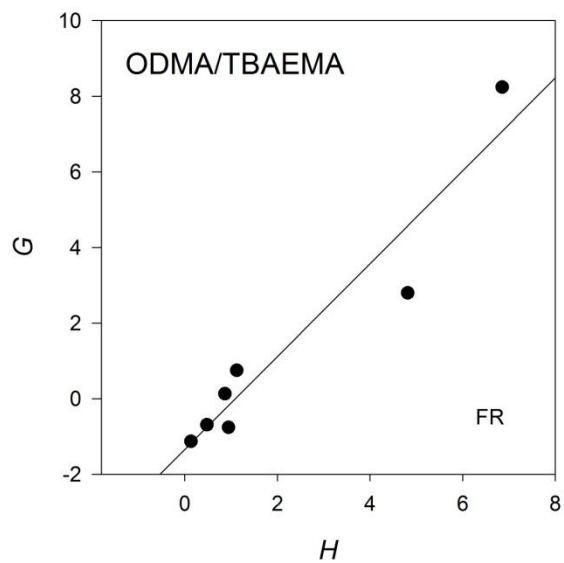
[20] [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (pristup 20. rujna 2018.)

## 8. PRILOG

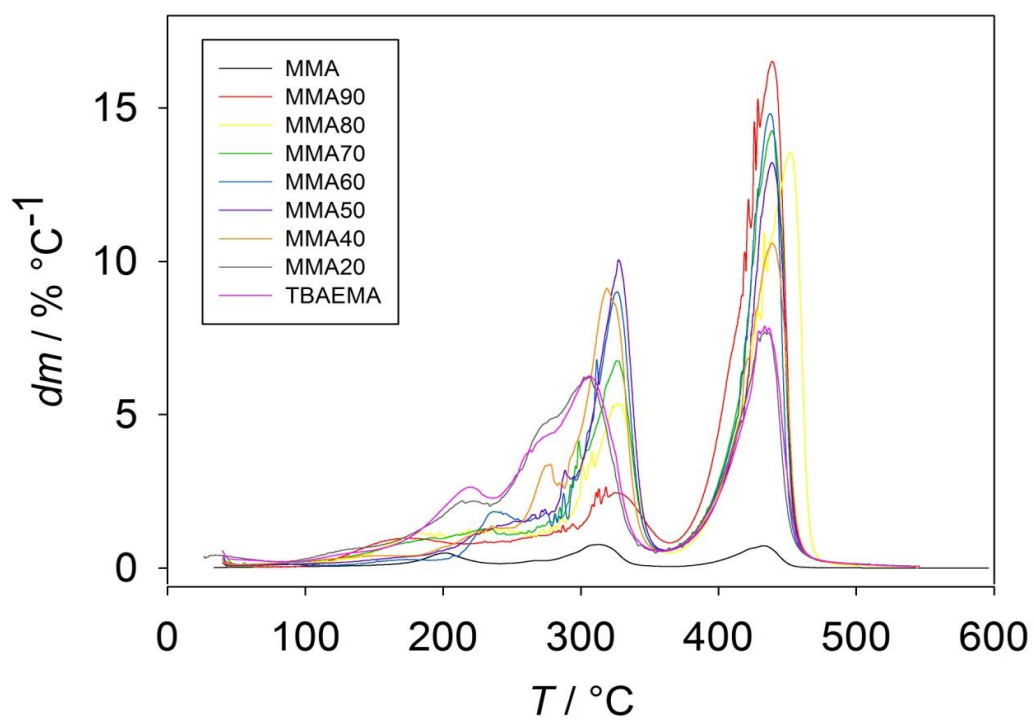
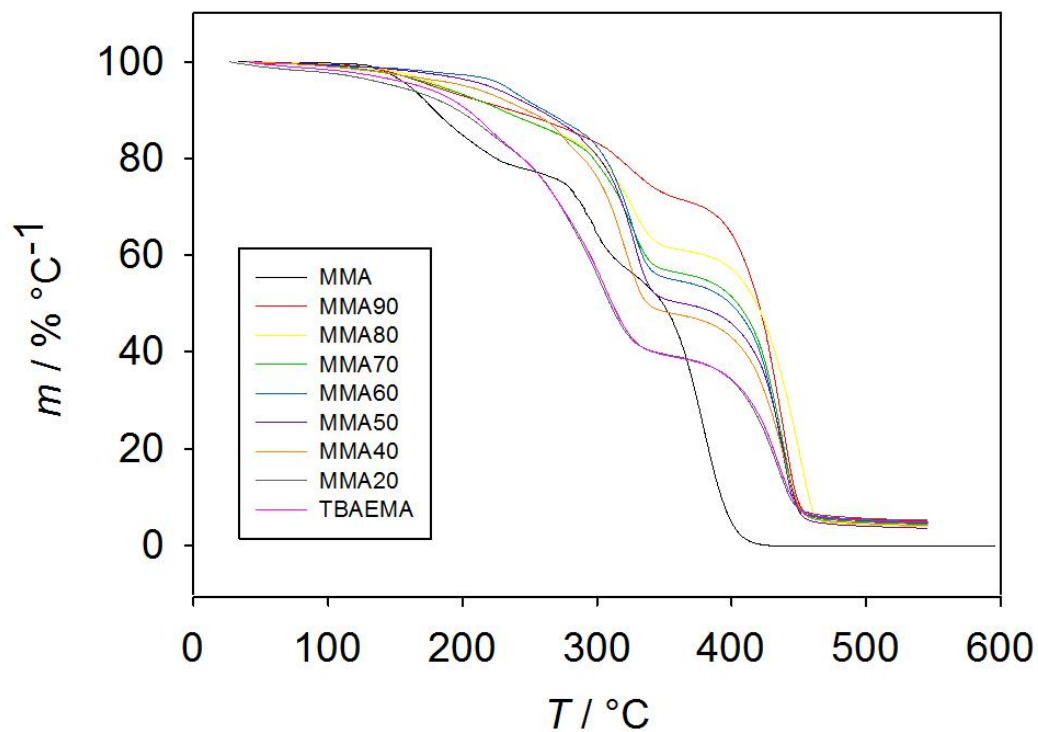
**Prilog 1.** Vrijednosti izračunatih omjera kopolimerizacijske reaktivnosti dobivenih kopolimera različitim metodama (Kelen-Tüdósova-KT, proširena Kelen-Tüdósova-PKT, Finneman-Rossova-FR, invertirana Finneman-Rossova-IFR te nelinearna Tidwell-Mortimerova-TM), pri iskorištenim svim eksperimentalnim podacima za sustav ODMA-TBAEMA uz vrijednost koeficijenta korelacije  $R^2$  za svaku linearnu metodu.

