

Snižavanje tećišta baznih ulja uz disperzantne metakrilatne polimere

Palčić, Franko

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:611731>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Franko Palčić

SNIŽAVANJE TECIŠTA BAZNIH ULJA UZ DISPERZANTNE METAKRILATNE
POLIMERE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Zagreb, rujan 2015.

Zahvala:

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Anti Jukiću na prijedlogu teme, mentorstvu i usmjeravanju pri izradi završnog rada. Također, moram mu se zahvaliti na ukazanom povjerenju i motivaciji koju mi je pružio za proučavanje polimera i njihove primjene.

Posebno se moram zahvaliti dr. sc. Fabiu Faraguni koji mi je, svojim konstruktivnim prijedlozima i kritičkim razmišljanjem, uvelike pomogao oko provođenja eksperimentalnog dijela rada. Hvala mu na ugodnoj radnoj atmosferi, strpljenju i znanju koje sam stekao prilikom rada i boravka na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama na lijepim trenucima koje smo zajedno proživjeli tijekom preddiplomskog studija.

Naposljetku, moram se zahvaliti svojoj obitelji na potpori i podršci koju su mi pružili za vrijeme studiranja bez čije pomoći bi to bilo vrlo teško.

Sažetak

U radu su istražena svojstva poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilata) koja utječu na njegovu primjenu kao snižavala tecišta baznog ulja. Procesi polimerizacije provedeni su u šaržnom kotlastom reaktoru, u toluenu kao otapalu, pri izotermnim uvjetima (91 °C) uz monofunkcionalni peroksidni inicijator. Ukupno je sintetizirano 9 terpolimera različitog sastava. Pripravljenim uzorcima terpolimera određeni su: konverzija gravimetrijskom metodom, sastavi ^1H NMR spektroskopijom, raspodjele molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu te toplinska svojstva metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Određena je konverzija reakcije koja se kreće u rasponu od 88,9 do 95,0 % te je utvrđeno da sastav ne utječe na konverziju reakcije. Određivanjem sastava ^1H NMR spektroskopijom utvrđeno je da se ne razlikuje znatno od početne smjese monomera, uz maksimalno odstupanje od 2,35 %, te da udio zaostalog monomera u polimeru prosječno iznosi $1,03 \pm 0,53$ %. Maseni prosjeci molekulskih masa sintetiziranih terpolimera nalaze su u rasponu od $2,04 \times 10^5$ do $3,90 \times 10^5$. Smanjenjem udjela metil-metakrilata i povećanjem dugolančanih dodecil- i oktadecil-metakrilata u terpolimeru dolazi do pomaka temperature taljenja i kristalizacije prema višim temperaturama. Temperatura taljenja, promjenom sastava, mijenja se u rasponu od 1,0 do 15,5 °C, a temperatura kristalizacije od -9,3 do 4,9 °C. Udio kristalne faze povezan je s promjenom entalpije faznog prijelaza. Povećanjem udjela komonomera s dugolančanim bočnim skupinama raste udio kristalne faze od 5,5 do 10,2 %. Dobiveni rezultati ukazuju na to da sintetizirani terpolimeri zadovoljavaju uvjete koji su nužni za primjenu kao aditiva za snižavanje tecišta baznih mineralnih ulja.

Ključne riječi:

metil-metakrilat, dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat, poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilat), terpolimeri, bazno mineralno ulje, tecište, snižavalo tecišta

Summary

In this thesis properties of poly(methyl-methacrylate-co-dodecyl-methacrylate-co-octadecyl-methacrylate) that influence its application as a pour point depressant were investigated. Batch polymerisation processes were performed in toluene as a solvent, under the isothermal conditions (91 °C), in the presence of monofunctional peroxide initiator. A total of 9 terpolymers were synthesized. Conversions of prepared terpolymers were determined by gravimetric method. Compositions were determined by ^1H NMR spectroscopy, molecular weight distribution with gel permeation chromatography and thermal properties by differential scanning calorimetry. Conversion was determined and they range from 88.9 % to 95.0 %. There is no influence of composition on the conversion obtained. It was found that the composition determined by ^1H NMR spectroscopy was not significantly different from the initial monomer mixture, with a maximum deviation of 2.35 %. Proportion of residual monomers in the polymer is low on average 1.03 ± 0.53 mol %. Molecular weight averages of synthesized terpolymers are in the range of 2.04×10^5 to 3.90×10^5 . Decrease of share of methyl methacrylate in terpolymer causes increase of melting and crystallization temperatures. Melting point temperatures range from 1.0 to 15.5 °C, while crystallization temperatures were in the range of -9.3 to 4.9 °C. Crystalline phase share in terpolymer increases from 5.5 to 10.2 % with increase in share of long-chain side groups comonomers. The results indicate that the synthesized terpolymers meet the requirements that are necessary for use as pour point depressants for mineral base oils.

Key words:

methyl-methacrylate, dodecyl-methacrylate, octadecyl-methacrylate, poly(methyl methacrylate-co-dodecyl methacrylate-co-octadecyl-methacrylate), copolymers, mineral base oil, pour point depressant

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Opći dio	3
2.1. Mineralna maziva ulja	3
2.2. Sastav baznih mineralnih ulja.....	4
2.3. Dobivanje baznih ulja.....	6
2.4. Dodatci (aditivi) mineralnim baznim uljima	7
2.5. Reološka svojstva mineralnih mazivih ulja	7
2.5.1. Viskoznost	7
2.5.2. Indeks viskoznosti	8
2.5.3. Smična stabilnost.....	8
2.5.4. Tecište	8
2.5.5. Detergentno-disperzna svojstva.....	9
2.6. Dobivanje alkil metakrilatnog polimera	9
3. Eksperimentalni dio.....	11
3.1. Materijali	11
3.2. Proces polimerizacije	11
3.3. Metode.....	12
4. Rezultati i rasprava	15
4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije	15
4.2. Određivanje sastava polimera ¹ H NMR spektroskopijom	16
4.3. Određivanje raspodjele molekulskih masa	23
4.4. Fazni prijelazi polimera.....	28
5. Zaključci.....	39
6. Literaura	40

1. Uvod

Polimeri su dugolančane molekule vrlo velikih molekulskih masa i dimenzija pa se pojam, *makromolekule*, često koristi u njihovom opisu. Dobivaju se sintetskim metodama, procesima polimerizacije i, u manjoj mjeri, modifikacijom prirodnih makromolekularnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekularni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere. Monomeri su najčešće bifunkcionalne molekule i njihovim povezivanjem nastaju linearne ili djelomice granate makromolekule, a kada su tro- ili višefunkcionalni tada stvaraju umrežene, trodimenzionalne polimerne strukture. Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri, dok se polimeri koji sadrže ponavljane strukturne jedinice (mere) od dva ili više monomera, nazivaju kopolimerima^{1,2}.

Na temelju istraživanja Otta Röhma (1901.) , započela je proizvodnja polimera na osnovi estera akrilne i metakrilne kiseline u tvrtki Röhm iz Njemačke te 1931. i u Bristolu, SAD. Godine 1933. u istoj tvrtki počela je i proizvodnja *organskog stakla*, poli(metil-metakrilata), u obliku blokova, pod nazivom *plexiglas*. Prvo razmatranje alkil-metakrilatnih polimera kao aditiva mazivim uljima započelo je 1930-ih istraživanjem Hermana Brusona, zaposlenika tvrtke Röhm. Bruson je istraživao sintezu i moguće primjene dugolančanih metakrilatnih polimera. Predložio je poli(dodecil-metakrilat) kao proizvod koji može potencijalno služiti kao aditiv za poboljšavanje indeksa viskoznosti mineralnih baznih ulja.³

Polimerni aditivi mineralnih mazivih ulja na temelju *n*-alkil-metakrilata, najčešće smjesa triju monomera, pripadaju skupini najvažnijih reoloških modifikatora, posebice poboljšavala indeksa viskoznosti i snižavala tecišta. Sastavljeni su od monomera s promjenjivim udjelom bočnih alkilnih skupina, pretežito C₁-C₁₈, a podešavanjem njihovih omjera moguće je osigurati optimalna uporabna svojstva⁴. Veća linearnost makromolekula povećava viskoznost, bočne alkilne skupine srednje veličine pretežito utječu na konformacijske promjene makromolekula s temperaturom, a dugolančane bočne skupine povoljno utječu na smanjenje tecišta otopine.

Mineralna bazna ulja dobivaju se preradom sirove nafte, a sastoje se od smjese aromatskih i nearomatskih ugljikovodika. U baznom ulju su prisutni linearni ugljikovodici (parafini), s više od 14 ugljikovih atoma u lancu, koji pri niskim temperaturama kristaliziraju te tako narušavaju primjenska svojstva mazivih ulja. Mehanizam djelovanja dugolančanih estera metakrilne kiseline pretpostavlja kokristalizaciju parafinskih ugljikovodika baznog ulja s bočnim alkilnim skupinama estera dok polarne kiselinske skupine ostaju na kristalnim površinama te sprječavaju nastavak procesa kristalizacije.

U ovom radu opisan je postupak dobivanja alkil-metakrilatnih polimera koji se koriste kao aditivi za snižavanje tecišta mineralnih baznih ulja. Polimerni aditivi priređeni su procesom terpolimerizacije metil-, dodecil-, oktadecil-metakrilata, uz monofunkcionalni peroksidni inicijator, u izotermnim uvjetima. Određena je konverzija, sastav terpolimera, raspodjela molekulskih masa te toplinska svojstva sintetiziranih terpolimera. Prikazane su ovisnosti

pojedinih parametara o sastavu terpolimera. Na temelju parametara određenih DSC metodom, temperature taljenja i kristalizacije te udjela kristalne faze, utvrđena je primjenjivost sintetiziranih terpolimera kao snižavala tecišta baznih mineralnih ulja.

2. Opći dio

2.1. Mineralna maziva ulja

Mineralna maziva ulja su kapljevine sa svojstvima smanjenja tarnih površina te služe za podmazivanje metalnih dijelova strojeva i uređaja. Smanjuju i druge štetne posljedice, kao što su trošenje tarnih površina, nastajanje topline i gubitak energije pri radu strojeva. Temeljna uloga maziva je smanjenje utroška energije pri radu motora, strojeva i uređaja te smanjenje kvarova što dovodi do umanjivanja ukupnih troškova i povećanja produktivnosti. Moderna maziva sastoje se od baznog ulja i većeg broja aditiva. Prema podrijetlu i sastavu, bazna maziva ulja razvrstavaju se u dvije temeljne skupine:

- a) mineralna bazna ulja
- b) sintetička bazna ulja.

Mineralna bazna ulja proizvode se postupcima rafinacije teških naftnih frakcija, prvenstveno frakcija vakumske destilacije. Sintetička bazna ulja dobivaju se izravno organskim sintezama, a najpoznatiji su oligomeri α -olefina, polieteri, poliesteri i drugi. Ipak, glavnina baznih ulja proizvodi se rafiniranjem sirove nafte zbog dobrih svojstava, dostupnosti i cijene^{4,5,6}.

Trenje je otpor koji se javlja prilikom relativnog gibanja tijela međusobno opterećenim površinama. Kvantitativno se prikazuje silom trenja koja djeluje u suprotnom smjeru od smjera gibanja opterećenih površina ili sredstva kroz koje se tijelo giba. Sila trenja (F) opisana je izrazom:

$$F = \mu \times P \quad (2.1)$$

iz kojeg proizlazi da je proporcionalna opterećenju (P), a μ je koeficijent proporcionalnosti, to jest, faktor suhog trenja. Štetne posljedice trenja najdjelotvornije se sprječavaju i ograničavaju stvaranjem mazivog filma među tarnim površinama. Debljina mazivog sloja vrlo je mala i reda je veličine 0,1 – 0,5 μm . Mazivi sloj osigurava uvjete mokrog trenja u kojem ne postoji izravan kontakt među kliznim površinama pa je trenje ograničeno samo na unutarnje trenje mazivog ulja. Iz toga proizlazi da je temeljna uloga mazivih tvari održati razmaknute tarne površine te prevesti njihovo vanjsko trenje u unutarnje trenje mazivih slojeva i tako uvelike smanjiti vrijednosti faktora trenja. Faktora trenja dviju metalnih površina pri suhom trenju iznosi 0,1 do >1,0; uz hidrodinamičke uvjete podmazivanja μ iznosi $1 \times 10^{-2} - 10^{-3}$, a pri hidrostatičkom podmazivanju, faktor trenja se može smanjiti i do vrijednosti 10^{-6} . Mehanizam hidrodinamičkog podmazivanja postavio je B. Reynolds, po kojemu je smično naprezanje fluidnih slojeva izravno razmjerno brzini smicanja i viskoznosti fluida:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta D \quad (2.2)$$

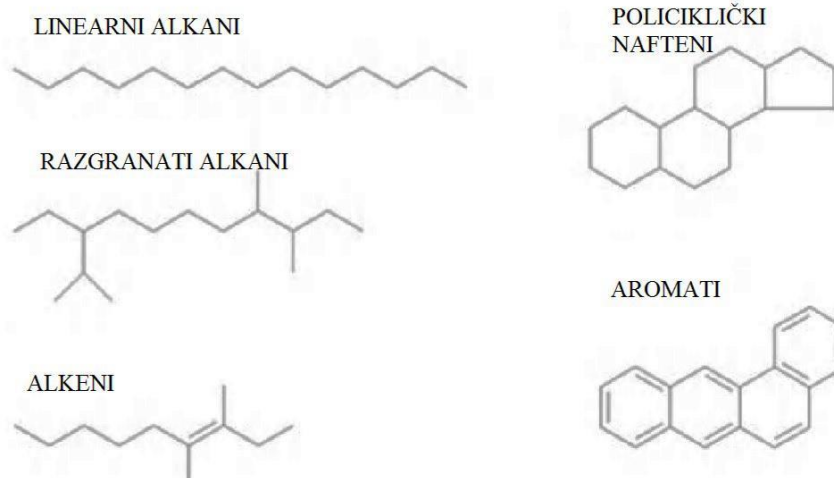
gdje je τ smično naprezanje, a D brzina smicanja. Konstanta η naziva se dinamička viskoznost ili koeficijent viskoznosti. Dijeljenjem dinamičke viskoznosti nekog fluida s njegovom gustoćom dobiva se kinematička viskoznost (ν), $\nu = \eta/\rho$. Jednadžba se može pisati u obliku:

$$F = \eta \times A \times s \frac{\partial v}{\partial y} \quad (2.3)$$

Gdje F predstavlja silu unutarnjeg trenja, A površinu, s koeficijent i ∂v prirast brzine gibanja sloja debljine ∂y . Proizlazi da je unutarnje trenje, odnosno viskoznost fluida, temeljni čimbenik hidrodinamičkog podmazivanja^{4,5}.

2.2. Sastav baznih mineralnih ulja

Mineralna bazna ulja sastoje se od smjese viših, jednostavnih i kompleksnih, ugljikovodika dobivenih preradom nafte. To su ugljikovodici sljedećih vrsta struktura: ravnolančani i razgranati alkani (parafini), ciklički alkani (nafteni) te aromati. Olefini se ne nalaze u sirovoj nafti, već nastaju njenom obradom. Molekulska struktura i molekulska masa određuju kemijska i fizikalna svojstva ugljikovodika pa tako i važna svojstva kod mineralnih baznih ulja kao što su viskoznost, temperaturna ovisnost viskoznosti, talište, vrelište oksidacijska te toplinska stabilnost. Poželjno je da imaju sastav koji pogoduje zadovoljavajućim primjenskim svojstvima, odnosno, da ne sadrže veći udjel aromatskih ugljikovodika i linearnih parafinskih ugljikovodika. Aromati imaju niske vrijednosti indeksa viskoznosti dok linearni parafini lako kristaliziraju te tako povećavaju vrijednost tečišta ulja^{4,5}.



Slika 2.1. Primjeri molekulske strukture temeljnih vrsta ugljikovodika u mineralnim baznim uljima.

