



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA
I TEHNOLOGIJE



Katarina Mužina, Mirna Vujnović

**Utjecaj molekulskih međudjelovanja smjesnih polimernih aditiva
na viskoznost sintetskih motornih ulja**

Zagreb, 2016.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića, i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2015./2016.

Popis kratica i simbola

T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
w	maseni udio (%)
γ	masena koncentracija (g/cm^3)
c	molarna koncentracija (mol/cm^3)
p	tlak (Pa)
t	vrijeme (s)
T_{onest}	temperatura početka razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
T_{max}	temperatura maksimalne brzine kraja razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
T_{end}	temperatura kraja razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
DP	stupanj polimerizacije
D	disperznost
M	molna masa
M_n	brojčani prosjek molekulskih masa
M_w	maseni prosjek molekulskih masa
M_z	z- prosjek molekulskih masa
V_e	volumen eluiranja (mL)
IV	indeks viskoznosti
η	dinamička viskoznost (Pa s)
η_{rel}	relativna viskoznost
η_{sp}	specifična viskoznost
$[\eta]$	granični viskozni broj (intrinzička viskoznost) (cm^3/g)
η_{sp}/γ	reducirana viskoznost (cm^3/g)
ΔG	Gibbsova energija
k_H	Hugginsova konstanta
b	nagib Hugginsova pravca (interakcijski koeficijent) (cm^6/g^2)
TGA	termogravimetrijska analiza
NMR	nuklearna magnetska rezonancija
SEC/ GPC	kromatografija isključenja po veličini (<i>engl. Size Exclusion Chromatography</i>)/ gel-propusna kromatografija (<i>engl. Gel Permeation Chromatography</i>)

PSDIOKI	polistiren opće namjene proizvođača DIOKI
SHBC	stiren-hidrogenirani butadien kopolimer
EPC	etilen-propilen kopolimer
PAMA	poli(alkil-metakrilat)
PSAMA	poli(stiren- <i>ko</i> -alkil-metakrilat)
PAO	poli(alfa-olefin)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2.OPĆI DIO	3
2.1. MAZIVA ULJA	3
2.1.1. Mineralna bazna ulja.....	5
2.1.2. Sintetska bazna ulja.....	8
2.1.3. Dodaci (aditivi) mazivim uljima.....	9
2.2. TRENDОВI U RAZVOJU MOTORNIH MAZIVIH ULJA	13
2.3. TRENDОВI U RAZVOJU ADITIVA	16
3. MATERIJALI I METODE	18
3.1. MATERIJALI	18
3.2. METODE	21
3.2.1. Nuklearna magnetska rezonancija - ¹ H- NMR.....	21
3.2.2. Kromatografija isključenja po veličini.....	23
3.2.3. Termogravimetrijska analiza.....	27
3.3. PRIPRAVA SHBC KOPOLIMERA ZA ANALIZU	29
3.4. PRIPRAVA RAZRIJEĐENIH DVOKOMPONENTNIH OTOPINA (POLIMER / OTAPALO)	31
3.5. PRIPRAVA RAZRIJEĐENIH TROKOMPONENTNIH OTOPINA (POLIMER 1 / POLIMER 2 / OTAPALO)	33
3.6. KAPILARANA VISKOZIMETRIJA RAZRIJEĐENIH OTOPINA	34
4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH ADITIVA	39
4.1.1. Sastavi polimera određen ¹ H NMR-om.....	39
4.1.1.1. Izračun sastava SHBC-a.....	39
4.1.1.2. Izračun sastava EPC-a.....	41
4.1.1.3. Izračun sastava d-PAMA.....	42
4.1.1.4. Izračun sastava d-PSAMA.....	44
4.1.2. Raspodjela molekulskih masa.....	46
4.1.3. Toplinska postojanost polimernih aditiva.....	49

4.2. IZRAČUN MOLEKULSKIH MEĐUDJELOVANJA U MJEŠAVINI POLIMERA PO MODELU STRUKTURNO GRUPNIH DOPRINOSA.....	51
4.2.1. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/EPC.....	53
4.2.2. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PAMA.....	56
4.2.3. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PSAMA.....	62
4.3. VISKOZNOST I VISKOZIMETRIJSKI PARAMETRI MEĐUDJELOVANJA (MJEŠLJIVOSTI).....	67
4.3.1. Eksperimentalni i izračunati rezultati za dvokomponentni sustav polimer / otapalo	68
4.3.2. Eksperimentalni i izračunati rezultati za trokomponentni sustav polimer 1/ polimer 2 / otapalo	78
4.3.3. Viskozimetrijski kriteriji mješljivosti	84
5. ZAKLJUČCI	90
6. ZAHVALA.....	92
7. LITERATURA.....	93
8. SAŽETAK.....	96
9. SUMMARY.....	98

1. UVOD

Reološka svojstva kapljevine poput mazivih ulja mogu se znatno promijeniti dodatkom malih količina određenih vrsta polimera. Polimerne molekule u otopini zauzimaju statistički najvjerojatniji oblik koji se naziva hidrodinamičko statističko klupko. Pri određenoj temperaturi i za određenu koncentraciju, veličina hidrodinamičkog klupka ovisi o molekulskoj masi polimera (osnovnoj strukturi polimerne molekule: duljini lanca, granatosti, rasporedu sekvencija mera...), njegovu sastavu i vrsti otapala odnosno interakcijama (međudjelovanju) između polimernih molekula i molekula otapala. Odabirom odgovarajuće vrste polimernog dodatka po sastavu i strukturi molekula, mogu se kontrolirati, odnosno poboljšati reološka svojstva kao što su viskoznost i temperaturna ovisnost viskoznosti (indeks viskoznosti) mazivih ulja. U ovisnosti o namjeni i vrsti baznog ulja, kao poboljšavala indeksa viskoznosti mazivih ulja najčešće se upotrebljavaju poli(etilen-*ko*-propilen) (EPC) amorfne strukture, kopolimeri na osnovi poli(alkil-metakrilata) (PAMA) i hidrogenirani poli(stiren-*ko*-butadien) (SHBC). U novije vrijeme, razvoj PAMA aditiva usmjerava se prema kopolimerima koji bi uz poboljšanu smičnu, toplinsku i oksidacijsku stabilnost posjedovali i disperzno-detergentna svojstva. Tražena svojstva mogu se postići ugradnjom komonomera s funkcionalnim skupinama koje sadrže kisik ili dušik u makromolekule tijekom polimerizacije. Uloga funkcionalnih skupina ugrađenih u polimerni aditiv je dispergiranje taloga nastalih starenjem ulja i njegovim izlaganjem visokim radnim temperaturama pri podmazivanju sustava motora s unutarnjim izgaranjem, kao i sprječavanje štetnog djelovanja i taloženja produkata izgaranja koji završavaju u mazivom ulju (na primjer recirkulacijom ispušnih plinova u nekim vrstama modernih dizelskih motora).