| Metoda |       | MMA-TBAEMA | ST-TBAEMA | ODMA-TBAEMA |
|--------|-------|------------|-----------|-------------|
| KT     | $r_1$ | 0,92       | 1,39      | 0,78        |
|        | $r_2$ | 1,01       | 0,51      | 0,58        |
| PKT    | $r_1$ | 0,92       | 0,46      | 0,98        |
|        | $r_2$ | 1,01       | 0,54      | 1,30        |
| FR     | $r_1$ | 0,95       | 0,63      | 1,23        |
|        | $r_2$ | 1,05       | 0,78      | 1,15        |
| IFR    | $r_1$ | 0,82       | 0,48      | 1,59        |
|        | $r_2$ | 0,93       | 0,53      | 1,35        |
| TM     | $r_1$ | 0,93       | 0,45      | 1,47        |
|        | $r_2$ | 1,04       | 0,54      | 1,49        |
| $R^2$  | KT    | 0,9953     | 0,8827    | 0,8709      |
|        | PKT   | 0,9952     | 0,8798    | 0,8860      |
|        | FR    | 0,9996     | 0,9833    | 0,9168      |
|        | IFR   | 0,9973     | 0,9850    | 0,9823      |

**Prilog 2.** Lineararne metode za sustav ODMA-TBAEMA sa svim eksperimentalnim podacima.



**Prilog 3.** TG i DTG krivulje kopolimera MMA-TBAEMA sa krivuljom homopolimera MMA.



## 9. ŽIVOTOPIS

Rea Veseli [REDACTED] Iz Njemačke se nakon vrtića seli na Kosovo i završava prva četiri razreda Osnovne škole „Faik Konica“ u Prištini. Ostale razrede završava u Osnovnoj školi „Josip Račić“ u Zagrebu te se 2008. upisuje u Opću gimnaziju „Ivan Supek“, također u Zagrebu. Godine 2012., upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Nakon druge godine odradila je stručnu studentsku praksu u Pliva Hrvatska d.o.o. Na trećoj godini preddiplomskog studija radi kao demonstratorica na Zavodu za fizikalnu kemiju na fakultetu. Završni rad, teme „CO<sub>2</sub> kao otapalo za prirodne pesticide“, odraduje pod mentorstvom prof. dr. sc. Marka Rogošića. Nakon uspješno obranjenog završnog rada upisuje diplomski studij Primijenjene kemije na istom fakultetu, modul naprednih materijala i tehnologija. Na prvoj godini diplomskog studija zapošljava se na tri mjeseca u Pliva Hrvatska d.o.o. Nakon zadnje godine diplomskog studija upisuje aposlventsku godinu kako bi odradila stručnu praksu u Bosch d.o.o. u Waiblingenu, Njemačka.

Uz studiranje se bavi pjevanjem – član je Akademskog zbora „Ivan Goran Kovačić“ od 2013. te ima crni pojas u borilačkoj vještini *taekwondo*.