Izoparafini imaju veoma visoke vrijednosti indeksa viskoznosti te dobra niskotemperaturna svojstva pa su poželjni sastojci baznih ulja. Što je molekula parafina više razgranata, teže kristalizira pa time ima i nižu vrijednost tecišta. U mineralnom baznom ulju, uz izoparafine, poželjni su i alkilirani nafteni i alkilirani hibridni, aromatsko-naftenski ugljikovodici sastavljeni od 25 do 40 C atoma sa vrlo visokim vrelištima (300 – 365 °C pri 0,1 bar).

2.3. Dobivanje baznih ulja

Temeljna sirovina za proizvodnju baznih ulja je ostatak atmosferske destilacije nafte, teško isparljiva frakcija s vrelištem višim od 350 °C koja se u postrojenjima vakumske destilacije odvaja u nekoliko destilacijskih frakcija i ostatak. Frakcije imaju različit sastav i viskoznost, a njihov iscrpak i kasnije kvaliteta baznog ulja ovisi o vrsti nafte kao početne sirovine.⁴

Proces dearomatizacije

Proces dearomatizacije je postupak kojim se popravljaju oksidacijska stabilnost i indeks viskoznosti baznog mineralnog ulja. Otapalom se selektivno otapaju neželjene aromatske komponente, a zaostaju poželjne zasićene komponente. Otapala moraju biti selektivna prema aromatskim ugljikovodicima, velike sposobnosti otapanja, moraju se lako odvajati, biti nesklona emulgiranju, velike kemijske i toplinske postojanosti, nekorozivnosti i neotrovnosti. Nova postrojenja koriste N-metil-pirolidon jer je najmanje otrovan i ima veliku sposobnost otapanja (niski omjer otapalo / sirovina) što umanjuje potrošnju energije. Proces se odvija u ekstrakcijskoj koloni, najčešće sa rotirajućim diskovima ili sitima. Koje se god otapalo koristi, na kraju nastaju dvije struje produkta. Struja rafinata se sastoji uglavnom od ulja s primjesom otapala, a ekstrakt je mješavina aromatskih komponenti i otapala. Otapalo se regenerira te se vraća u proces, ekstrakt se dodaje bitumenu ili loživom ulju, a iz rafinata se, destilacijom u koloni, odvaja zaostalo otapalo od dearomatiziranog ulja koje se dalje obrađuje procesom deparafinacije.

Proces deparafinacije

Ovim procesom se uklanja veći dio pretežito dugolančanih parafinskih ugljikovodika iz sirovine nakon kapljevinske ekstrakcije. Originalna metoda deparafinacije temelji se na djelomičnoj kristalizaciji i zatim odvajanju viših parafina, postupnim hlađenjem sirovine u otopini toluena i etil-metil-ketona. Istaloženi parafini odvajaju se filtracijom, a otapalo se uklanja destilacijom. Na taj način baznom ulju se snižuje tecište na -12 do -18 °C⁵. Noviji postupci deparafinacije temelje se na selektivnom hidrokrekiranju vakuumskeg destilata čime se linearnim parafinima smanjuje molekulska masa te se izomeriziraju u granate strukture. Time se povećava udjel niskomolekulnih parafina što utječe na snižavanje tecišta i bitno povećanje indeksa viskoznosti baznom ulju. Uz reakcije hidrodesulfurizacije, hidrodennitrifikacije i hidrogenacije kisikovih spojeva, povećava se i udjel mononaftena i izoparafina jer istodobno dolazi do hidrogenacije poliaromatskih u naftenske ugljikovodike uz smanjenje molekulske mase.

Proces deasfaltacije

Ostatak vakumske destilacije je crni, vrlo viskozni materijal koji sadrži velike količine asfaltena i smolastih komponenti. Deasfaltacija je postupak ekstrakcije ostataka vakumske destilacije nafte tekućim propanom ili pentanom u kojima se otapa dio baznog ulja, a odvajaju se netopljivi asfalteni i druge smolaste tvari. Ekstrakt, nakon dearomatizacije i deparafinacije, bazno je ulje svjetle boje i velike viskoznosti.

2.4. Dodatci (aditivi) mineralnim baznim uljima

Mineralna maziva ulja smjesa su odgovarajućih baznih ulja i aditiva. Aditivi su otopljeni u baznim uljima što znači da njihova mješljivost sa baznim uljima mora biti dobra kako bi ostali u otopini u cijelom rasponu radnih uvjeta⁵. Aditivi za pripravu mineralnih mazivih ulja razvrstavaju se u dvije temeljne skupine, ovisno o djelovanju:

- a) Poboljšavala svojstava:
 - 1) Poboljšavala trajnosti (antioksidanti)
 - 2) Poboljšavala viskoznosti i indeksa viskoznosti
 - 3) Snižavala tecišta
 - 4) Disperzanti i detergenti
 - 5) Poboljšavala mazivosti
- b) Dodaci koji štite metalnu površinu strojnih dijelova:
 - 1) Za zaštitu od trošenja
 - 2) Za zaštitu od korozije
 - 3) Za poboljšavanje mazivog sloja
 - 4) Za poboljšavanje svojstava u primjeni pri visokim tlakovima

Od većeg broja dodataka, najviše se upotrebljavaju polimerni dodaci kao poboljšavala svojstava mineralnih baznih ulja. Polimerni dodaci najčešće imaju višestruku ulogu: povećavaju indeks viskoznosti, snižuju tecište i djeluju kao disperzanti karboniziranih taloga nastalih pri izgaranju goriva u motoru. Dodaju se u koncentracijama od 0,5 do 5,0 % pa se ponašaju kao razrijeđene i polurazrijeđene polimerne otopine.

2.5. Reološka svojstva mineralnih mazivih ulja

2.5.1. Viskoznost

Viskoznost je najvažnije svojstvo mineralnog ulja. Predstavlja mjeru unutrašnjeg trenja koje se očituje kao otpor promjeni položaja molekula pri strujanju kapljevina kad su izložene djelovanju smičnog naprezanja. Najčešće se određuje mjerenjem vremena (t) protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilarni dio staklenog viskozimetra, a rezultat se prikazuje kao relativna viskoznost (η_r)⁵:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2.4)$$

gdje t i t_0 predstavljaju vrijeme protjecanja otopine i otapala, a η viskoznost otopine te η_0 viskoznost otapala. S obzirom da je volumen koji zauzimaju polimerne molekule mnogo veći od onoga jednake koncentracije niskomolekulskih tvari, viskoznost polimernih otopina bitno je veća i raste povećanjem koncentracije polimera u otopini.

2.5.2. Indeks viskoznosti

Viskoznost većine kapljevine, a posebice mazivog ulja, smanjuje se povećanjem temperature što značajno utječe na smanjenje sposobnosti mazivosti. Primijećeno je da se dodatkom polimera u bazno ulje smanjuje stupanj ovisnosti viskoznosti o temperaturi. Kod alikil-metakrilatnih polimere pojava se temelji na velikoj promjeni konformacije otopljenih polimernih molekula, odnosno njihovog hidrodinamičkog volumena s promjenom temperature. Ovisno o vrsti, indeks viskoznosti nalazi se u rasponu od 80 do 110, a uz polimerne dodatke ta se vrijednost povećava za nekoliko jedinica (150 do 180) što ovisi o koncentraciji i molekulskoj strukturi polimera.

2.5.3. Smična stabilnost

Mazivo ulje se primjenjuje u uvjetima u kojima je izloženo velikom smičnom naprezanju. Molekule polimera u ulju su također izložene smičnom naprezanju uslijed kojeg dolazi do cijepanja veze ugljik-ugljik ukoliko se dostigne energija kovalentne veze. Za izdužene konformacije, koje nastaju orijentacijom klupka i njegovom prilagodbom (smjeru i jakosti) naprezanja, teorija predviđa da je maksimalna energija koncentrirana u sredini molekule ili barem dovoljno daleko od krajeva. U tom slučaju, predviđa se da će cijepanjem molekulskog klupka nastati dva dijela koji imaju oko polovinu molekulske mase početne makromolekule⁴. Iz toga slijedi da se djelovanjem smičnog naprezanja, nakon nekog vremena, smanjuje viskoznost. Smanjenje viskoznosti ovisi o većem broju čimbenika kao što su molekulska masa (duljina lanca) polimera i njegova disperznost, gustoća i duljina bočnih lanaca, savitljivost lanca i priroda otapala.

2.5.4. Tecište

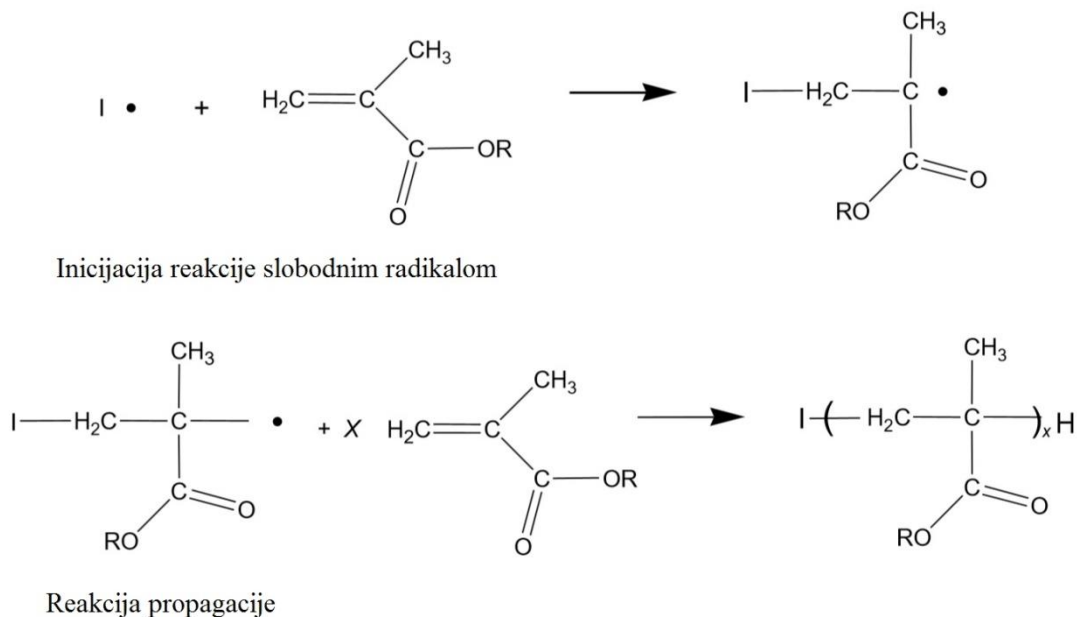
Tecište ili stinište najniža je temperatura kod koje uzorak još pokazuje svojstva tečenja. Procesom deparafinacije u proizvodnji mineralnih baznih ulja nije moguće potpuno ukloniti dugolančane parafinske ugljikovodike pa se oni pri nižim temperaturama talože u obliku finih igličastih ili pločastih kristala. Oblik nastalih parafinskih kristala ovisi o vrsti ulja i rasponu vrelišta. Temperatura pri kojoj započinje nastajanje kristala naziva se maglište ili temperatura zamućenja. Daljnjim hlađenjem dolazi do skrućivanja i gubitka tecivosti uzorka. Obje temperature određuju se normiranim metodama⁵. Polimerni aditivi sprječavaju približavanje dugih parafinskih molekula, prekidajući rast kristala i povezivanje u strukturu sličnoj mreži čime se usmjerava nastajanje manjih sferičnih kristala koji manje ometaju tečenje od igličastih i pločastih kristala.

2.5.5. Detergentno-disperzna svojstva

Pri izgaranju goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem pri visokim radnim temperaturama, razgradnjom mazivih ulja nastaju netopljivi smolasti i karbonizirani produkti. Njihovo taloženje na metalnim površinama motora sprječavaju dodatci pod nazivom detergentski ili disperzanti koji se sastoje od površinski aktivnih tvari sastavljenih od ugljikovodičnih hidrofobnih i polarnih hidrofilnih skupina.

2.6. Dobivanje alkil metakrilatnog polimera

Polimer se dobiva radikalnom polimerizacijom u otopini iniciranom slobodno-radikalnim inicijatorima. Kombinacijom alkil-metakrilatnih monomera (metil-, dodecil- i oktadecil-metakrilat) pomiješanih u željenom sastavu dobiva se statistički terpolimer. Peroksidni inicijator se homolitički cijepa pod utjecajem temperature te tvori dva slobodna radikala. Slobodni radikali napadaju, manje ometanu, relativno pozitivnu stranu dvostruke veze u molekuli alkil-metakrilata³. Navedene dvije reakcije su klasični stupnjevi inicijacije i propagacije u radikalnim polimerizacijama (slika 2.2.).

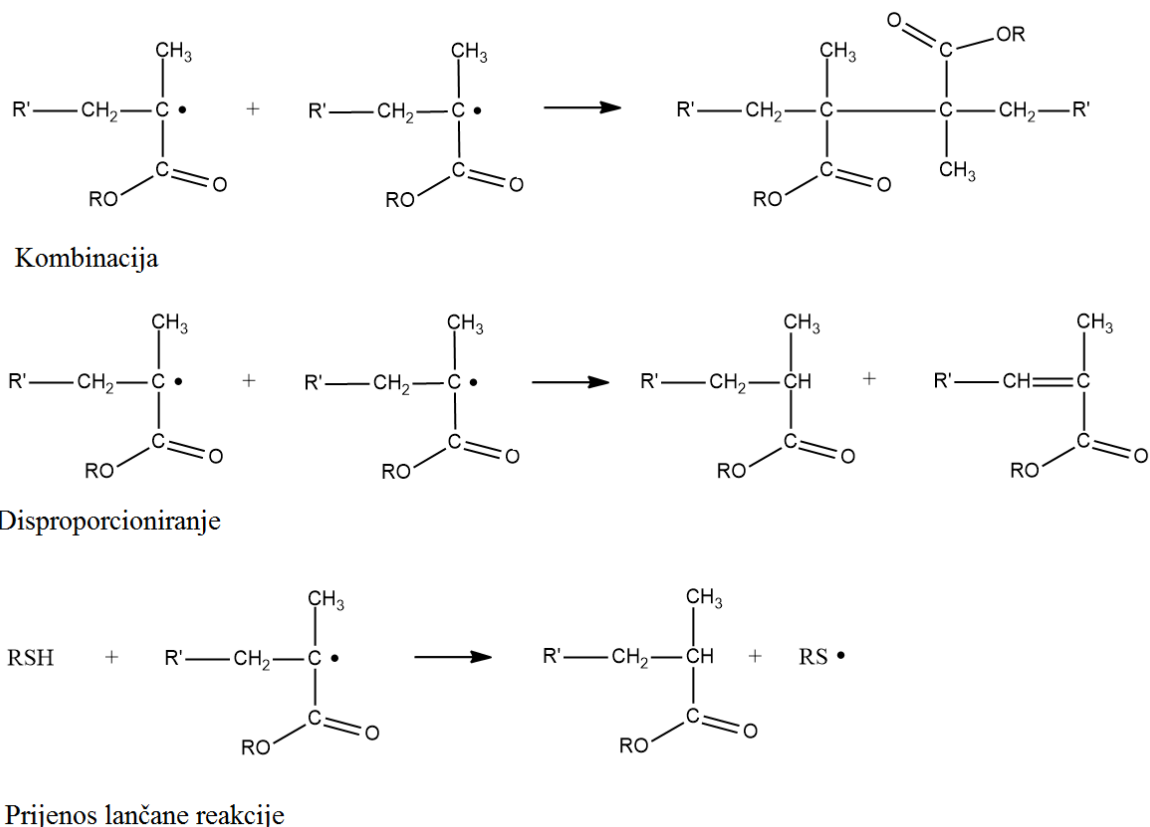


Slika 2.2. Prikaz reakcija inicijacije i propagacije.³

Temperatura reakcije se podešava s obzirom na vrijeme poluraspada inicijatora i može iznositi između 60 i 140 °C. Generalno, kombinacija temperature i inicijatora odabire se kako bi se osigurala ekonomična i laka pretvorba monomera u polimer te kako bi se izbjegle moguće sporedne reakcije. Treba spomenuti da je potrebno prilikom odabira temperature paziti i na viskoznost reakcijske smjese tako da bude prikladna za mehaničko miješanje. Nije potrebno

osigurati posebne reakcijske uvjete kako bi se održao azeotropni sastav s obzirom da su omjeri reaktivnosti alkil-metakrilata poprilično slične³.