Visokokvalitetna sintetska maziva ulja u odnosu na mineralna imaju brojne tehničke prednosti. Sintetska ulja odlikuje izvrsna otpornost u uvjetima ekstremno niskih i visokih temperatura, kemijska i oksidacijska stabilnost i smanjena hlapljivost. Ipak, kako bi zadovoljili određene zahtjeve primjenskih specifikacija također im se dodaju aditivi; najčešće su to poboljšavala indeksa viskoznosti, antioksidansi, aditivi otpornosti na trošenje, modifikatori trenja, inhibitori korozije, deaktivatori, detergentski i aditivi za sprječavanje pjenjenja. Time se postiže optimalno podmazivanje u duljem primjenskom roku koje omogućuje brzu distribuciju ulja širom sustava motora od prvog okreta, te tako pridonosi znatno manjem stupnju trošenja motora i potrošnje goriva. Jednolika raspodjela ulja znači

bolju zaštitu od trošenja, formiranja naslaga i veću čistoću motora, a time su produženi intervale zamjene ulja i životni vijek motora.

U ovome radu istražen je utjecaj molekulskih međudjelovanja i mješljivosti polimernih poboljšavala svojstava motornog ulja na viskoznost u sljedećim sustavima: (1) hidrogenirani stiren-butadien kopolimer (SHBC) / etilen-propilen kopolimer (EPC) / sintetsko poli- α -olefinsko (PAO) bazno ulje, (2) SHBC / disperzni alkil-metakrilatni kopolimer (d-PAMA) / PAO i (3) SHBC / disperzni stiren-alkil-metakrilatni kopolimer (d-PSAMA) / PAO. Interakcijski parametri izračunati su teorijski za binarne polimerne smjese, i određeni eksperimentalno primjenom viskozimetrije razrijeđenih otopina za njihove otopine u sintetskom ulju. Pri tome su detaljno istražene ovisnosti viskoznosti o koncentraciji polimera za dvokomponentne i trokomponentne sustave pri temperaturama od 40 i 100 °C.

Smjese polimernih aditiva upotrebljavaju se zbog njihova komplementarnog doprinosa poboljšanju primjenskih svojstava mazivih ulja, a također i povoljnog ekonomskog učinka kombiniranjem aditiva nižih i viših cijena, čime se povećava konkuretnost na tržištu. Preduvjet za ove mogućnosti i kako bi se moglo pravilno formulirati pojedine vrste motornih ulja je detaljno poznavanje utjecaja molekulskih međudjelovanja u otopini polimernih aditiva na viskoznost, što je najvažnije svojstvo mazivih ulja, i to u širokom području radnih temperatura.

2. OPĆI DIO

2.1. MAZIVA ULJA

Maziva ulja su kapljevine koje služe podmazivanju metalnih površina strojeva i uređaja. Koriste se radi smanjenja trenja tarnih površina, nastajanja topline, gubitka energije pri pokretanju i radu strojeva ili uređaja. Stoga su temeljne uloge mazivih ulja smanjenje utroška energije pri radu motora, strojeva i uređaja, smanjenje kvarova i manji štetan utjecaj na okoliš, a sve to dovodi do smanjenja ukupnih troškova i veće produktivnosti. [1]

Maziva ulja prema namjeni razvrstavaju se na:

- Motorna ulja (za vozila)
- Industrijska ulja (za strojeve)
- Marinska ulja za brodske motore i uređaje

Maziva ulja sastoje se od osnove, odnosno baznog ulja i većeg broja odgovarajućih dodataka

(aditiva):

mazivo ulje = bazno ulje (>80 mas. %) + dodatci (aditivi) (do 20 mas. %)



Slika 1. Sastav mazivog ulja [2]

Prema sastavu i podrijetlu, maziva bazna ulja dijele se u dvije temeljne skupine:

- Mineralna bazna ulja
- Sintetska bazna ulja

Svojstva mazivih ulja^[1]

Svojstva mazivih ulja dijele se na fizikalna i kemijska:

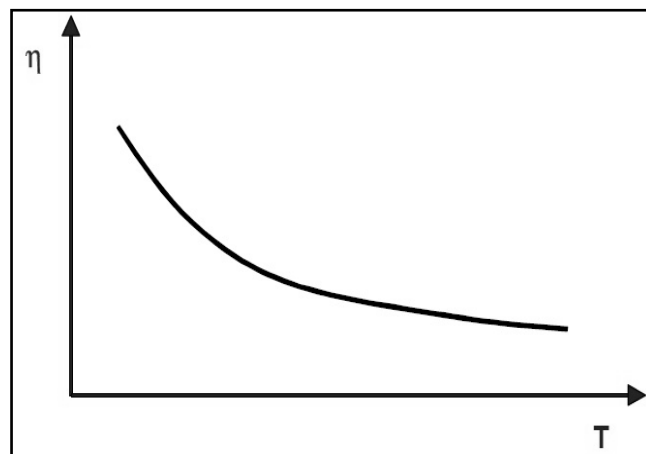
1. Fizikalna svojstva:

- Viskoznost
- Indeks viskoznosti
- Stabilnost pri smičnim naprezanjima
- Niskotemperaturna svojstva (tečište)

2. Kemijska svojstva:

- Oksidacijska postojanost
- Toplinska postojanost
- Zaštita od korozije

Viskoznost je svojstvo otpornosti fluida prema smičnoj ili kutnoj deformaciji, a recipročna vrijednost viskoznosti naziva se fluidnost ili svojstvo tečenja. Razlikuju se dinamička i kinematička viskoznost. Sila trenja je izravno razmjerna viskoznosti, pa je ovo jedno od najvažnijih svojstava mazivih ulja. Veća opterećenja mazivih površina zahtijevat će veće viskoznosti maziva, a veće brzine relativnog kretanja manje viskoznosti maziva.



Slika 2. Grafički prikaz ovisnosti dinamičke viskoznosti o temperaturi [1]

Indeks viskoznosti (IV) je brojčani pokazatelj (0-100) zavisnosti viskoznosti o temperaturi. Velike vrijednosti indeksa viskoznosti znače male temperaturne promjene viskoznosti i obrnuto. Smanjenjem vrijednosti IV smanjuje se sposobnost mazivosti kao temeljne funkcije ulja. Jedno je od najvažnijih svojstava mazivih ulja jer o njegovoj vrijednosti ovisi djelotvornost mazivosti u širokom rasponu temperatura upotrebe. Prema normama Međunarodne organizacije za normizaciju, ISO, mjerenjem kinematičke viskoznosti pri temperaturi od 40 i 100 °C određuje se IV.