Najvažniji parametar koji treba osigurati prilikom proizvodnje polimera je određena vrijednost molekulske mase kako bi, kao aditiv u mineralnom baznom ulju, zadržao zadovoljavajuću smičnu stabilnost. Reakcije terminacije se odvijaju kao i kod svih reakcija vinilnih monomera: kombinacijom, disproporcioniranjem i prijenosom lančane reakcije (Slika 2.3.).



Slika 2.3. Prikaz reakcija terminacije kombinacijom, disproporcioniranjem i prijenosom lančane reakcije.

Prijenosnici lančanih reakcija, često merkaptani, koriste se za kontrolu molekulske mase. Na stupanj polimerizacije mogu utjecati brojni faktori kao što su: koncentracija inicijatora, koncentracija slobodnih radikala, koncentracija otapala te prijenos lančane reakcije na polimerne molekule. U komercijalnim proizvodima molekulska masa se pažljivo kontrolira kako bi se dobio proizvod zadovoljavajuće smične stabilnosti. Molekulske mase se mogu nalaziti u rasponu od 20 000 do 750 000 g mol⁻¹.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

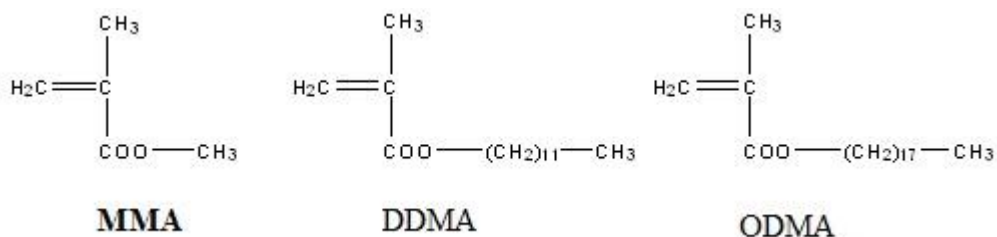
Za pripremu terpolimera korišteni su sljedeći materijali:

-metil-metakrilat ($T_v = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_t = -48\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M = 100,1\text{ g mol}^{-1}$)

-dodecil-metakrilat ($T_v > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_t = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M = 254,4\text{ g mol}^{-1}$)

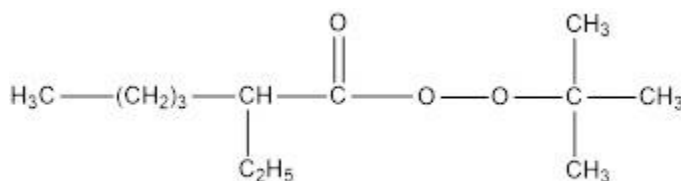
-oktadecil-metakrilat ($T_v > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_t = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M = 338,6\text{ g mol}^{-1}$)

korišteni su kao monomeri sa sintezu terpolimera.



Slika 3.1. Kemijske strukture metil-metakrilata (MMA), dodecil-metakrilata (DDMA) i oktadecil-metakrilata (ODMA).

Monofunkcionalni peroksidni inicijator, *tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoat (Trigonox 21, 70 % mas. otopina, AkzoNobel, Nizozemska, $M = 216,3\text{ g mol}^{-1}$), korišten je za inicijaciju reakcije.



Slika 3.2. Kemijska struktura inicijatora Trigonox 21.

Toluen (p.a., Lach:ner, $T_v = 112\text{ }^{\circ}\text{C}$) se koristio kao otapalo u kojem se provodila reakcija polimerizacije, a metanol (p.a., Sigma-Aldrich, $T_v = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) je služio kao neotapalo za pretaloživanje polimera.

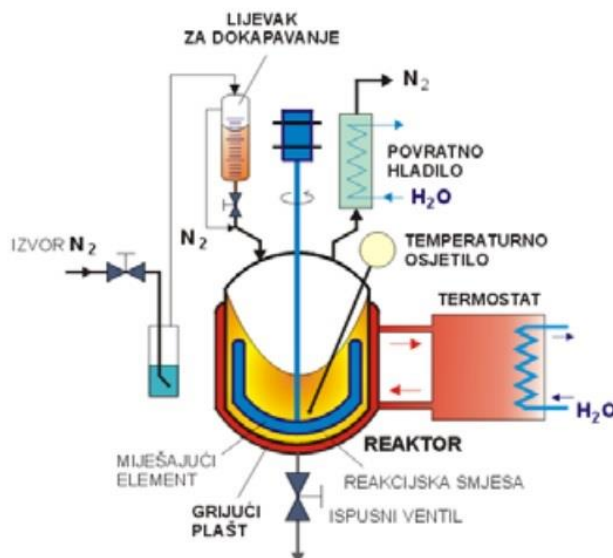
3.2. Proces polimerizacije

Pripravljeno je 9 terpolimera različitog sastava monomera. U tablici 3.1. prikazani su sastavi reakcijskih smjesa za različite uzorke terpolimera. Uzorcima P1 – P5 mijenja se udio MMA uz konstantan omjer udjela ODMA i DDMA. U uzorcima P6 – P7 mijenja se omjer ODMA / DDMA, a udio MMA ostaje isti. Smjesa monomera (metil-, dodecil- i oktadecil-metakrilata, odvaže se u odmjernu tikvicu te se doda 50 g toluena. U odmjernu tikvicu od 25 cm³ odvaže se inicijator (0,5 % mas. na ukupnu masu monomera) te se doda toliko toluena da ukupna masa iznosi 10 g. Smjesa se ulije u stakleni reaktor s plaštem za grijanje spojenim na uljni

termostat. Nakon što je postignuta temperatura od 91 °C, dodaje se prvi obrok inicijatora (2,5 g pripremljene otopine), a nakon toga, svakih pola sata, dodaje se još tri obroka. Reakcija se provodi izotermno, 4 sata, u atmosferi dušika. Produkt polimerizacije pretaložen je u metanolu te je polimer dekantiran u teflonski kalup u kojem se sušio u sušioniku 2 dana na temperaturi od 60 °C.

Tablica 3.1. Sastavi smjesa monomera za navedene uzorke.

Uzorak	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
$x_{MMA} / \%$	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0
$x_{DDMA} / \%$	54,0	52,7	51,3	49,9	48,5	40,0	50,0	60,0	70,0
$x_{ODMA} / \%$	41,0	39,8	38,7	37,6	36,5	55,0	45,0	35,0	25,0
$w_{MMA} / \%$	1,8	2,7	3,7	4,7	5,7	1,7	1,8	1,8	1,7
$w_{DDMA} / \%$	48,8	48,5	48,1	47,6	47,1	37,7	44,7	55,3	59,0
$w_{ODMA} / \%$	49,4	48,8	48,3	47,7	47,2	63,6	53,5	42,9	39,3



Slika 3.1. Shematski prikaz reaktora za provođenje reakcije polimerizacije.

3.3. Metode

Za karakterizaciju terpolimera korištene su sljedeće metode: gravimetrijsko određivanje konverzije, određivanje sastava uz pomoć ¹H NMR spektroskopije, određivanje raspodjele molekulskih masa kromatografijom na propusnom gelu te diferencijalna pretražna kalorimetrija. Konverzija monomera u polimer određena je gravimetrijski; izmjerena je masa polimera nakon

sušenja te je podijeljena sa teoretskom masom polimera koja je jednaka ukupnoj masi svih monomera u reakcijskoj smjesi. Udio metil-metakrilata u uzorku polimera određen je ^1H NMR spektroskopijom. Brojčani i maseni prosjek relativnih molekulskih masa kao i disperznost određeni su kromatografijom isključenja po veličini. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobiveni su podaci o entalpijama i temperaturama kod kojih dolazi do promjene fizičkih stanja polimera.

Nuklearna magnetska rezonancija, ^1H NMR

Nuklearnom magnetskom rezonancijom (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) moguće je kvalitativno i kvantitativno odrediti broj i vrstu protona koji rezoniraju u uzorku. Na temelju kemijskog pomaka u NMR spektru razlikuju se protoni u određenim funkcionalnim skupinama, a površina ispod krivulje odziva, razmjerna je broju istovrsnih protona. Mjerenja su provedena na NMR spektrometru Bruker AV600 u deuteriranom kloroformu uz tetrametilsilan kao unutarnji standard. Masa uzoraka iznosila je između 20 i 25 mg. Ovom metodom dobiveni su kvalitativni podaci o uzorku te je, uz pomoć vrijednosti površina ispod krivulje odziva, izračunat udio metil-metakrilata u polimeru.

Kromatografija na propusnom gelu, GPC

Raspodjela relativnih molekulskih masa dobivenih polimera određena je metodom kromatografije na propusnom gelu (engl. *Gel Permeation Chromatography*, GPC). Metoda se zasniva na porastu hidrodinamičkog volumena molekule polimera u otopini porastom molekulske mase. Molekule polimera, u eluensu, različitih molekulskih masa, prolaze kroz kolonu ispunjenu stacionarnom fazom (porozni nabubreni gel) koja ima određenu raspodjelu veličine pora te se zbog različitih dimenzija molekula razlikuje njihovo vrijeme zadržavanja. Molekule većih molekulskih masa (veći hidrodinamički volumen) kraće se zadržavaju u koloni zbog toga što teže ulaze u pore punila i prve izlaze iz kolone pa uslijed toga dolazi do razdvajanja molekula po veličini. Izlaskom iz sustava, prati se koncentracija molekula u vremenu mjerenjem prikladne fizikalne veličine koja je proporcionalna količini molekula u otopini. Odziv detektora funkcija je vremena zadržavanja, a ovisnost vremena zadržavanja o molekulskoj masi određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih molekulskih masa.

Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories. Osnovne komponente sustava su razdjelna jedinica sačinjena od dvije serijski povezane PLgel Mixed-B kolone ispunjene kopolimernim [poli(stiren/divinilbenzen)] gelom veličine čestica 3-100 μm , pumpa, RI osjetilo te računalni program za mjerenje i analizu. Toluen je služio kao eluens, a brzina njegovog protjecanja kroz sustav bila je $1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Injektirano je približno 100 μl otopine polimera u toluenu masene koncentracije oko 5 mg cm^{-3} .

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i

ostalim prijelazima u materijalima ovisno o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne i egzotermne efekte ili promjene toplinskog kapaciteta. Ovom metodom mogu se dobiti podaci kao što su: temperatura tališta (T_t), entalpija taljenja kristalita (ΔH_t) te temperatura staklastog prijelaza (T_g). Na temelju temperature staklastog prijelaza mogu se dobiti saznanja o mješljivosti polimera. Mješljivi polimeri pokazuju jednu točku staklastog prijelaza dok nemješljivi polimeri imaju dvije vrijednosti T_g .

Mjerenja su provedena na uređaju Mettler Toledo DSC822e u temperaturnom području od -100 do +60 °C u atmosferi dušika. Korišteni program mjerenja sustava je sljedeći: izotermno na 60 °C u trajanju od 2 minute, hlađenje sa 60 na -100 °C brzinom od -10 °C min⁻¹, izotermno na -100 °C u trajanju od 2 minute, grijanje sa -100 na 60 °C brzinom od 10 °C min⁻¹. Mase mjerenih uzoraka kreću se od 11,0 do 13,4 mg.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Gravimetrijsko određivanje konverzije

Nakon provedene reakcije polimerizacije, pretaloživanja u neotapalu metanolu i sušenja u sušioniku, dobiveni polimer je izvagan na analitičkoj vagi. Ukupna masa smjese monomera prije reakcije je iznosila 50 g što znači da bi teoretski trebalo nastati 50 g polimera nakon reakcije polimerizacije. Konverzija je izračunata pomoću izraza:

$$X_{mas} = \frac{m(\text{polimer})}{m_{teor.}(\text{polimer})} \times 100\% \quad (4.1)$$

gdje je m izvagana masa polimera, a $m_{teor.}$ teoretska masa polimera.

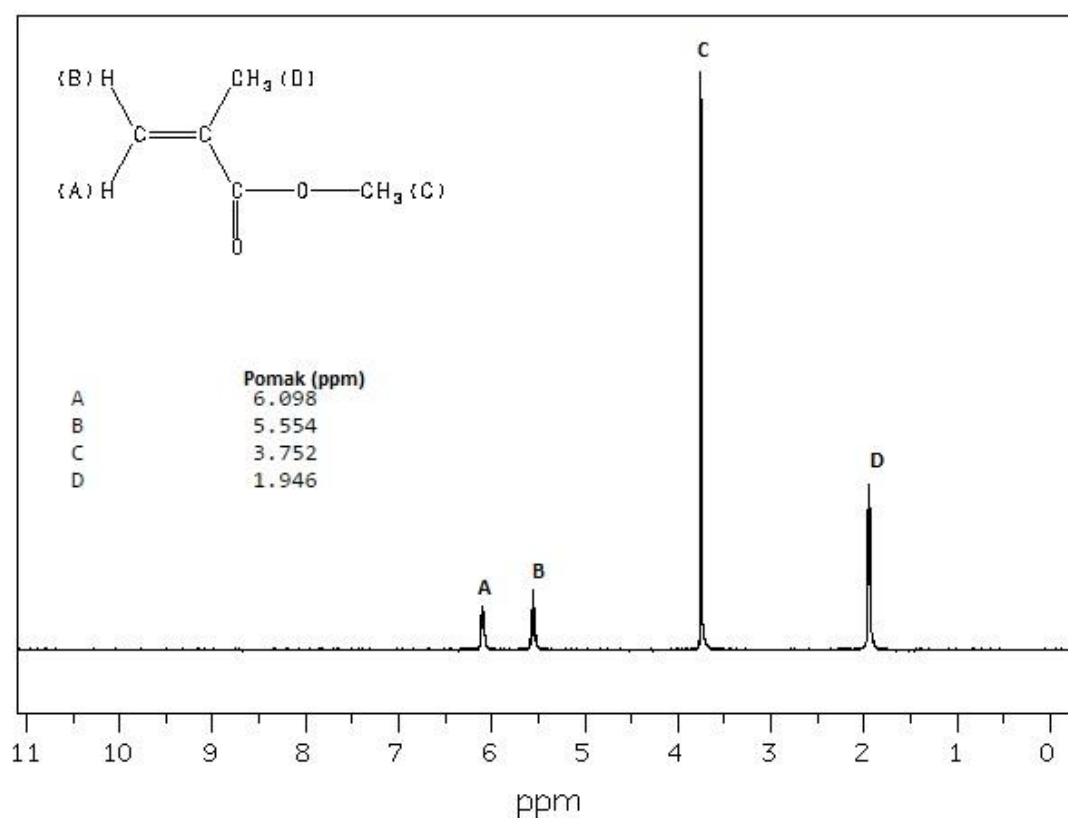
Tablica 4.1. Rezultati gravimetrijskog određivanja konverzije monomera metil-, dodecil- i oktadecil-metakrilata u polimer.

Uzorak	x (MMA) / %	x (DDMA) / %	x (ODMA) / %	X_{mas} / %
P1	5,0	54,0	41,0	95,0
P2	7,5	52,7	39,8	90,4
P3	10,0	51,3	38,7	88,9
P4	12,5	49,9	37,6	92,8
P5	15,0	48,5	36,5	91,4
P6	5,0	40,0	55,0	93,4
P7	5,0	50,0	45,0	91,1
P8	5,0	60,0	35,0	91,5
P9	5,0	70,0	25,0	92,8

Cilj je reakciju provesti do visoke konverzije kako bi sastav monomera u terpolimeru bio isti kao i u reakcijskoj smjesi. Iz podataka gravimetrijskog određivanja konverzije može se zaključiti da je reakcija zaista provedena do visokih konverzija te da promjena sastava monomera u terpolimeru ne utječe na konverziju reakcije.

4.2. Određivanje sastava polimera ^1H NMR spektroskopijom

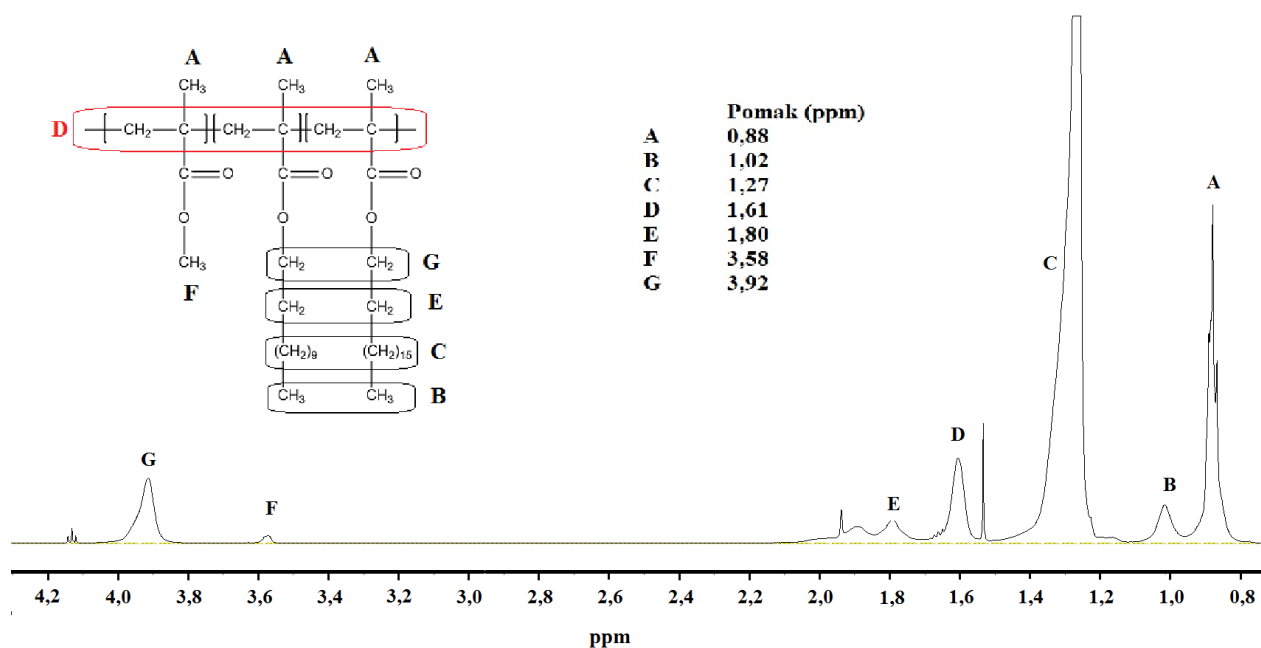
Struktura i sastav monomera izravno utječu na svojstva polimera kojeg grade. Udio pojedinih ponavljanih jedinica, stupanj njihovog homogenog rasporeda, duljina uzastopnih istovrsnih ponavljanih jedinica, veličina molekulskih masa kao i njihova raspodjela važni su čimbenici o kojima će ovisiti svojstva polimera^{1,4}. U svrhu koreliranja sastava sintetiziranog terpolimera s njegovim svojstvima, provedena je ^1H NMR analiza kojom su određeni udjeli metil-metakrilata u terpolimeru. Pomoću literaturnih podataka⁷ za čiste monomere (slike 4.1., 4.2. i 4.3.), protumačeni su snimljeni spektri sintetiziranih terpolimera (slika 4.4.) te su označeni njihovi karakteristični signali uz sliku kemijske strukture. Treba napomenuti da se signali u NMR spektru razlikuju samo u intenzitetu za uzorke različitih udjela monomera u terpolimeru.



Slika 4.1. ^1H NMR spektar metil-metakrilata⁷.

Kemijski pomaci pojedinih vrsta protona u terpolimeru prikazani su u tablici 4.2. te na slici 4.4. uz pridruženu sliku kemijske strukture. Udjel metil-metakrilata u terpolimeru (x_F) određen je na temelju površina odziva protona karakterističnih skupina. Zbog velike sličnosti kemijske okoline protona koji se nalaze u dodecil- i oktadecil-metakrilatu, signali se nalaze na vrlo sličnom položaju u spektru pa njihov udjel u polimeru nije moguće odrediti iz odzivnih površina u ^1H NMR spektru⁴. Skupina $-\text{O}-\text{CH}_3$ karakteristična je za metil-metakrilat, a za dugolančane alkil-metakrilate to je $-\text{O}-\text{CH}_2-$ skupina. Relativne površine odziva protona podijele se s njihovim brojem te se udjel izračuna prema izrazu:

$$X_F = \frac{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3}}{\frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)}{3} + \frac{I_p(-\text{O}-\text{CH}_2)}{2}} \quad (4.2)$$



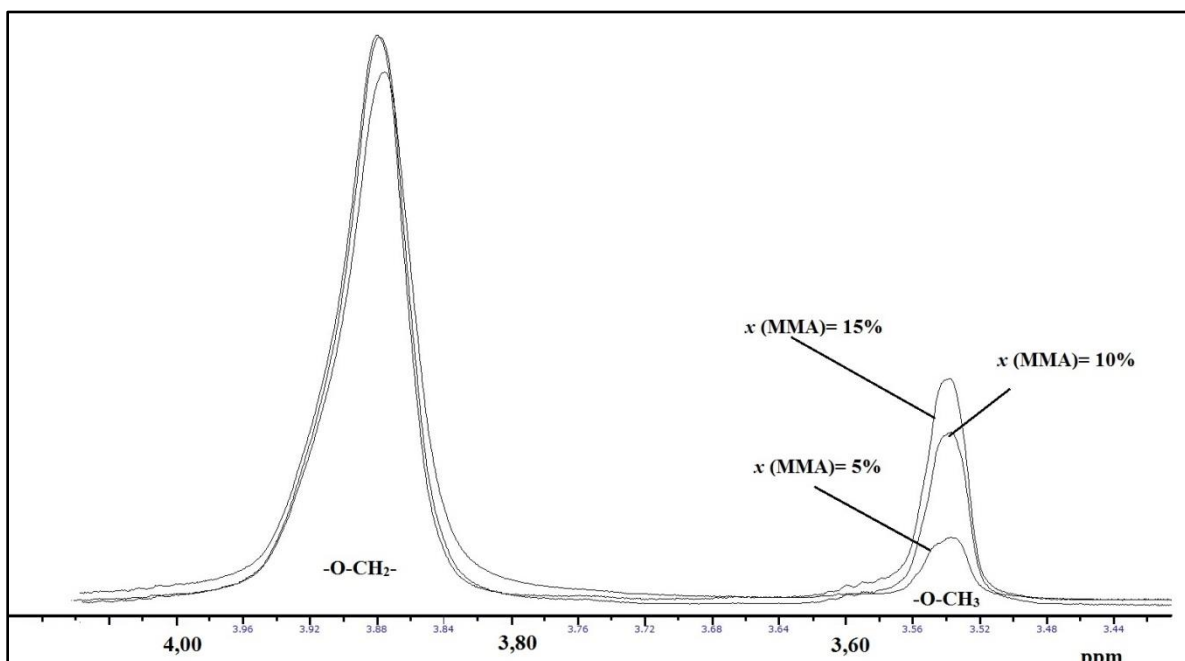
Slika 4.4. ^1H NMR spektar snimljen za poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilata) s molarnim udjelima monomera: 15 % MMA, 48,5 % DDMA, 36,5 % ODMA.

Tablica 4.2. ^1H NMR kemijski pomaci određeni iz snimljenog spektra za poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilata) s molarnim udjelima monomera: 15 % MMA, 48,5 % DDMA, 36,5 % ODMA.

Oznaka protona	Kemijska grupa	Broj protona	Kemijski pomak, δ/ppm
A	$\alpha\text{-CH}_3$	3	0,88
B	-CH_3	3	1,02
C	$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	18 / 30*	1,27
D	$\text{-CH- , -CH}_2\text{-}$	5	1,35-2,25
E	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	2	1,80
F	-O-CH_3	3	3,58
G	$\text{-O-CH}_2\text{-}$	2	3,92

* 18 protona u lancu DDMA, a 30 u lancu ODMA

Na slici 4.5. prikazani su odzivi i odnosi protona karakterističnih skupina s obzirom na udjel metil-metakrilata u terpolimeru. U tablici 4.3. prikazani su molarni udjeli (x_F) metil-metakrilata u terpolimeru određeni uz pomoć ^1H NMR metode.

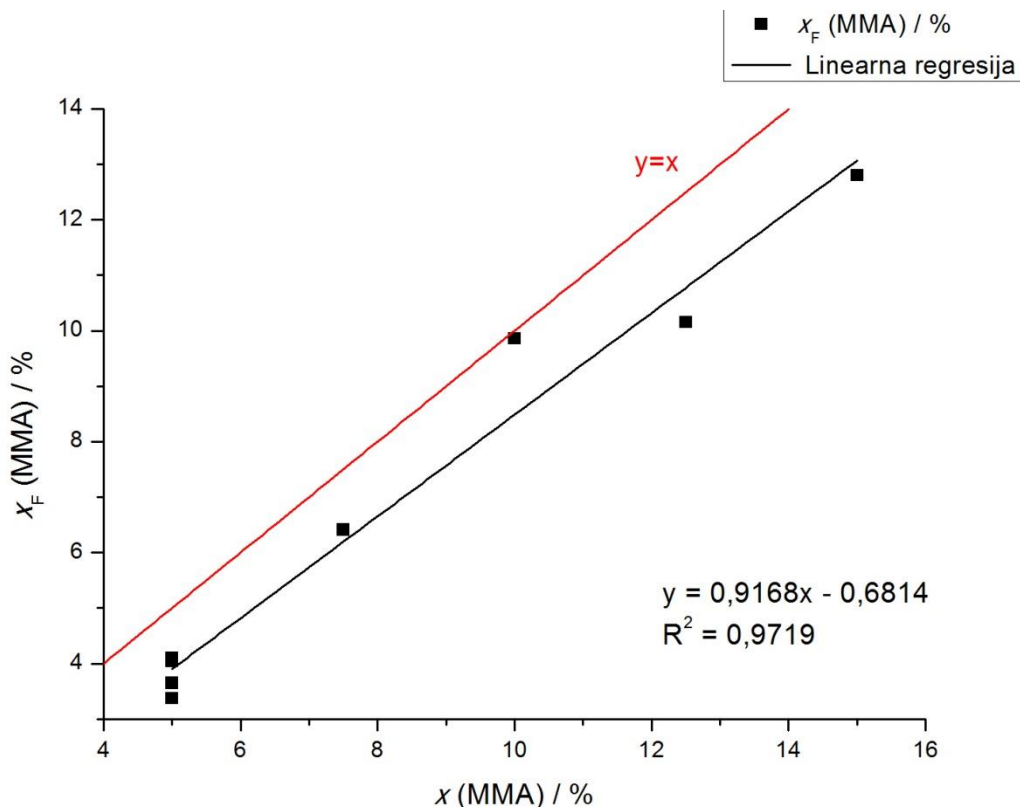


Slika 4.5. Ovisnost ^1H NMR odziva protona karakterističnih skupina o udjelu metil-metakrilata u terpolimeru.

Tablica 4.3. Molarni udjeli određeni ^1H NMR metodom metil-metakrilata (x_F) u navedenim uzorcima uz prikaz njihovih teoretskih sastava.

Uzorak	$x(\text{MMA})/\%$	$x(\text{DDMA})/\%$	$x(\text{ODMA})/\%$	$I_p(-\text{O}-\text{CH}_3)$	$I_p(-\text{O}-\text{CH}_2-)$	$x_F(\text{MMA})/\%$
P1	5,0	54,0	41,0	0,0641	1,0000	4,10
P2	7,5	52,7	39,8	0,1028	1,0000	6,41
P3	10,0	51,3	38,7	0,1640	1,0000	9,86
P4	12,5	49,9	37,6	0,1695	1,0000	10,15
P5	15,0	48,5	36,5	0,2202	1,0000	12,80
P6	5,0	40,0	55,0	0,0631	1,0000	4,04
P7	5,0	50,0	45,0	0,057	1,0000	3,66
P8	5,0	60,0	35,0	0,0568	1,0000	3,65
P9	5,0	70,0	25,0	0,0523	1,0000	3,37

Na slici 4.6. je prikazan udjel MMA određen ^1H NMR metodom uz teoretski te je vidljivo da stvarni udio prati trend teoretskog udjela uz postojeća odstupanja. Najbolje slaganje eksperimentalnog i teoretskog udjela ostvareno je u uzorku koji sadrži 10 % molarnog udjela MMA.



Slika 4.6. Grafički prikaz teoretskog udjela (crvena linija) i udjela određenog ^1H NMR spektroskopijom metil-metakrilata u uzorcima terpolimera.

Iz eksperimentalnih podataka (slika 4.6.) vidljivo je da molarni udjeli MMA prate trend teoretskog sastava, ali uz određeno odstupanje. Srednje odstupanje od teoretskog sastava iznosi $1,33 \pm 0,68 \%$ pa redom veličine spada u pogrešku metode određivanja i pripreve uzoraka (MMA je hlapljiv na sobnoj temperaturi). S obzirom da se pravac linearne regresije ne poklapa sa pravcem teoretskog sastava, pogrešci se mogu pripisati i drugi utjecaji. Na pogrešku može utjecati i razlika vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti jer se radi o višekomponentnoj kopolimerizaciji. Na temelju literaturnih podataka⁴ prikazanih u tablici 4.4. vidljivo je da su vrijednosti omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti za parove monomera blizu vrijednosti 1 što je svojstveno idealnim kopolimerizacijama. To je posljedica sličnih kemijskih struktura monomera što znači da imaju bliske vrijednosti konstanti brzine propagacije. Reakcije kopolimerizacije u kojima sudjeluje više od dva monomera znatno su kompleksnije i teže se kontrolirano provode od binarnih reakcija pa se sastav nastalog terpolimera gotovo uvijek razlikuje od sastava smjese monomera.

Tablica 4.4. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti (r) za sustav metil-metakrilat (MMA), dodecil-metakrilat (DDMA) i oktadecil-metakrilat (ODMA).

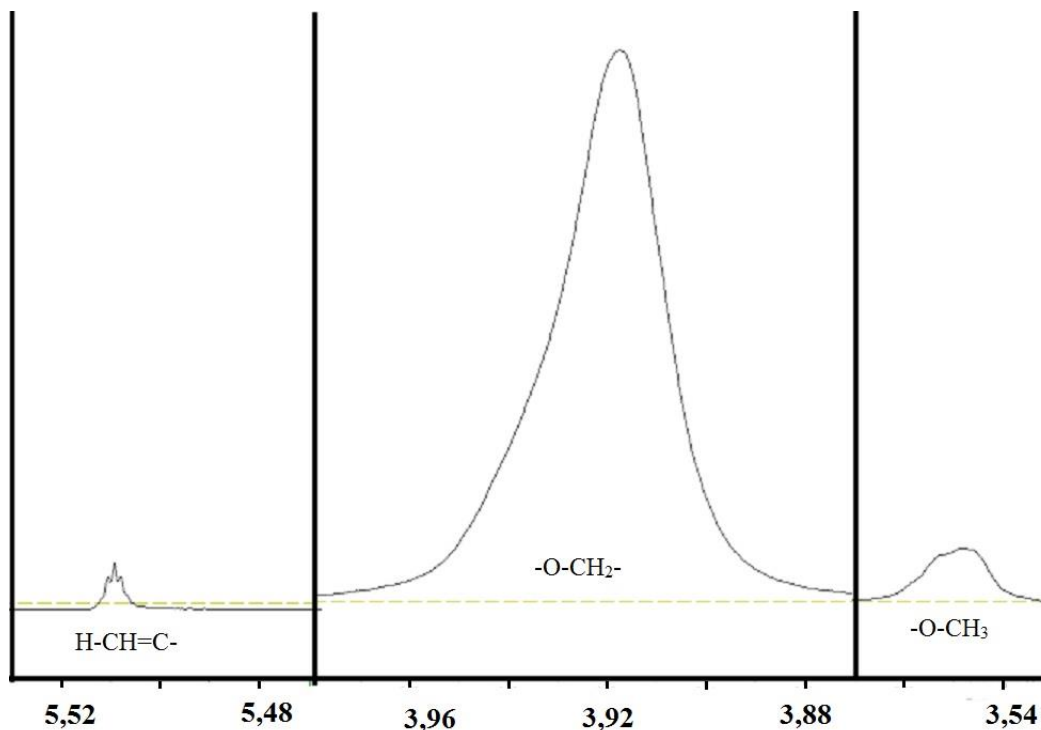
Monomer 1	Monomer 2	r	
MMA-1	DDMA-2	(r_{12}) 0,71	(r_{21}) 0,81
MMA-1	ODMA-3	(r_{13}) 0,83	(r_{31}) 0,95
DDMA-2	ODMA-3	(r_{23}) 0,90	(r_{32}) 0,99

S obzirom da se eksperimentalno određen sastav vrlo dobro slaže sa teoretskim, ova reakcija se može opisati kao pseudo-homopolimerizacija u cilju pojednostavljenja sustava kada se reakcija provodi u navedenim uvjetima i sastavima monomera^{1,4}.