Stabilnost pri smičnim naprezanjima – viskoznost baznih ulja ne ovisi o smičnom naprezanju, tj. vrijedi Newtonov zakon viskoznosti. Ulja se ponašaju kao Newtonske kapljevine, dakle ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini je linearna. Dodatkom polimernih aditiva, koji poboljšavaju indeks viskoznosti i viskoznost, viskoznost otopine ovisi o smičnim naprezanjima zbog razgradnje polimernih molekula.

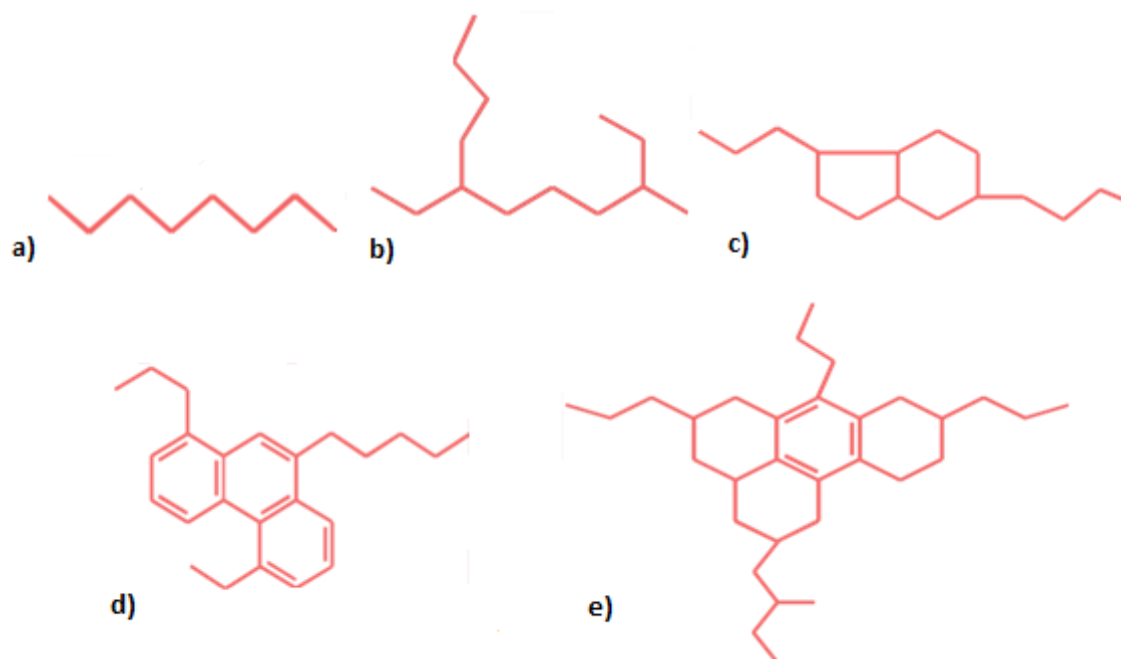
Niskotemperaturna svojstva – viskoznost mineralnog baznog ulja se povećava postupnim hlađenjem. Pri tome dolazi do kristalizacije dugolančanih parafinskih ugljikovodika uz gubitak prozirnosti, odnosno povećanje mutnoće (nastajanje dvije faze). Točka zamućenja ili maglišće je temperatura početka nastajanja parafinskih kristala. Do potpunog gubitka tecljivosti dolazi daljnjim hlađenjem jer dolazi do povećanja udjela kristalne faze, nastajanja gelova i taloga. Tecište je temperatura kod koje dolazi do potpunog gubitka tecljivosti, a negativna posljedica je začepljenje uljnog filtera.

2.1.1. Mineralna bazna ulja[1]

Mineralna bazna ulja dobivaju se postupcima rafinacije srednjih iteških naftnih frakcija, najviše frakcija vakuumske destilacije. Najzastupljeniji su alkilirani naftenski i alkilirani hibridno naftensko – aromatski ugljikovodici koji se sastoje od molekula s 25...40 C atoma i visokog vrelišta, 260-365 °C pri tlaku od 0,1 bar. Ovakav sastav je poželjan kako bi se postigla zadovoljavajuća primjenska svojstva. Aromatski ugljikovodici nisu poželjni jer smanjuju indeks viskoznosti, kao niti dugi ravnolančani parafinski ugljikovodici jer lako kristaliziraju te tako povećavaju vrijednost tecišta ulja. Preradom parafinske frakcije ili naftenske nafte dobiva se bolje bazno ulje, odnosno veći prinos i kvaliteta ulja.

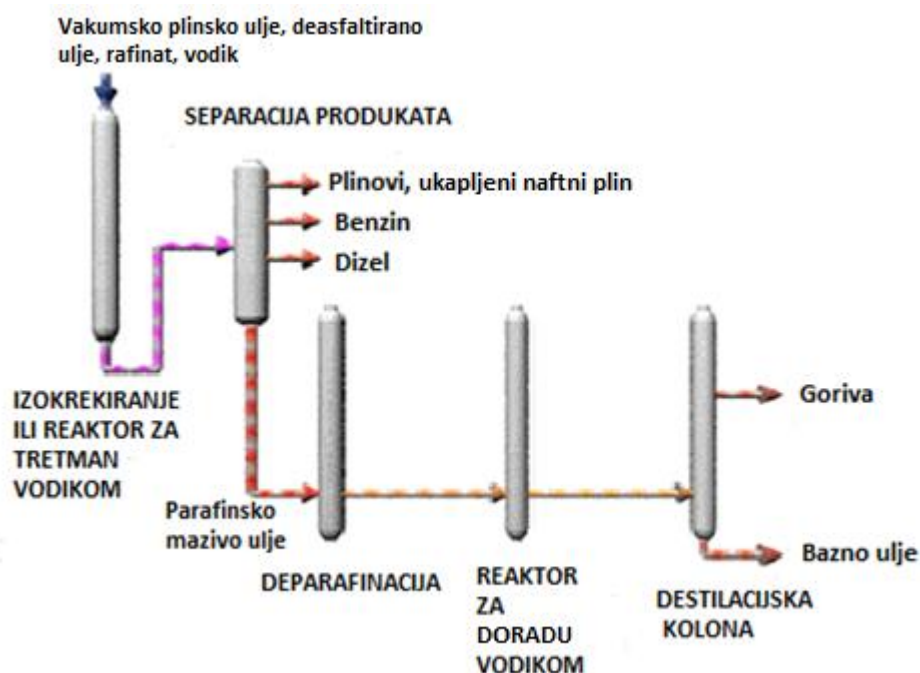
Parafinski ugljikovodici imaju najveće vrijednosti indeksa viskoznosti, no povećavaju točku tečenja jer pri nižim temperaturama stvaraju kristale, što nije poželjno. Izoparafini imaju visoke vrijednosti indeksa viskoznosti te ih karakteriziraju dobra niskotemperaturna svojstva, pa su poželjni sastojci baznih ulja. Kod izoparafina male razlike u granatosti mogu

dovesti do velikih razlika u vrijednostima točke tečenja. Proces kristalizacije može biti zaustavljen ako su prisutni granati ugljikovodici. Aromatski ugljikovodici imaju niske vrijednosti indeksa viskoznosti te je poželjno da su prisutni u što manjim udjelima u baznom ulju. Temeljne vrste i molekularna građa ugljikovodika u mineralnim baznim uljima prikazani su na slici 3.