Istom metodom, kao i za određivanje molarnog udjela MMA u terpolimeru, određen je udio zaostalih monomera u terpolimeru. Skupine $-O-CH_3$ i $-O-CH_2-$ karakteristične su za komonomere u terpolimeru. Skupina $H-CH=C-$ karakteristična je za monomere u svom izvornom obliku pa je relativna površina jednog od protona (5,52 ppm) poslužila za izračun zaostalog monomera u terpolimeru. Relativne površine karakterističnih skupina podijele se sa brojem protona kojeg sadrže te se udio zaostalog monomera u terpolimeru računa, $x(M)$, prema izrazu:

$$x(M) = \frac{\frac{I_p(H-CH=C-)}{3}}{\frac{I_p(-O-CH_3)}{3} + \frac{I_p(-O-CH_2-)}{2}} \quad (4.3)$$

Na slici 4.7. prikazani su odzivi u ^1H NMR spektru koji se koriste u izračunu zaostalog monomera u terpolimeru. Rezultati su dani u tablici 4.5. Udio zaostalog monomera se kreće u rasponu od 0,40 do 2,00 %. Ne može se uočiti povezanost zaostalog monomera u terpolimera s obzirom na njegov sastav.



Slika 4.7. Odzivi protona u ^1H NMR spektru koji se koriste za izračun zaostalog monomera snimljeni za uzorak s molarnim udjelima monomera: 5 % MMA, 60 % DDMA, 35 % ODMA.

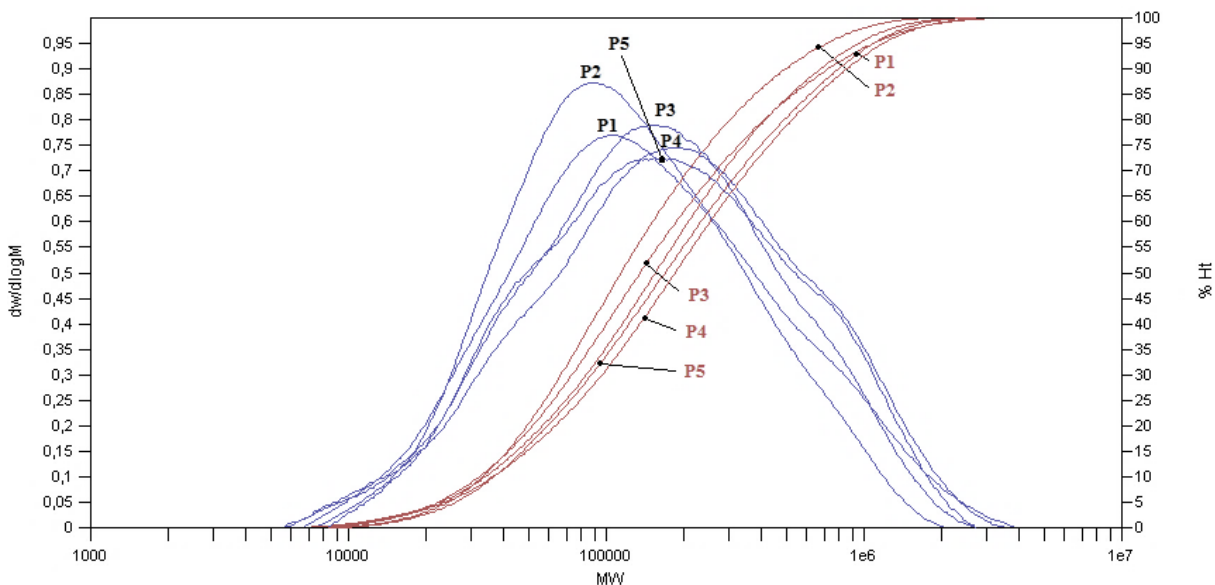
Tablica 4.5. Molarni udjeli zaostalog monomera u terpolimeru, x (M), određeni ^1H NMR metodom.

Uzorak	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
x (MMA) / %	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0
x (DDMA) / %	54,0	52,7	51,3	49,9	48,5	40,0	50,0	60,0	70,0
x (ODMA) /%	41,0	39,8	38,7	37,6	36,5	55,0	45,0	35,0	25,0
I_p (-O-CH ₃)	0,0619	0,0911	0,1329	0,1725	0,2251	0,0618	0,0554	0,0572	0,0512
I_p (-O-CH ₂ -)	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
I_p (H-CH=C-)	0,0295	0,0318	0,0162	0,0129	0,0166	0,0139	0,0144	0,0070	0,0062
x (M)	1,89	2,00	0,99	0,77	0,96	0,89	0,93	0,45	0,40

4.3. Određivanje raspodjele molekulskih masa

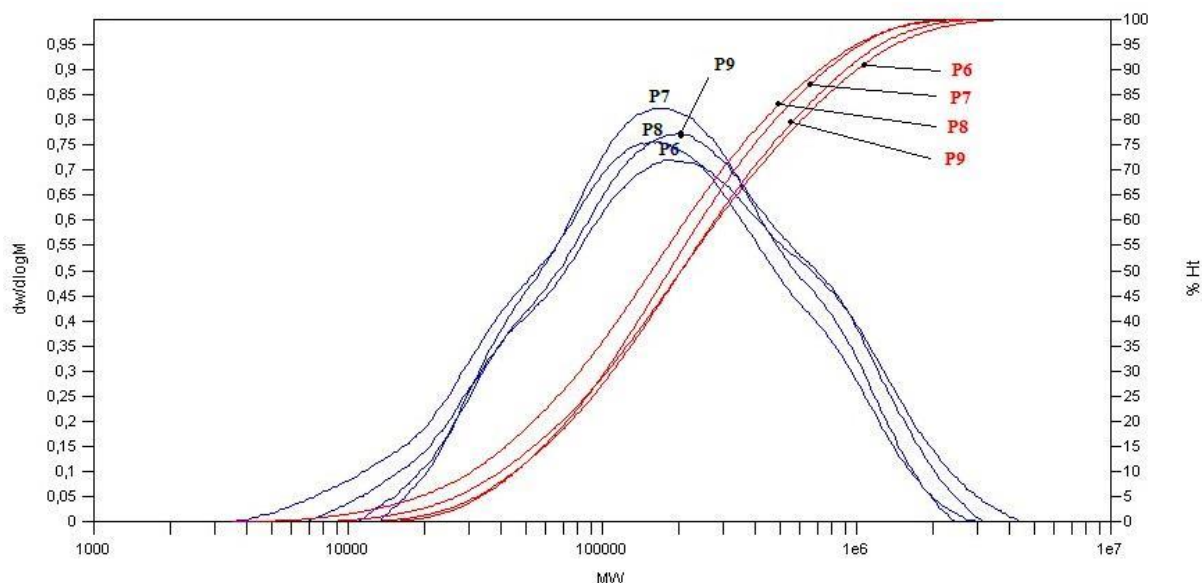
Sustavi makromolekula, a posebno sintetički polimeri ne sastoje se samo od molekula određene molekulske mase, već se sastoje od smjese molekula koje su statistički raspoređene s obzirom na njihovu brojnost i veličinu mase. To se svojstvo naziva disperznost, a posljedica je statističke prirode reakcije polimerizacije. U polimernim se sustavima, bez obzira na metode određivanja, uvijek nalaze prosječne vrijednosti molekulskih masa pa se govori i o prosječnom stupnju polimerizacije jer je on direktno vezan sa molekulskom masom makromolekule. Određivanjem vrijednosti molekulskih masa i disperznosti polimera dobivaju se informacije o fizikalnim, kemijskim i primjenskim svojstvima koja uvelike ovise o njihovim vrijednostima. Poznavanje molekulskih masa, njihove raspodjele i disperznosti polimera koji služe kao aditivi mineralnim mazivim uljima vrlo je važno jer direktno utječu na njihova najvažnija primjenska svojstva kao što su viskoznost, indeks viskoznosti te otpornost prema mehaničkoj degradaciji polimera^{1,4}.

Raspodjela molekulskih masa sintetiziranih terpolimera određena je kromatografijom isključenja po veličini, odnosno, kromatografijom na propusnom gelu te je prikazana na slikama 4.8. i 4.9. u obliku kontinuiranih i diferencijalnih krivulja raspodjele. U tablici 4.6. prikazane su brojčana ($\bar{M}_n$) i masena ($\bar{M}_w$) prosječna molekulska masa, indeks disperznosti ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) te stupanj polimerizacije ($\bar{DP}_n$) u ovisnosti o sastavu smjese monomera u terpolimeru.



Slika 4.8. Integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa terpolimera (MMA/DDMA/ODMA) sa promjenjivim udjelom MMA (P1 – 5 %, P2 - 7,5 %, P3 – 10 %, P4 - 12,5 %, P5 – 15 %).

Na slici 4.8. prikazane su raspodjele molekulskih masa terpolimera sa rastućim udjelom MMA, redom, od P1 do P5, dok je omjer udjela ODMA / DDMA konstantan. Može se primijetiti da se izgled krivulja značajno ne mijenja promjenom udjela MMA u terpolimeru. Povećanje udjela MMA nema pravilan utjecaj na masene prosjeke relativnih molekulskih masa koje se nalaze u rasponu od $2,04 \times 10^5$ do $3,33 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.



Slika 4.9. Integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa terpolimera (MMA/DDMA/ODMA) sa promjenjivim udjelom DDMA (P6 – 40 %, P7 – 50 %, P8 – 60 %, P9 – 70 %).

Na slici 4.9. prikazane su raspodjele molekulskih masa terpolimera sa rastućim udjelom DDMA, a udio ODMA se smanjuje, redom, od P6 do P9 dok je udio MMA konstantan. Također, utjecaj promjene udjela DDMA u terpolimeru ne utječe na izgled krivulje raspodjele molekulskih masa. Uzorci sa konstantnim molarnim udjelom MMA od 5 %, u prosjeku, imaju nešto veći maseni prosjek molekulskih masa koji se kreće u rasponu od $3,05 \times 10^5$ do $3,90 \times 10^5$.

Tablica 4.6. Brojčana ($\bar{M}_n$) i masena ($\bar{M}_w$) prosječna molekulska masa, indeks disperznosti ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) te stupanj polimerizacije ($\overline{DP}_n$) prikazan u ovisnosti o sastavu monomera u terpolimeru.

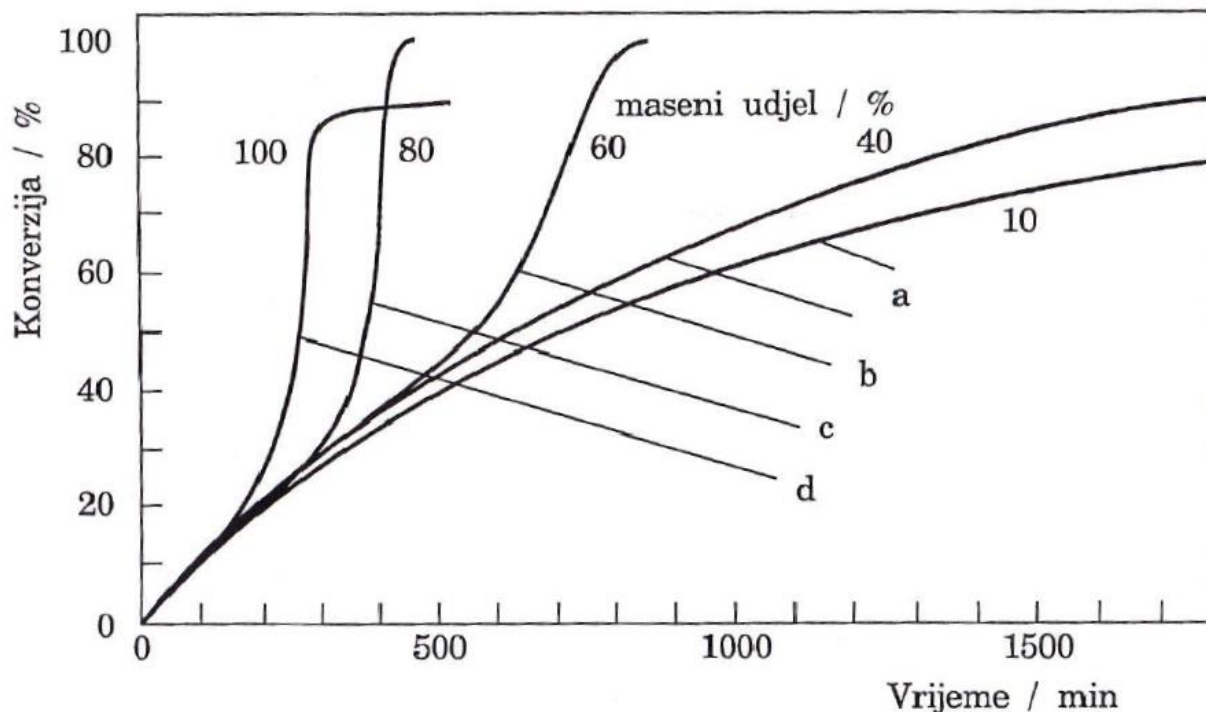
Uzorak	x (MMA)/ %	x (DDMA)/ %	x(ODMA)/ %	$\bar{M}_n$ / g mol ⁻¹	$\bar{M}_w$ / g mol ⁻¹	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\overline{DP}_n$
P1	5,0	54,0	41,0	$7,64 \times 10^4$	$2,81 \times 10^5$	3,68	272
P2	7,5	52,7	39,8	$7,04 \times 10^4$	$2,04 \times 10^5$	2,90	255
P3	10,0	51,3	38,7	$7,97 \times 10^4$	$2,72 \times 10^5$	3,41	294
P4	12,5	49,9	37,6	$8,78 \times 10^4$	$3,33 \times 10^5$	3,80	329
P5	15,0	48,5	36,5	$9,01 \times 10^4$	$3,06 \times 10^5$	3,39	344
P6	5,0	40,0	55,0	$1,10 \times 10^5$	$3,05 \times 10^5$	2,77	376
P7	5,0	50,0	45,0	$9,90 \times 10^4$	$3,90 \times 10^5$	3,94	348
P8	5,0	60,0	35,0	$7,15 \times 10^4$	$2,79 \times 10^5$	3,90	259
P9	5,0	70,0	25,0	$1,12 \times 10^5$	$3,57 \times 10^5$	3,19	419

Broj ponavljanih jedinica u uzorku (stupanj polimerizacije) različit je za sve uzorke i kreće se u rasponu od 255 do 419. Iz podataka u tablici 4.6. je vidljivo da uzorak P2 ima najmanji stupanj disperznosti pa njegova krivulja raspodjele molarnih masa izgleda pravilnije od ostalih krivulja (slika 4.8.). Može se primijetiti da vrijednosti brojčanih prosjeka molekulskih masa, u pravilu, rastu povećanjem udjela MMA u terpolimeru. Ista zakonitost vrijedi i za stupanj polimerizacije, povećanjem udjela MMA njegove vrijednosti se povećavaju.

Procesi proizvodnje polimera mehanizmom lančanih polimerizacija, kada se provode do visokih konverzija monomera u polimer, pokazuju izvjesna odstupanja od kinetičkih zakonitosti koja važe pri niskim stupnjevima pretvorbe. Te razlike i u homogenim sustavima ovise o vrsti i koncentraciji monomera, stupnju konverzije i ostalim uvjetima, a najizraženije su:

- veliki porast brzine polimerizacije s porastom konverzije
- povećanje molekularne mase
- povećanje dugolančane granatosti makromolekula.