Slika 3. Temeljne vrste i molekularna građa ugljikovodika u mineralnim baznim uljima:
a) normalni parafini, b) izoparafini, c) alkilni cikloalkani (nafteni), d) alkilni kondenzirani aromatski ugljikovodici, e) hibridni spojevi [3]

Procesi proizvodnje baznih ulja ovise o vrsti sirove nafte, dakle o sastavu njezinih preradevina i primjenskim svojstvima. Osnovna sirovina za proizvodnju mineralnog baznog ulja je ostatak atmosferske destilacije nafte, teška frakcija s temperaturom vrelišta višom od 350 °C, koji se vakuumskom destilacijom odvaja na nekoliko frakcija i ostatak. Izbor nafte kao početne sirovine utječe na frakcije koje će se razlikovati i po sastavu i viskoznosti, a time se utječe i na njihov iscrpak te kvalitetu baznog ulja. [1]



Slika 4. Prikaz stupnjeva proizvodnje mineralnih baznih ulja (vakuumska destilacija) [4]

Najvažniji procesi poboljšanja svojstava mineralnog baznog ulja su:

1. Poboljšanje indeksa viskoznosti (dearomatizacija)

Uklanjanje aromatskih ugljikovodika provodi se procesima:

- Kapljevinske ekstrakcije selektivnim otapalom
- Blagog hidrokrekiranja

2. Poboljšanje točke tečenja (tecišta)

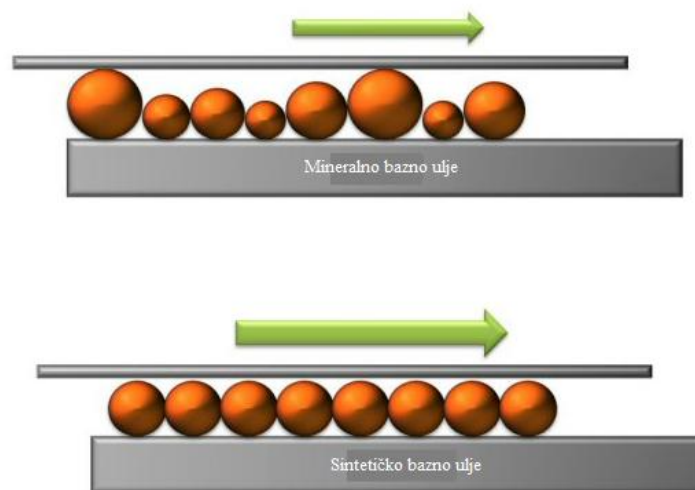
- Deparafinacija kristalizacijom (solventna deparafinacija)
- Katalitička solventna razgradnja i/ili izomerizacija parafinskih ugljikovodika

3. Deasfaltacija[1]

Postupak ekstrakcije ostataka vakuumske destilacije nafte, najčešće tekućim propanom ili pentanom, u kojima se ekstrahira dio baznog ulja, a odvajaju netopljivi asfalteni i smolaste tvari.

2.1.2. Sintetska bazna ulja

Sintetska maziva ulja su kemijske tvari dobivene sintetskim putem, s izvrsnim svojstvima mazivosti. Uglavnom su to spojevi definirane kemijske strukture i optimalnih svojstava podmazivanja za određene primjene. Mogu se upotrebljavati u svim područjima primjene mineralnih mazivih ulja, a u većini slučajeva su boljih mazivih svojstava i velike toplinske i kemijske postojanosti, pa im je dulja trajnost i pri otežanim primjenskim uvjetima, a pogoduju i smanjenju potrošnje goriva. Nedostatak je visoka cijena, i do nekoliko puta viša od mineralnih ulja; najniža je za estere dikarbonskih kiselina (100 puta), a najviša za fluorirane alkilne etere (400-600 puta). Danas su sintetska bazna ulja zastupljena u primjeni u malim udjelima (oko 5 %). Međutim, razlika između cijene sintetskih i mineralnih ulja se s vremenom smanjuje, što će u narednom periodu povećati ekspanziju proizvodnje i primjene sintetskih mazivih ulja. [1,5]



Slika 5. Razlika u molekularnoj strukturi mineralnog i sintetskog baznog ulja [5]

Sintetska bazna ulja proizvode se kemijskom sintezom iz različitih komponenata različitim tehnološkim postupcima. U novije vrijeme nazivaju ih nekonvencionalnim baznim uljima. Razlog ovakve ekspanzije sintetskih ulja se može objasniti prednostima sintetskih ulja nad mineralnima u smislu: veće oksidacijske stabilnosti, veće toplinske postojanosti, višeg indeksa viskoznosti, niže hlapljivosti, niže točke tečenja, više temperature paljenja, biorazgradivosti, netoksičnosti, duljeg vijeka u eksploataciji, odnosno manjih troškova održavanja.

Potrošnja motornog ulja ogleđa se, u prvom redu, hlapljenjem koje je mnogo manje kod sintetskog (7 % - 8 %) nego kod mineralnog ulja (13 % - 15 %). Osim toga, sintetsko ulje

stvara manje taloga u motoru u odnosu na mineralno i na taj način motor ostaje čišći i dugotrajniji. Nedostaci su im visoka cijena i razmjerno lošija topljivost konvencionalnih aditiva. U novije vrijeme sintetska bazna ulja se sve više koriste za proizvodnju najnovijih vrsta motornih ulja, nekih specijalnih maziva i radnih fluida, a prema zahtjevima konstruktora modernih vozila i industrijskih sustava. Proizvode se u više vrsta i varijanata. Sintetska maziva ulja se prvenstveno koriste tamo gdje se problem podmazivanja ne može uspješno riješiti mazivom mineralnog podrijetla, gdje to zahtijeva specifikacija proizvođača mehaničkog sustava i gdje troškovi proizvodnje ili eksploatacije mogu podnijeti visoku cijenu sintetskog mazivog ulja.

Prema kemijskoj strukturi i procesima dobivanja dijele se na:

- Oligomerne ugljikovodike (poli(α -olefini, PAO))
- Esteri dikarbonskih kiselina
- Poliolni, silikonski i fluorirani eteri

2.1.3. Dodaci (aditivi) mazivim uljima[1]

Smjese odgovarajućih baznih ulja i dodataka (aditiva) čine maziva ulja. Aditivi su otopljeni u bazim uljima i nužna je njihova dobra mješljivost, tj. moraju ostati u otopini u cijelom rasponu radnih uvjeta. Dodaci za pripravu ulja su brojni, a razvrstavaju se u dvije temeljne skupine, prema djelovanju:

1. Poboljšavala svojstava:

- Poboljšavala indeksa viskoznosti
- Snižavala tecišta
- Disperzanti
- Antioksidansi

2. Aditivi koji štite metalnu površinu motora:

- Aditivi protiv korozije
- Aditivi protiv habanja (trošenja)
- Aditivi za poboljšanje čvrstoće mazivog sloja
- Aditivi za poboljšanje svojstava u primjeni pri visokim tlakovima

Poboljšavala svojstava [1,6]

Poboljšavala trajnosti (antioksidansi)

Ugljikovodici mineralnih mazivih ulja podložni su procesima dugotrajne, ali i ubrzane razgradnje čiji je rezultat pogoršanje svojstava mazivosti, odnosno dolazi do starenja ulja. Oksidacijska razgradnja je vrlo značajna, posebno pri visokim radnim temperaturama motora i uređaja, a u manjoj mjeri prisutna je i toplinska razgradnja. Ukupan proces je toplinsko-oksidacijska razgradnja. Dolazi do nastajanja korozivnih i reaktivnih produkata, smolastih i karboniziranih taloga, povećane viskoznosti i obojenosti mazivog ulja. Antioksidansi su kemijski spojevi koji u vrlo malim koncentracijama usporavaju ili zaustavljaju oksidacijske procese razgradnje prisutnih ugljikovodika. Dodavanjem antioksidansa, u koncentracijama od 0,1 - 0,5 mas. %, značajno se povećava trajnost mazivih ulja.

Oksidacijska razgradnja ugljikovodika odvija se mehanizmom radikalske lančane reakcije, a prvo nastaju slobodni radikali, dok se brzina povećava toplinom, svjetlom i katalitičkim udjelima nekih metalnih spojeva (Fe, Ti, Mn, Ni). Supstituirani sterički smetani fenoli i amini, spojevi sumpora poput tiola i sulfida, te organofosforni spojevi su neki od najpoznatijih antioksidansa.

Otpornost mineralnih ulja prema oksidacijskoj razgradnji i korozivnom djelovanju nastalih produkata određuje se laboratorijskim normiranim metodama, kao i na ispitnim motorima.

Poboljšavala viskoznosti i indeksa viskoznosti

Dodatkom odgovarajućeg polimera posebne strukture već u malim koncentracijama znatno se poboljšavaju reološka svojstva kapljevine, posebice njihova viskoznost i indeks viskoznosti.

Polimerni dodatci mineralnim mazivim uljima poboljšavaju njihova reološka svojstva, te imaju višestruku namjenu. Poboljšavala su viskoznosti, indeksa viskoznosti, depresanti tećišta, u manjem udjelu i disperzanti, tj. detergentski karboxilirani taloga nastalih pri izgaranju goriva u motoru. Polimerni dodatci prisutni su u koncentracijama 0,5 - 5 mas. %.

Najčešće skupine polimernih aditiva su: etilen/propilen kopolimeri, alkil-metakrilatni kopolimeri, hidrogenirani butadien/stirenski kopolimeri, hidrogenirani izopren/stirenski kopolimeri.

Poboljšavala nisko temperaturnih svojstava

Procesom deparafinacije u proizvodnji mineralnih baznih ulja nije moguće potpuno ukloniti dugolančane parafinske ugljikovodike, te se oni pri niskim temperaturama (blizu granice topljivosti), talože u obliku finih igličastih ili pločastih kristala. Maglišće ili temperatura zamućenja je temperatura kod koje nastaju prvi kristali, a do potpunog gubitka tecljivosti dolazi na temperaturi koja se naziva tecište ili točka tečenja.

Polimerni dodatci za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava se dodaju u koncentracijama od 0,05 - 1 mas. %. Polimerni dodatci djeluju mehanizmom usmjeravanja procesa kristalizacije parafinskih ugljikovodika u mineralnom baznom ulju prema nastajanju manjih kristala i spriječavanju nastajanja većih kristalnih nakupina i gelova. Ograničava se rast kristala kokristalizacijom dijelova polimernih molekula s parafinskim ugljikovodicima. Snižavanjem temperature nastajanja čvrstih kristalnih struktura snizit će se i temperatura tečenja baznog ulja što je i zadaća aditiva. Najvažniji dodatci za snižavanje tecišta su: poli(etilen-vinil-acetat) i poli(alkil-metakrilati) s dugolančanom alkilnom skupinom.

Poboljšavala detergentno-disperzantih svojstava

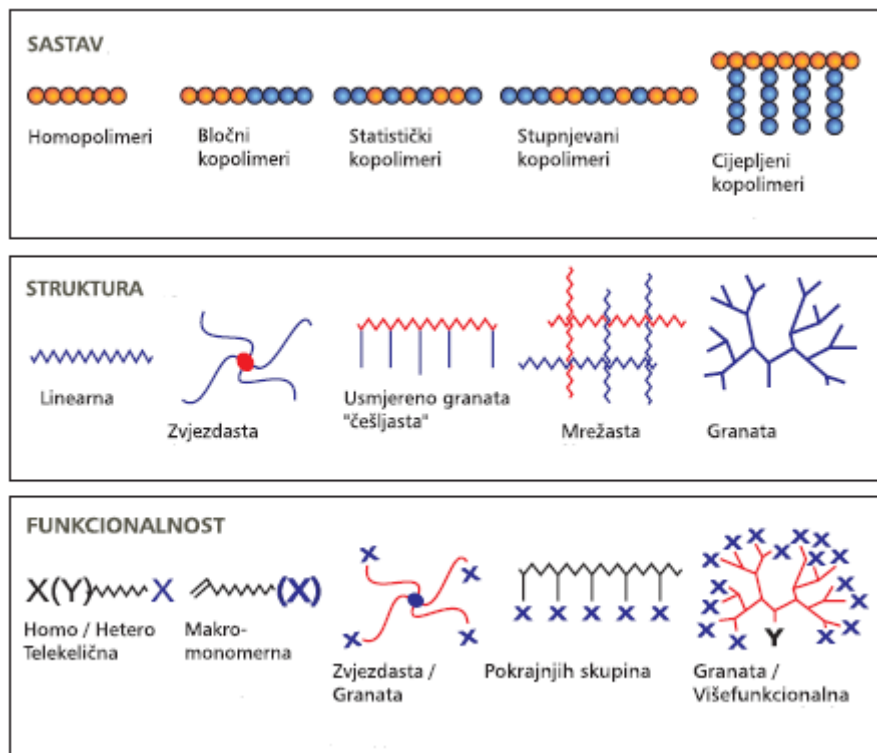
Netopivi smolasti i karbonizirani proizvodi nastaju uslijed razgradnje mazivih ulja pri izgaranju goriva i pri viskom radnim temperaturama. Detergenti i disperzanti su dodatci koji sprječavaju njihovo taloženje i aglomeraciju na metalnim površinama motora. Sastoje se od ugljikovodičnih hidrofobnih i polarnih hidrofilnih skupina, odnosno površinski su aktivne tvari. Najčešće korišteni detergenti i disperzanti su: metalni fenolati (Ca, Mg, Ba), sulfonati, salicilati, trifosfati i drugi.