Porast brzine polimerizacije s porastom konverzije naziva se autoakceleracija ili gel-efekt. Reakcija polimerizacije do visokih konverzija prvo se odvija na način da se prolaskom vremena smanjuje prirast konverzije zbog istodobnog smanjenja koncentracije monomera i inicijatora. Nakon nekog vremena pri odgovarajućoj konverziji dolazi do značajnog porasta brzine reakcije (slika 4.10.). Ta pojava nastaje zbog smanjene pokretljivosti makromolekulnih radikala s povećanjem viskoznosti sustava i zato znatnog smanjenja vrijednosti brzine reakcije terminacije koja sada postaje kontrolirana difuzijom. Kod alkil-metakrilatnih polimera često dolazi do pojave gel-efekta^{1,8,9}.



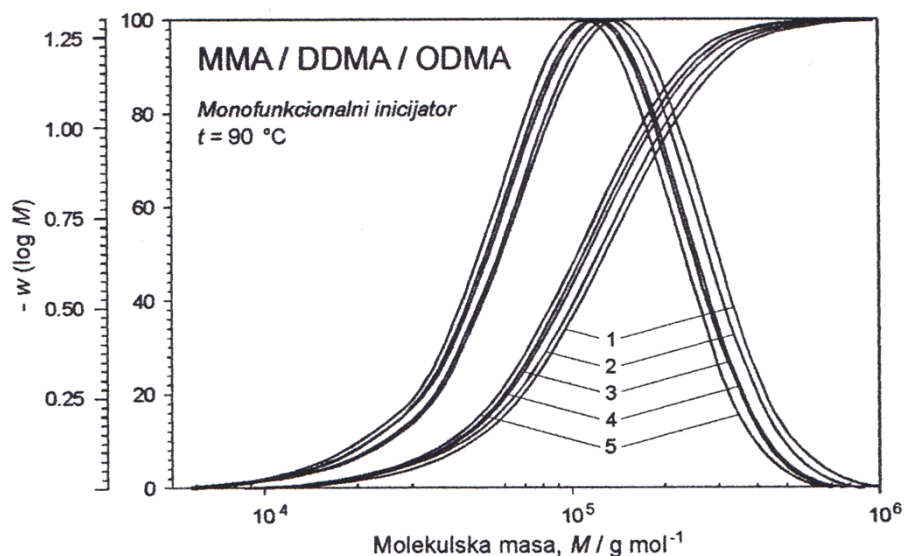
Slika 4.10. Utjecaj gel-efekta na reakciju polimerizacije metil-metakrilata u benzenu pri 50 °C s obzirom na masenu koncentraciju, a) „normalna“ polimerizacija, b) i c) polimerizacija uz gel efekt¹, d) jako izražen gel-efekt¹.

Tablica 4.7. Disperznost tipičnih polimernih sustava¹.

Vrsta polimera	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
a) Uniformni, monodisperzirani polimeri	1,0
b) Neterminirani (živi) polimeri	1,01 - 1,05
c) Lančani polimeri dobiveni uz reakciju terminacije rekombinacijom makroradikala	1,5
d) Polimeri dobiveni stupnjevitim ili reakcijama lančane polimerizacije uz terminaciju disproporcioniranjem	2,0
e) Polimeri dobiveni mehanizmom lančanih polimerizacija pri visokim konverzijama	2 - 5
f) Polimeri nastali uz reakcije autoakceleracije	5 - 10
g) Polimeri s granatim molekulama	10 - 50

Pomoću tablice 4.7. se može zaključiti, na temelju eksperimentalno određenih indeksa disperznosti ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) prikazanih u tablici 4.6., da je polimer zaista dobiven mehanizmom lančane polimerizacije pri visokim konverzijama. Indeks disperznosti za sintetizirane polimere ne ukazuje na izrazitu pojavu autoakcleracije, ali je vidljivo iz eksperimentalno određenih raspodjela

molekulskih masa da raspodjela nije simetrična za većinu uzoraka što može ukazati na pojavu gel-efekta.



Slika 4.11. Diferencijalne i integralne krivulje raspodjela molekulskih masa terpolimera (MMA/DDMA/ODMA) sintetiziranih uz monofunkcionalni inicijator pri $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, sastava, $x(\text{MMA}) = 10$ (1); 15 (2); 20 (3); 25 (4); 30 (5) mol. %⁴.

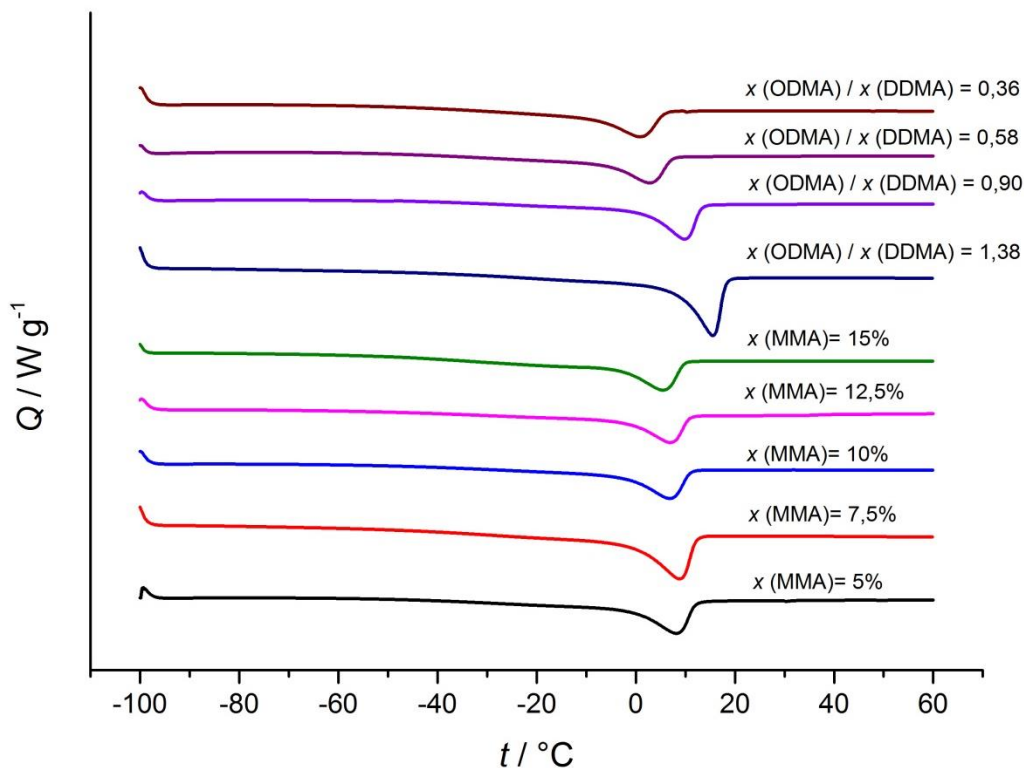
Veza sastava polimera i veličine prosječne relativne molekulske mase utvrđena je u literaturi i prikazana je na slici 4.11. Reakcija je provedena do konverzije od $25,122 \pm 2,29\%$ uz prijenosnik lančane reakcije. Sve diferencijalne krivulje imaju jedan vršak svojstven za unimodalnu raspodjelu te je vidljivo da se, porastom udjela MMA u terpolimeru maksimum krivulja, pomiče prema nižim vrijednostima molekulskih masa⁴. Uzrok nesimetričnosti raspodjele molekulskih masa (slike 4.8., 4.9.) može biti blaga pojava gel-efekta jer je reakcija provedena do visokih konverzija u smjesi sa početnim masenim udjelom monomera od 50 %. Također, ne postoji neka pravilna veza između veličine molekulskih masa i sastava polimera zbog različitog stupnja polimerizacije terpolimera. Usporedbom eksperimentalnih i literaturnih podataka⁴ može se zaključiti da provođenjem reakcije do visokih konverzija zaista dolazi do odstupanja od zakonitosti koje vrijede pri nižim konverzijama kao što su smanjenje molekulske mase povećanjem udjela MMA u terpolimeru te manja vrijednost indeksa disperznosti i jednolika raspodjela prosječnih relativnih molekulskih masa.

4.4. Fazni prijelazi polimera

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) istražena su termodinamička svojstva i fazni prijelazi sintetiziranih terpolimera (metil-, dodecil-, oktadecil-metakrilat) različitih sastava u području temperatura od -100 do 60 °C, brzinom promjene temperature od 10 K min⁻¹ u atmosferi dušika. Na slikama 4.12. i 4.13. prikazani su termogrami grijanja uzoraka terpolimera različitih molarnih udjela MMA te različitih omjera molarnih udjela ODMA / DDMA. U tablici 4.8. se nalaze podaci o faznim prijelazima koji se događaju prilikom grijanja uzorka terpolimera. Slike 4.14 i 4.15. ukazuju na trend promjene temperature tališta (T_t) s promjenom sastava terpolimera. Udjeli kristalne faze u terpolimeru (x_c) određeni su usporedbom izmjerenih entalpija taljenja (ΔH_t) s teoretskom entalpijom taljenja 100 % kristalnog polietilena ($\Delta H_{t,0}$), koja iznosi 290 J g⁻¹, prema izrazu^{2,4}:

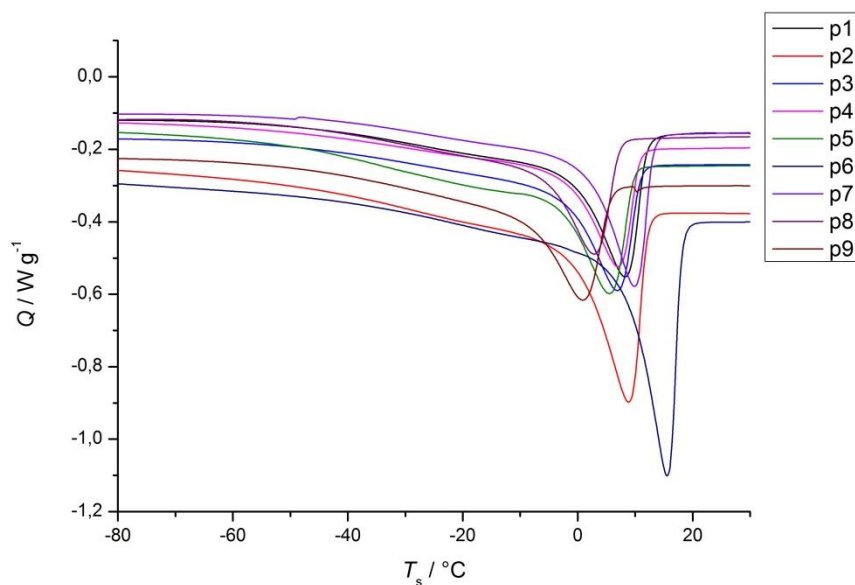
$$x_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{t,0}} \quad (4.4)$$

te su prikazani na slikama 4.16. i 4.17. u ovisnosti o sastavu terpolimera.



Slika 4.12. Krivulje grijanja uzoraka terpolimera (MMA / DDMA / ODMA) s različitim molarnim udjelima MMA te različitim omjerima molarnih udjela ODMA i DDMA snimljene u području temperatura od -100 do 60 °C uz brzinu promjene temperature od 10 K min⁻¹ u atmosferi dušika. Os na kojoj se nalazi toplinski tok (Q) je relativna kako bi se lakše uočili endotermni minimumi.

Termogrami se mogu podijeliti u tri specifična temperaturna područja prema fizičkim i deformacijskim stanjima terpolimera. Polimer se nalazi u staklastom stanju od -100 do približno -50 °C što znači da su molekule „zamrznute“ u statističkoj konformaciji bez mogućnosti gibanja samih molekula ili njihovih segmenata. Elastična deformacija ostvaruje se samo promjenom međuatomnih valentnih veza i kutova, njihove amorfne nadmolekulne strukture su slične staklu ili keramici. U području od približno -80 do -30 °C vidljiv je staklasti prijelaz polimera koji se može protumačiti kao dalekosežno, koordinirano kretanje molekula. Ispod temperature staklastog prijelaza (T_g), kvalitativno gledano, samo je 1 do 4 atoma u lancu pokretno, a u području staklastog prijelaza 10 do 50 atoma postigne dovoljnu termalnu energiju kako bi se kretali na koordiniran način. U trećem se području temperatura, od približno -30 do 50 °C polimeri nalaze u visko-elastičnom stanju. To je stanje kojim se odlikuju polimeri s relativno slabim međumolekulskim silama; pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije statističke u izdužene konformacije, a nakon prestanka djelovanja te sile, molekule se vraćaju u početno stanje statističke konformacije. Pri temperaturama višim od 50 °C polimeri prelaze u visko-fluidno stanje te daljnjim zagrijavanjem dolazi do njihove kemijske razgradnje. Obzirom na uska područja i razmjerno velike vrijednosti molekulskih masa ($\bar{M}_w > 120 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), može se smatrati da te razlike nemaju znatan utjecaj na temperature staklišta, tališta i općenito toplinsko ponašanje stoga se promjene navedenih parametara mogu pripisati razlikama u sastavu polimera^{1,2,10}.

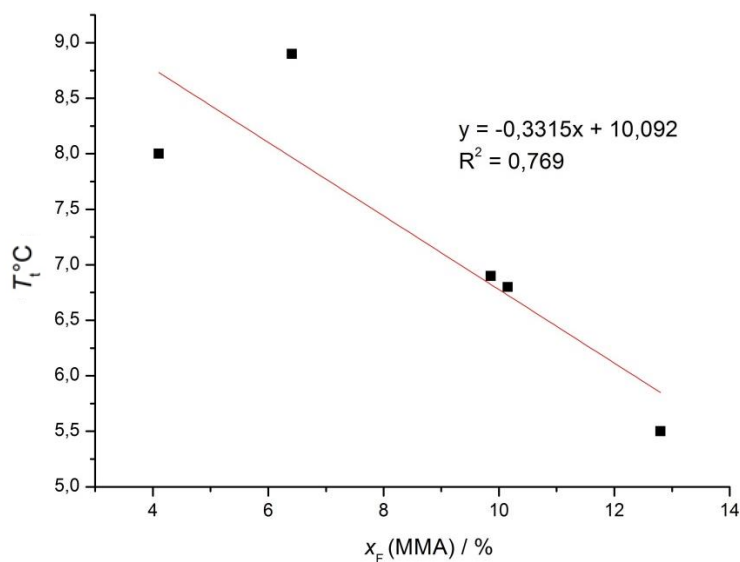


Slika 4.13. Termogram grijanja uzoraka prikazan u području u kojem se odvija fazni prijelaz.

Na slici 4.13. vidljiv je slabo izražen staklasti prijelaz kod svih uzoraka polimera koji se proteže kroz široko područje temperatura te, bez uočljivog završetka, prelazi u jasno izraženi endotermni vrh. Površina endoternog vrha predstavlja entalpiju taljenja (ΔH_t) (4.13. i tablica 4.7.), pri čemu oblik krivulje ovisi o raspodjeli veličine kristalita.