Dodatci koji štite metalnu površinu strojnih dijelova

Postoje višefunkcionalni dodatci koji istodobno djeluju protiv trošenja, poboljšavaju svojstvo maziva prema trenju, sprječavaju koroziju, djeluju kao antioksidansi, ali djeluju i na odvajanje karboniziranog ostatka u cilindru motora, dakle imaju detergentno-disperzantno svojstvo. Najznačajniji takav dodatak je cink-dialkiltio-fosfat (ZnDDP). Ovisno o vrsti alkilne skupine u ZnDDP-u ovisit će i toplinska i hidrodinamička svojstva.

Polimerni dodaci

Polimerni aditivi ili dodaci već u vrlo malim koncentracijama (0,5 – 5 mas. %) znatno poboljšavaju reološka svojstva mineralnih mazivih ulja. S obzirom na sastav, strukturu i funkcionalnost polimeri se mogu podjeliti u skupine, što je prikazano na slici 6. Izbor prikladne vrste polimernoga dodatka (sastava, molekulskih dimenzija i strukture) osigurava poboljšanje reoloških svojstava, posebice viskoznosti otopine i temperaturene ovisnosti viskoznosti (IV). [1,7,8]



Slika 6. Shematski prikaz polimera prema njihovom sastavu, strukturi i funkcionalnosti [3]

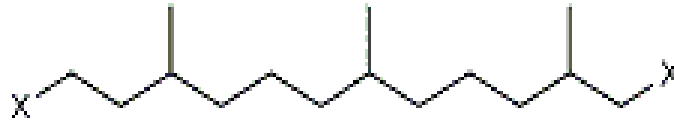
Polimeri kao poboljšavala reoloških svojstava mineralnih mazivih ulja

Nužna svojstva polimera kao dodataka (aditiva) koji poboljšavaju reološka svojstva mazivih ulja su dobra topljivost, određena promjena konformacije (hidrodinamičkog klupka) s temperaturom, toplinska i smična postojanost. Trajnost mazivih ulja se povećava dodatkom određenih kemijskih spojeva koji imaju višestruku namjenu.

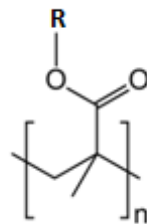
Polimerni dodaci se dodaju u malim koncentracijama i dobivaju se polurazrijeđene polimerne otopine, a najčešće upotrebljavane skupine polimernih aditiva su: poliolefini, alkilmetakrilatni kopolimeri, hidrogenirani butadien/stiren kopolimeri, poliizobuten i drugi

kopolimeri s funkcionalnim skupinama. Ti dodaci pokazuju višestruko djelovanje, posebice kao poboljšavala indeksa viskoznosti, snižavala tećišta ulja, a služe i kao disperzanti. [1,6]
 Strukture najčešće korištenih skupina polimernih dodatka su: [7]

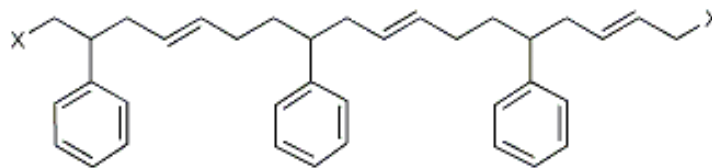
- poliolefini; poli(etilen-*ko*-propilen)



- kopolimeri estera metakrilne kiseline ($R = C_1, C_{10} \dots C_{18}$)



- (hidrogenirani) stiren-butadien kopolimeri



- polimeri estera maleinske kiseline

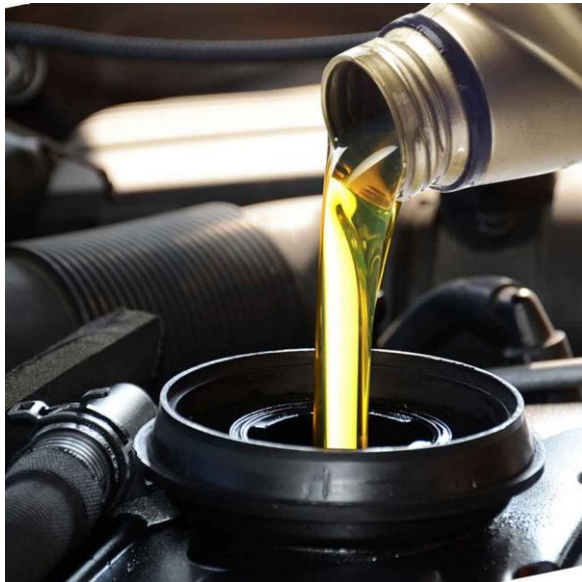
2.2. TRENDOVI U RAZVOJU MOTORNIM MAZIVIM ULJA

Razvoj motornih mazivih ulja značajno je napredovao u posljednjih nekoliko godina. Današnja motorna maziva ulja moraju zadovoljiti niz zahtjeva, koji bi prije 15 godina bili poprilično neshvatljivi. Razlozi za to su:

- **dizajn motora:** kompaktniji motori visokih performansi
- **učinkovitost goriva:** potrošači i regulatorni subjekti zahtijevaju veći broj prijeđenih kilometara
- **zahtjev za dužim intervalima zamjene:** potrošači očekuju duže intervale zamjene ulja

- **briga za okoliš:** savjesni potrošači žele smanjiti emisiju CO₂, te treba provesti uporabu ulja
- **relativna cijena:** razlika cijena mineralnog i sintetskog ulja se smanjuje – otvara se prostor za razvoj mazivih ulja visokih performansi

Još jedan razlog za razvoj novih formulacija ulja je razvoj novih vrsta automobila na alternativna goriva. Potpuno električna vozila poput Nissan Leaf-a ne koriste motorna ulja. Hibridi kao što je Toyota Prius posjeduju konvencionalne motore s unutarnjim izgaranjem, koji zahtijevaju i koriste ulje kao bilo koji drugi automobili sa sličnim motorom. Razlika između konvencionalnih automobila i hibrida je da se hibridni motori često uključuju i isključuju tijekom uporabe. To uzrokuje znatnu količinu naprezanja na motoru, što dovodi do stvaranja razmjerno visokih količina štetnih naslaga. Upravo zbog toga, hibridni motori zahtijevaju posebno formulirana motorna ulja koja mogu kompenzirati ove oštre radne uvjete. Automobili na prirodni plin koriste istu vrstu ulja kao i konvencionalni automobili, ali ulje ima veću tendenciju prema degradaciji na različite načine. Budući da nema razrjeđivanja goriva, ulje tijekom vremena postaje gušće. Također, motori na prirodni plin rade pri višim temperaturama, čime se povećava brzina oksidacije. Neke vrste prirodnog plina stvaraju kiselost, što se isto mora uzeti u obzir. Uz posebno ulje, redovite kontrole ulja su nužne. [8,9]



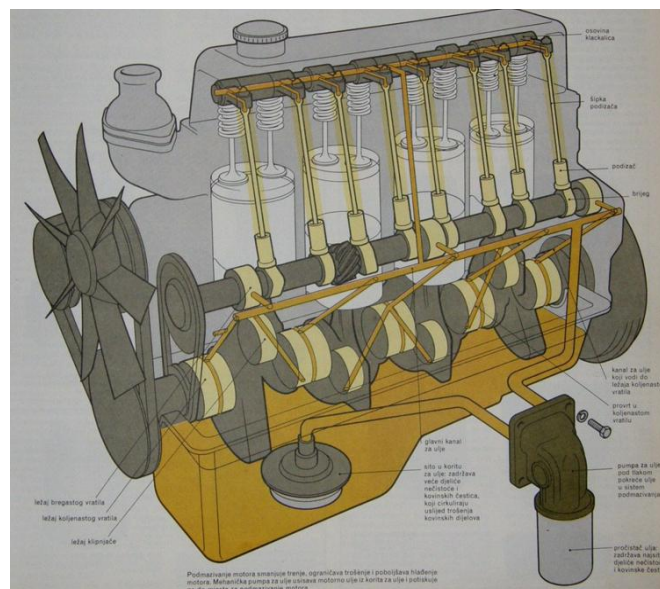
Slika 7. Nalijevanje motornog ulja u sustav motora s unutarnjim izgaranjem, [12]

Poželjna karakteristika današnjih ulja je što duži interval zamjene ulja. Dosad je uobičajeni interval za zamjenu ulja iznosio oko 5000 km, tj. otprilike 3 mjeseca vožnje. Danas

se taj interval značajno produžio, te većina proizvođača određuje promjenu ulja na 12000 ili 16000 km. Najduži interval zamjene ulja iznosi oko 24000 km za sva Jaguar i neka BMW vozila. Današnji duži intervali izmjene ulja vrijedeći su zbog:

- Poboľjšane kvalitete današnjih ulja i njihove sposobnosti da zaštite motor od trošenja i topline i još uvijek daju dobru potrošnju goriva s niskim emisijama štetnih plinova.
- Činjenice da sve više proizvođača automobila koristi sintetska ulja.
- Unprijeđenog inženjerstva, uključujući manje tolerancije današnjih motora (praznine između pomičnih metalnih dijelova).
- Uvođenja sustava za praćenje životnog vijeka ulja, koji obavještavaju vozača kada je potrebna promjena ulja, a utemeljeni su na načinu i uvjetima vožnje.

Motorno ulje ima nekoliko uloga. Glavna uloga je podmazivanje, dok su ostale, ali ne i manje bitne uloge kontrola temperature i čišćenje motora. Čišćenje dijelova motora prilikom svakog paljenja motora je važna uloga motornog ulja. Motor ne radi u zatvorenom sustavu, već dolazi u doticaj s vanjskim elementima (posebice voda, prašina, prljavština, pelud) koji ulaze u motor kroz usisnu komoru. Iako neka sintetska ulja još uvijek mogu pružiti pristojnu zaštitu kada su relativno prljava, svako ulje ima svoju granicu. Također, visoke temperature motora uzrokuju kemijsku razgradnju motornog ulja. Zbog toga je izmjena ulja nakon određenog perioda nužna, no isto je tako bitno ne mijenjati ulje prečesto. Uz gubitak novca, prečeste promjene ulja stvaraju više otpadnog ulja, koje onda mora biti ponovno rafinirano ili negdje odloženo. [9-11]



Slika 8. Podmazivanje motora pod tlakom [13]

Američki naftni institut (American Petroleum Institute – API) kategorizira bazna ulja prema udjelu sumpora, stupnju zasićenosti dvostrukih veza i indeksu viskoznosti (IV). Prema API-ju postoji pet grupa baznih ulja:

- I. **Mineralna bazna ulja dobivena klasičnim rafinacijskim procesima:** To su najjeftinija ulja najniže kvalitete koja se koriste za proizvodnju industrijskih ulja i motornih ulja niže do srednje kvalitete. Njihova prednost je kompatibilnost s različitim aditivima.
- II. **Mineralna bazna ulja dobivena procesom hidrokrekiranja:** Najčešće se koriste za proizvodnju mineralnih motornih ulja. Njihove prednosti su niska hlapljivost, oksidacijska stabilnost i točka zapaljenja, a nedostaci visoka viskoznost pri niskim temperaturama, loša izdržljivost pri visokom tlaku i visoka vrijednost tečišta.
- III. **Mineralna bazna ulja iz II. grupe, vrlo visokog indeksa viskoznosti:** To su visokokvalitetna ulja za proizvodnju motornih i drugih ulja novih generacija, a odlikuju ih visoka stabilnost i visoke performanse u mnogim područjima.
- IV. **Sintetska bazna ulja, oligomeri α -olefina (PAO):** Vrlo su visokih performansi, ali i prilično skupa. Sve su više prisutna u proizvodnji sintetskih i polusintetskih motornih i industrijskih ulja.
- V. **Sintetska bazna ulja, polieteri, poliesteri i drugi:** Obično se miješaju s drugim baznim uljima te se dodaju u malim količinama da poboljšaju maziva svojstva. [9,10,14]