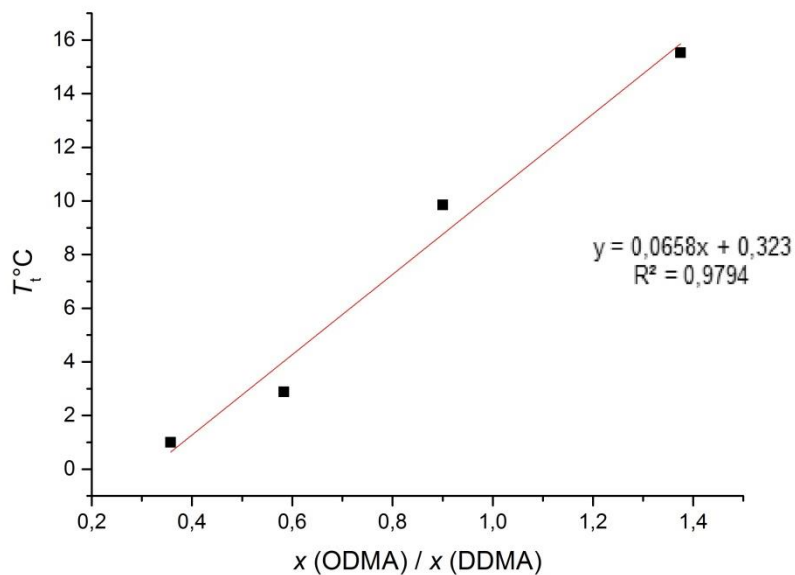
Tablica 4.8. Temperatura taljenja (T_t), specifična entalpija taljenja (ΔH_t) te temperature početka ($T_{\text{početak}}$) i kraja (T_{kraj}) endoternog vrha za terpolimere (MMA / DDMA / ODMA) navedenih sastava

Uzorak	$x(\text{MMA}) / \%$	$x(\text{DDMA}) / \%$	$x(\text{ODMA}) / \%$	$T_{\text{početak}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kraj}} / ^\circ\text{C}$	$T_t / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_t / \text{J g}^{-1}$
P1	5,0	54,0	41,0	-2,2	11,8	8,0	-23,2
P2	7,5	52,7	39,8	-0,5	12,1	8,9	-25,5
P3	10,0	51,3	38,7	-1,9	10,7	6,9	-14,7
P4	12,5	49,9	37,6	-3,3	11,0	6,8	-23,3
P5	15,0	48,5	36,5	-4,3	9,7	5,5	-20,4
P6	5,0	40,0	55,0	8,2	18,1	15,5	-29,6
P7	5,0	50,0	45,0	1,0	13,2	9,9	-25,2
P8	5,0	60,0	35,0	-7,5	7,3	2,9	-22,4
P9	5,0	70,0	25,0	-8,8	5,7	1,0	-16,0



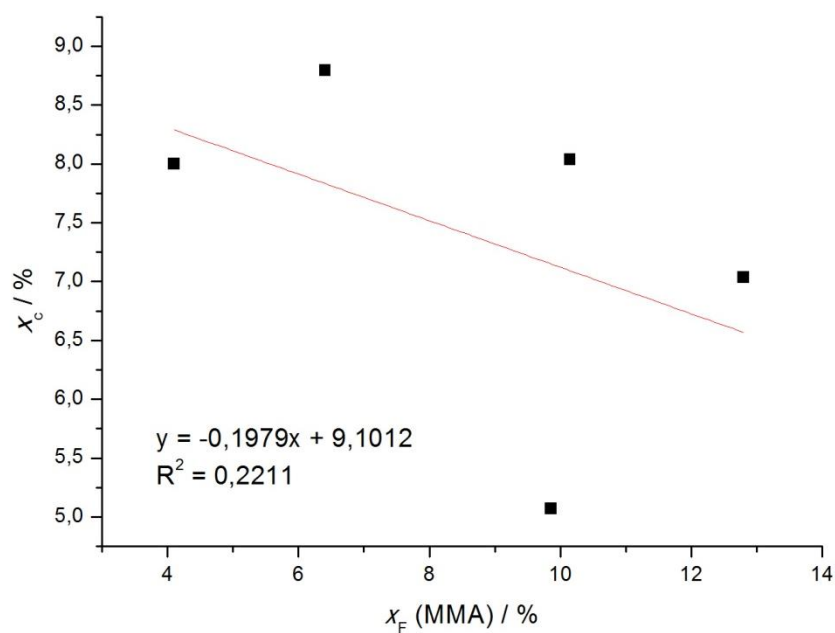
Slika 4.14. Ovisnost temperature taljenja (T_t) o eksperimentalno određenom udjelu metilmetakrilata u terpolimeru.

Graf na slici 4.14. ukazuje na to da se povećanjem udjela MMA, u terpolimeru sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA, snižava temperatura taljenja.



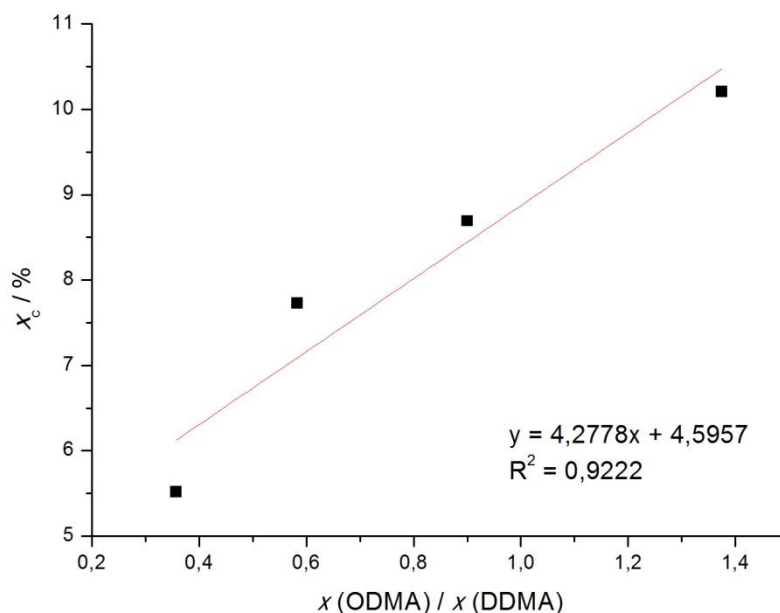
Slika 4.15. . Ovisnost temperature taljenja (T_f) o omjeru udjela ODMA i DDMA u terpolimeru sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA.

Na slici 4.15. može se vidjeti da povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA raste temperatura taljenja u uzorcima terpolimera sa stalnim udjelom MMA.



Slika 4.16. Udjel kristalne faze u terpolimeru (x_c) u ovisnosti o udjelu MMA u terpolimeru sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA.

Na slici 4.16. vidljivo je da postoji veliko odstupanje od linearne promjene udjela kristalne faze u terpolimerima sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA. U pravilu se udjel kristalne faze smanjuje s povećanjem udjela MMA.

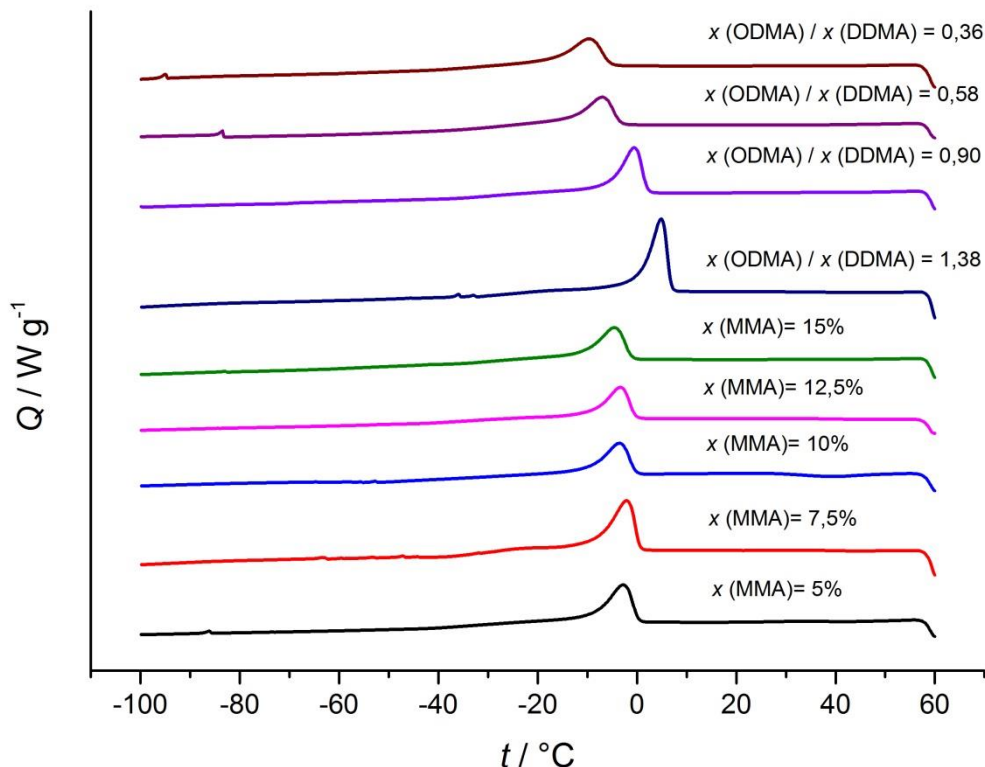


Slika 4.17. Udjel kristalne faze u terpolimeru (x_c) u ovisnosti o omjeru udjela ODMA / DDMA.

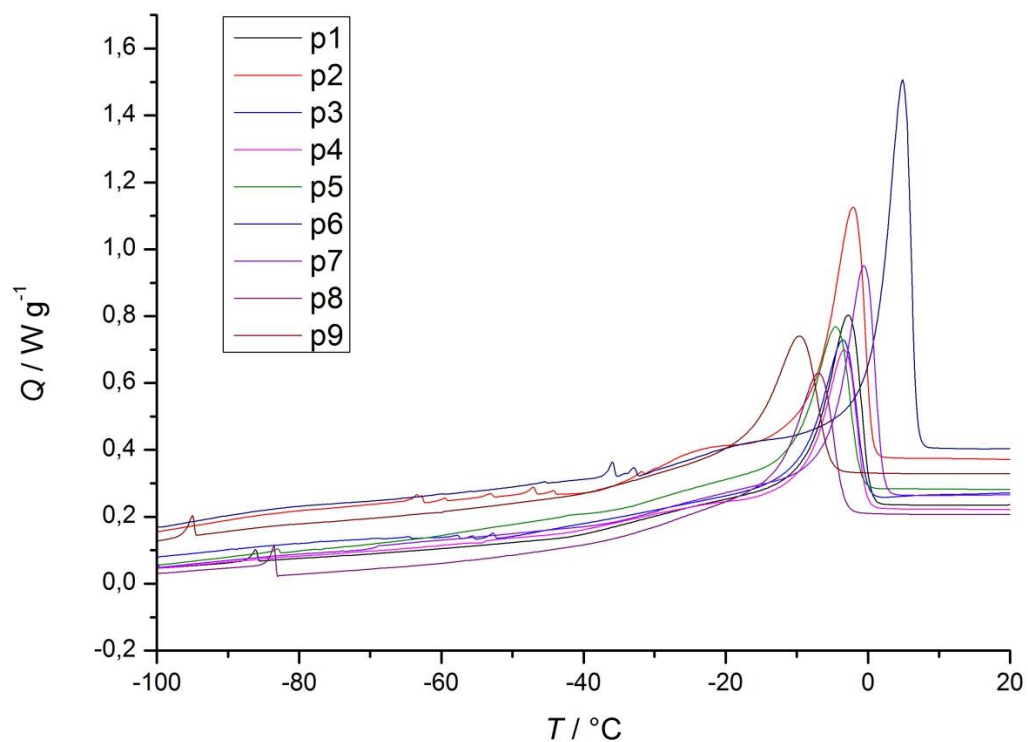
Na slici 4.17. prikazana je ovisnost udjela kristalne faze o omjeru udjela dugolančanog (ODMA) i kratkolančanog (DDMA) alkil-metakrilata. Vidljivo je da udjel kristalne faze raste s povećanjem omjera ODMA / DDMA.

Uzrok navedenim ovisnostima temperature taljenja o sastavu terpolimera je taj što nastajanje kristalne faze ne proizlazi iz temeljnog lanca, već iz bočnih, dugolančanih skupina. Povećanje udjela kratkolančanih bočnih skupina u terpolimeru snižava temperaturu taljenja jer se smanjuje udio dugolančanih bočnih skupina i povećava se prostorna udaljenost između dugolančanih segmenata čime nastaju manje stabilne kristalne domene koje se tale pri nižim temperaturama^{3,4,10}. Povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA raste udjel kristalne faze u terpolimeru od 5,5 do 10,2 % jer tada terpolimer sadrži više dugolančanih bočnih skupina.

Na slikama 4.18. i 4.19. prikazani su termogrami hlađenja uzoraka terpolimera različitih molarnih udjela MMA te različitih omjera molarnih udjela ODMA / DDMA. U tablici 4.9. nalaze se podaci o faznim prijelazima koji se događaju prilikom hlađenja uzorka terpolimera. Slika 4.20. ukazuju na trend promjene temperature kristalizacije (T_k) s promjenom sastava terpolimera. Udjeli kristalne faze određeni su istom metodom kao i kod podataka za grijanje uzoraka, a prikazani su na slici 4.21.



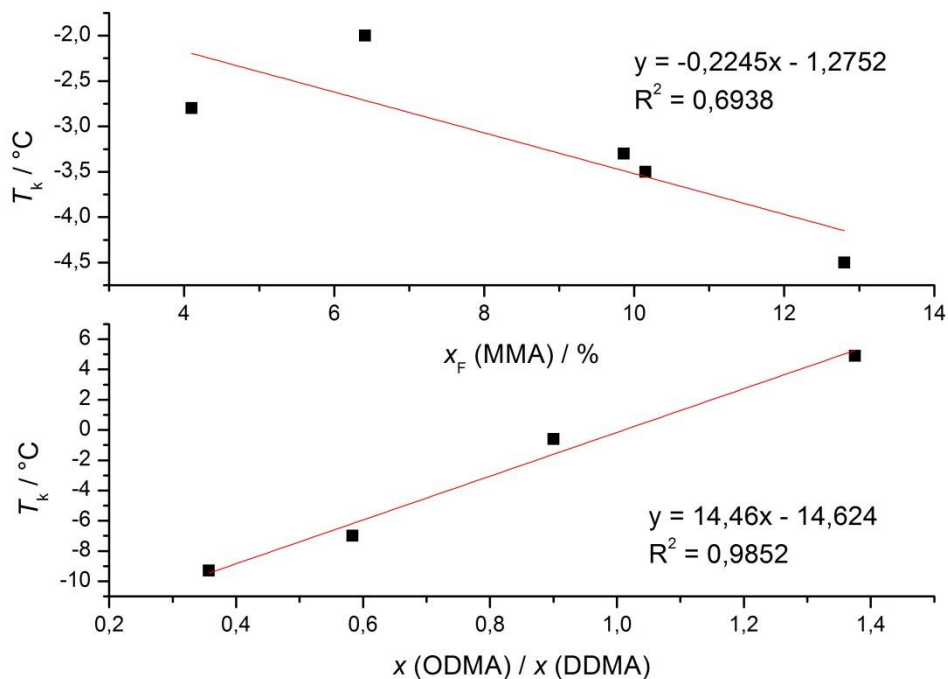
Slika 4.18. Krivulje hlađenja uzoraka terpolimera (MMA / DDMA / ODMA) s različitim molarnim udjelima MMA te različitim omjerima molarnih udjela ODMA i DDMA snimljene u području temperatura od -100 do 60 $^\circ C$ uz brzinu promjene temperature od 10 K min^{-1} u atmosferi dušika. Os na kojoj se nalazi toplinski tok (Q) je relativna kako bi se lakše uočili endotermni minimumi.



Slika 4.19. Termogram hlađenja uzoraka prikazan u području u kojem se odvija fazni prijelaz.

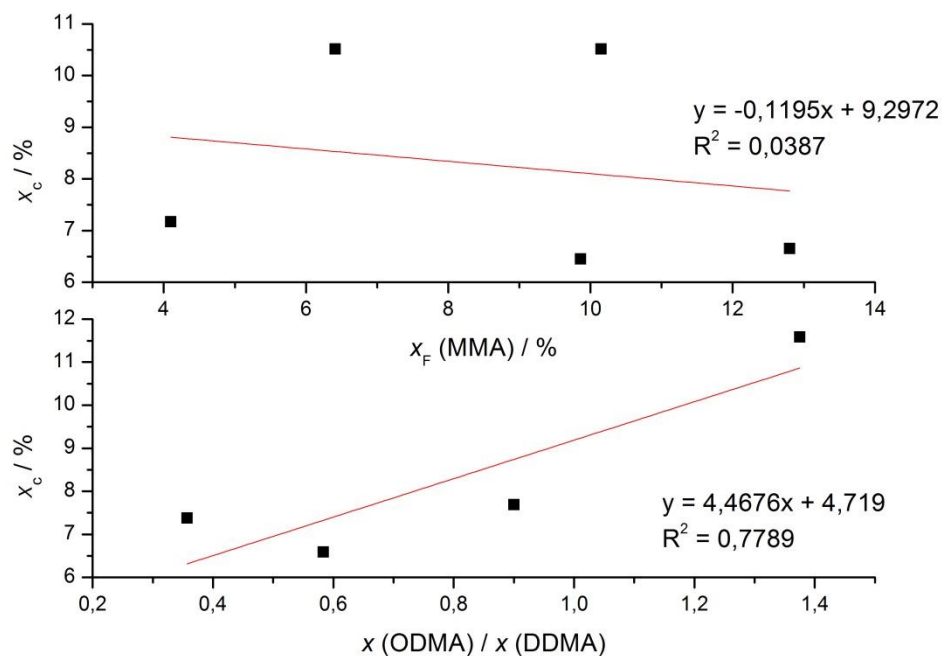
Tablica 4.9. Temperatura kristalizacije (T_k), specifična entalpija taljenja (ΔH_k) te temperature početka ($T_{\text{početak}}$) i kraja (T_{kraj}) egzotermnog vrha za terpolimere (MMA / DDMA / ODMA) navedenih sastava.

Uzorak	$x(\text{MMA}) / \%$	$x(\text{DDMA}) / \%$	$x(\text{ODMA}) / \%$	$T_{\text{početak}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kraj}} / ^\circ\text{C}$	$T_k / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_k / \text{J g}^{-1}$
P1	5,0	54,0	41,0	0,3	-2,8	-2,8	20,8
P2	7,5	52,7	39,8	0,6	-2,0	-2,0	30,5
P3	10,0	51,3	38,7	-0,3	-9,2	-3,3	18,7
P4	12,5	49,9	37,6	-0,2	-8,3	-3,5	30,5
P5	15,0	48,5	36,5	-1,1	-10,9	-4,5	19,3
P6	5,0	40,0	55,0	6,9	0,4	4,9	33,6
P7	5,0	50,0	45,0	2,1	-5,7	-0,6	22,3
P8	5,0	60,0	35,0	-3,3	-13,8	-7,0	19,1
P9	5,0	70,0	25,0	-5,3	-17,4	-9,3	21,4



Slika 4.20. Ovisnost temperature kristalizacije (T_k) o sastavu terpolimera za terpolimere sa promjenjivim udjelom MMA i stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA te terpolimere sa promjenjivim udjelom ODMA / DDMA i stalnim udjelom MMA.

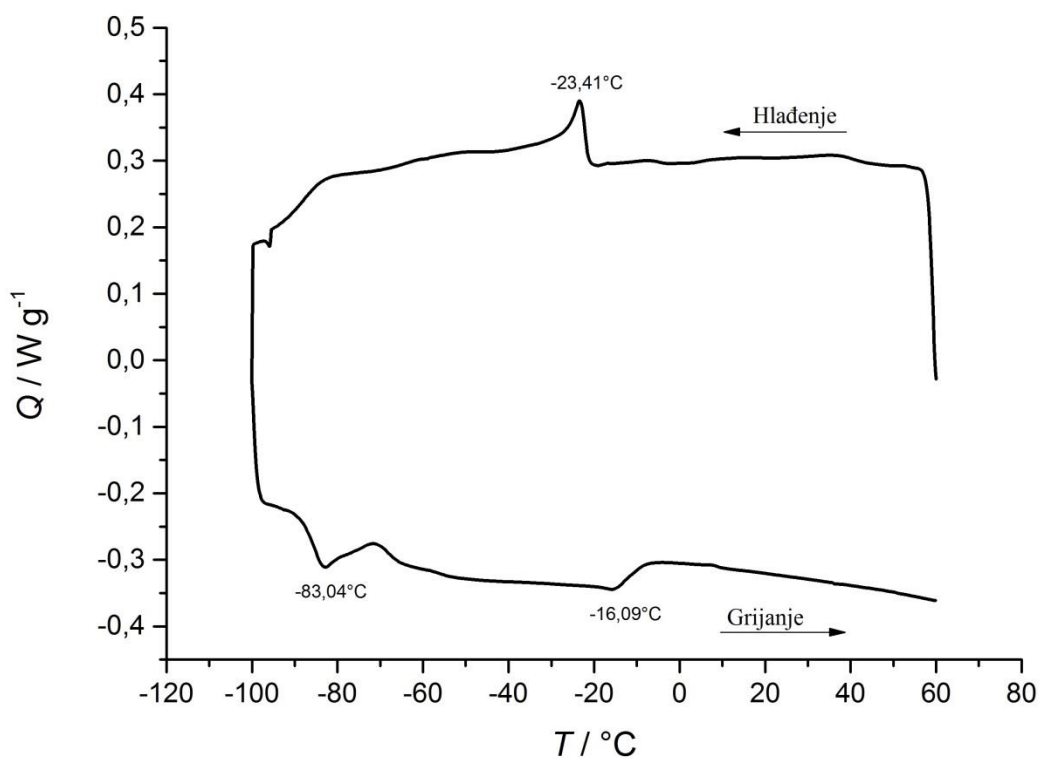
Na slici 4.20. može se vidjeti da temperatura kristalizacije pada povećanjem udjela MMA u terpolimerima s konstantnim omjerom udjela ODMA / DDMA. U ispitanim uzorcima sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA, temperatura kristalizacije kreće se od -2,0 do -4,5 °C. Temperatura kristalizacije raste povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA u terpolimeru s konstantnim udjelom MMA i kreće se u rasponu od -9,3 do 4,9 °C.



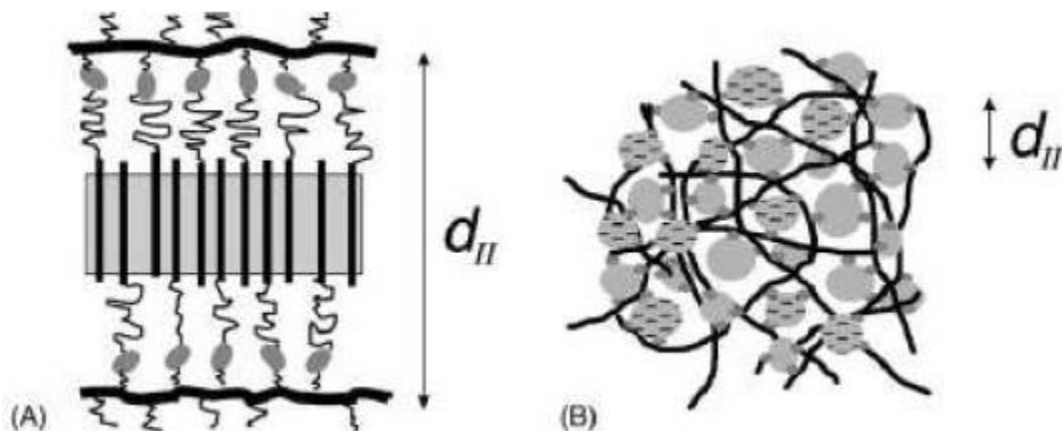
Slika 4.21. Ovisnost udjela kristalne faze o sastavu terpolimera za terpolimere sa promjenjivim udjelom MMA i stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA te terpolimere sa promjenjivim udjelom ODMA / DDMA i stalnim udjelom MMA.

Na slici 4.21. vidljiva je promjena udjela kristalne faze s promjenom udjela MMA u terpolimeru. S obzirom na negativan nagib pravca linearne regresije može se uočiti da postoji trend smanjenja udjela kristalne faze ukoliko se povećava udio MMA u terpolimeru. Slika prikazuje i ovisnost udjela kristalne faze o omjeru udjela ODMA / DDMA. Vidi se da povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA raste udio kristalne faze. Ovisnost promjene temperature kristalizacije o sastavu slažu se sa zakonitostima koje vrijede za ovisnost temperature taljenja o sastavu. Također, i ovisnost udjela kristalne faze o sastavu slaže se sa zakonitostima opisanima za taljenje terpolimera. Ovim se potvrđuje da povećanje udjela kratkolančanih bočnih skupina u terpolimeru smanjuje temperaturu taljenja jer se smanjuje udio dugolančanih bočnih skupina i povećava se prostorna udaljenost između dugolančanih segmenata čime nastaju manje stabilne kristalne domene koje se tale pri nižim temperaturama.

U proizvodnji mineralnih baznih ulja nije moguće u potpunosti ukloniti dugolančane parafinske ugljikovodike pa se oni pri niskim temperaturama talože u obliku finih igličastih ili pločastih kristala. Snižavanjem temperature mineralnog ulja dolazi do kristalizacije dugolančanih parafina čime nastaju krute čestice koje ometaju tečenje pa mineralno ulje gubi svojstva podmazivanja. U dvokomponentnom sustavu ulje / polimer, snižavanjem temperature, nepolarne molekule dugolančanih parafina kokristaliziraju s nepolarnim kristalnim nano-domenama dugolančanih alkilnih segmenata polimernih makromolekula i njihovih asocijata (slika 4.23.). Važno je istaknuti, da polimerna kristalna faza nastaje pri višim temperaturama u usporedbi sa nastajanjem parafinskih kristala. Na slici 4.22. je prikazan termogram baznog mineralnog ulja snimljenog pri istim uvjetima kao i terpolimer na kojem se vidi da su temperature faznih prijelaza parafina u ulju niže u usporedbi s temperaturama faznog prijelaza terpolimera. S obzirom da polimerne molekule prije započinju s procesom nastajanja kristalne faze, usmjeravaju kristalizaciju parafina iz baznog mineralnog ulja prema nastajanju manjih kristala te sprječavaju nastajanje većih nakupina i stvaranje gelova. Na taj način se zadrži odgovarajuća tecivost te poželjna uporabna svojstva i pri nižim temperaturama^{4,5,10}.



Slika 4.22. Termogram baznog mineralnog ulja (SN-150) snimljen diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u području temperatura od -100 do 60 $^\circ C$ brzinom promjene temperature od 10 K min^{-1} u atmosferi dušika.



Slika 4.23. Shematski prikaz kvazi-jednodimenzijskog modela (A) i trodimenzijskog prikaza (B) morfologije nanofazno-razdijeljenih polimera s dugim bočnim lancima. (A) Debeli crni liniji predstavljaju osnovni lanac, sivim područjem kristalno područje, a tanke crne linije amorfne ili krute dijelove alkilnog lanca. (B) Siva područja predstavljaju alkilne nakupine, pri čemu su kristalne iscrtkane. Kristalne domene su iscrtkane. Dipolne karboksilne skupine prikazane su malim elipsama¹¹.

Svi sintetizirani terpolimeri imaju višu temperaturu kristalizacije od temperature pri kojoj dolazi do kristalizacije parafina u ispitanom baznom ulju. Iz toga slijedi zaključak, na temelju opisanog mehanizma djelovanja, da bi istraženi polimeri mogli djelovati kao snižavala tecišta. Veći udio kristalne faze u terpolimeru pogoduje kokristalizaciji terpolimernih bočnih skupina s dugolančanim parafinima iz mineralnog ulja. Udio kristalne faze polimera, a time i temperature faznih prijelaza, namjenjenog kao aditiv za snižavanje tecišta može se podesiti mijenjanjem njegovog sastava ovisno o potrebnim primjenskim svojstvima određenog mineralnog mazivog ulja. Povećanjem udjela ODMA u terpolimeru povećava se udio kristalne faze, a time se povisi i temperatura pri kojoj polimer kristalizira. Povećavanjem udjela MMA smanjuje se udio kristalne faze pa se time i temperatura kristalizacije snizi. Promjenom sastava komonomera u istraženim terpolimerima, temperatura kristalizacije se može podesiti u rasponu od -9,3 do 7,0 °C.

5. Zaključci

U radu su istražena svojstva koja su važna za primjenu terpolimera poli(metil-metakrilat-co-dodecil-metakrilat-co-oktadecil-metakrilata) kao reološkog poboljšavača mineralnih mazivih ulja. Polimeri su sintetizirani procesom izotermne šaržne polimerizacije u toluenu uz monofunkcionalni peroksidni inicijator pri visokim konverzijama. Ispitan je sastav terpolimera te njegov utjecaj na konverziju reakcije, raspodjelu relativnih molekulskih masa i fazne prijelaze.

Na temelju dobivenih rezultata mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- Sastav terpolimera ne utječe na konverziju reakcije provedene izotermno uz monofunkcionalni peroksidni inicijator te su sve konverzije u rasponu od 88,9 do 95,0 %.
- Sastav terpolimera određen ^1H NMR spektroskopijom razlikuje se maksimalno 2,35 % od početne smjese monomera pa se polimerizacija monomera MMA/DDMA/ODMA može okarakterizirati kao pseudo-homopolimerizacija u istraženom rasponu sastava terpolimera.
- Određen je udjel zaostalog monomera u terpolimeru koji iznosi u prosjeku $1,03 \pm 0,53$ %.
- Eksperimentalno određene disperznosti ($\bar{M}_w / \bar{M}_n$) slažu se sa vrijednostima koje ukazuju da je polimer dobiven mehanizmom lančane polimerizacije pri visokim konverzijama.
- Uzrok nesimetričnosti raspodjele molekulskih masa može biti blaga pojava gel-efekta jer je reakcija provedena do visokih konverzija, a alkil-metakrilatni polimeri su skloni pojavi autoakceleracije.
- Povećanjem udjela MMA u terpolimeru, u pravilu, raste vrijednost brojčanog prosjeka i stupnja polimerizacije.

Prema rezultatima dobivenim DSC metodom slijedi:

- Terpolimeri MMA/DDMA/ODMA imaju slabo izraženi staklasti prijelaz koji se proteže kroz široko područje temperatura.
- Temperatura taljenja smanjuje se povećanjem udjela MMA u terpolimeru sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA. Povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA u terpolimeru sa stalnim udjelom MMA, povećava se temperatura taljenja.
- Temperatura kristalizacije smanjuje se povećanjem udjela MMA u terpolimeru sa stalnim omjerom udjela ODMA / DDMA. Povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA u terpolimeru sa stalnim udjelom MMA, temperatura kristalizacije se povećava.
- Povećanjem omjera udjela ODMA / DDMA, raste udjel kristalne faze u terpolimeru od 5,5 do 10,2 %.
- Navedeni aditivi primjenjivi su za ispitano bazno mineralno ulje (SN 150) jer kristaliziraju pri višim temperaturama od dugolančanih parafina prisutnih u ulju.

6. Literatura

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
2. L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
3. L. R. Rudnick, Lubricant additives: chemistry and applications, CRC Press, 2009.
4. A. Jukić, Optimiranje procesa dobivanja i svojstava polimernih aditiva mazivih ulja, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2004.
5. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
6. R. M. Mortier, S. T. Orszulik, M. F. Fox, Chemistry and technology of lubricants. Springer, Netherlands, 1992.
7. <http://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), (pristup 19. kolovoza 2015.)
8. A. Zoller, D. Gigmes, Y. Guillaneuf, Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/BPO initiating system, Polym. Chem., 6 (2015) 5719-5727.
9. D. S. Achilias, P. Siafaka, A. K. Nikolaidis, Polymerization kinetics and thermal properties of poly (alkyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites, Polymer International, 61 (2012) 1510–1518.
10. Z. Janović, A. Jukić, E. Vidović, J. Romano, A. Barišić, M. Picek, Snižavala staništa mazivih ulja na temelju kopolimera alkil-metakrilata i stirena, Goriva i maziva, 45.3 (2006) 143-151.
11. E. Hempel, H. Huth, M. Beiner, Interrelation between side chain crystallization and dynamic glass transitions in higher poly(n-alkyl methacrylates). Thermochimica Acta, 403 (2003) 105.

Životopis

Franko Palčić rođen je 25. listopada 1992. godine u Zadru. Pohađao je Osnovnu školu Jurja Dalmatinca u Pagu te je završio osnovnoškolsko obrazovanje 2007. godine. Srednjoškolsko obrazovanje je završio 2011. godine u Srednjoj školi Stanka Ožanića u Zadru. Preddiplomski studij, primijenjena kemija, upisuje 2011. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.