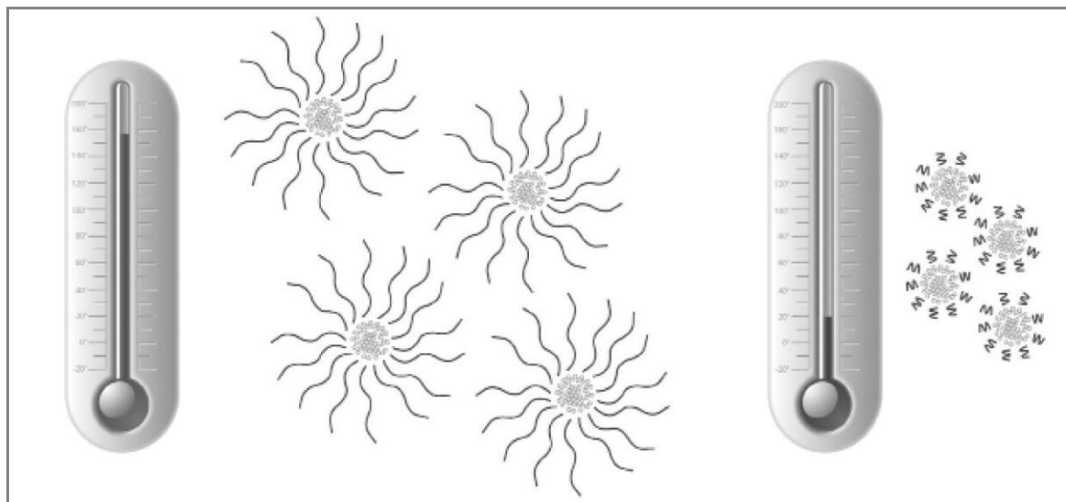
Najistaknutiji noviji trend je pomak prema baznim uljima II. i III. grupe na globalnoj razini, omogućen stalnim razvojem tehnologije hidrobrade. Bazna ulja I. grupe imala su monopol gotovo 80 godina, no razvoj hidroprocessa omogućio je uljima II. i III. grupe da se nametnu kao značajna konkurencija. [14]

2.3. TRENDVI U RAZVOJU ADITIVA

Industrija ulja i maziva suočava se s velikim izazovima razvoja proizvoda koji će optimalno djelovati u teškim radnim uvjetima kroz duži radni period, dok se iz perspektive automobilske industrije javlja problem ekonomičnosti potrošnje goriva. Jedan od glavnih načina za rješavanje tog problema je smanjenje viskoznosti motornog ulja. Sukladno tome, dodatno se proučavaju poboljšavala indeksa viskoznosti i njihova sposobnost da poboljšaju djelovanje motornih ulja niske viskoznosti u širokom rasponu temperatura. Kako sve više

aplikacija uključuje široki raspon temperatura, poboljšavala IV postaju važni aditivi za formulaciju mazivih ulja.

Osnovna funkcija poboljšavala IV je promjena odnosa viskoznosti i temperature fluida kako bi se ublažila prirodna sklonost fluida prema razrjeđenju pri rastućim i zgušnjavanju pri niskim temperaturama. U biti, poboljšavala IV optimiziraju reološka svojstva mazivih ulja i omogućavaju proizvođačima mazivih ulja da prošire raspon radnih temperatura svojih proizvoda. Dodatkom polimernog aditiva u bazno ulje dolazi do difuzije ulja u prostor oko polimernih molekula. Poboljšavala IV djeluju zbog toga što se porastom temperature povećava (ili neznatno smanjuje) veličina hidrodinamičkog polimernog klupka kako bi se nadomjestio pad u viskoznosti baznog ulja. Kada se polimerni aditiv otopi u baznom ulju, dugi lanci polimernih molekula formiraju polimerna klupka u ulju. Porastom temperature polimerni lanci postaju sve opušteniji i istegnutiji (kod PAMA aditiva), što rezultira povećanjem hidrodinamičkog polimernog klupka, a time i povećanjem otpora protjecanju fluida. Rezultat je relativno stabilna viskoznost u širokom rasponu temperatura. [15]



Slika 8. Promjena veličine hidrodinamičkog polimernog klupka s temperaturom [16]

Jedna od glavnih primjena poboljšavala IV je u motornim uljima. Višegradna motorna ulja s dodatkom poboljšavala IV zadržavaju viskoznost pri visokom smicanju i visokim temperaturama, održavajući pumpabilnost pri nižim temperaturama. Glavni izazov za formulatore ulja je postizanje ravnoteže svojstava svih komponenata u ulju, kako bi se dobila željena izvedba uz najniže moguće troškove. Moderna motorna ulja formulirana su tako da zadovolje zahtjeve viskoznosti u uvjetima visoke temperature i visokog smicanja (HTHS),

kako bi se osigurala dovoljna zaštita ležajeva, a uz to pokazuju i bolju ekonomičnost potrošnje goriva.

Najčešće korišteno poboljšavalo IV u motornim uljima je olefinski kopolimer (EPC). EPC daje najbolju ravnotežu ekonomičnosti i izvedbe u motornim uljima te je učinkovit u zgušnjavanju motornih ulja pri visokim temperaturama. Odabir poboljšavala IV u motornim uljima niske viskoznosti je još važniji da bi se osigurao dobar rad ulja. Motorna ulja niske viskoznosti zahtijevaju manje poboljšavala IV da bi se postigla zadovoljavajuća viskozimetrijska svojstva, ali i zahtijevaju veću učinkovitost poboljšavala u smislu zaštite od trošenja i robusnosti izvedbe ulja tijekom uporabe.

Očekuje se da će poboljšavala indeksa viskoznosti ostati sastavni aditiv potreban za osiguravanje optimalnih performansi ulja. Postoji širok izbor poboljšavala IV, od kojih svaki tip ima svoje prednosti i nedostatke, stoga je odabir pravog poboljšavala IV za određenu namjenu ključan dio pri formulaciji mazivog ulja. [15]

3. MATERIJALI I METODE

3.1. MATERIJALI

Aditivi (polimeri)

Prikladan izbor polimernih aditiva omogućava kontrolu reoloških svojstava, kao što su viskoznost i indeks viskoznosti. Brojna je primjena različitih aditiva, no ovdje je istaknuta primjena polimera korištenih u ovom radu: [17,18]

- **SHBC**= stiren-hidrogenirani butadien kopolimer

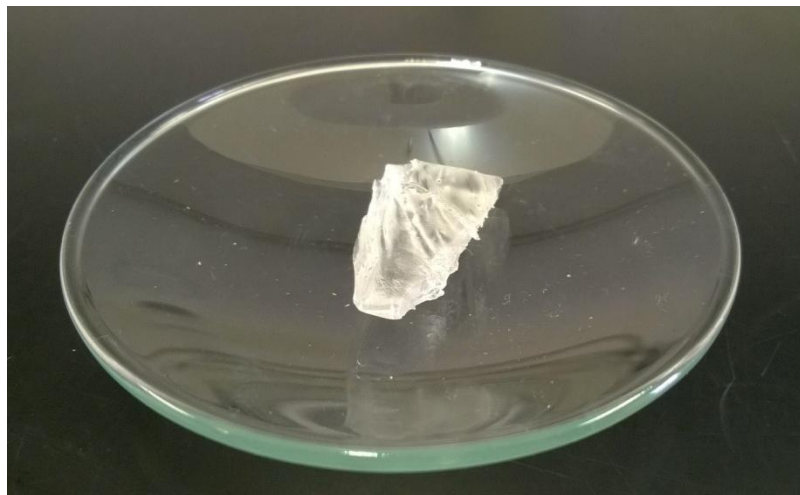
Termoplastični elastomer kojeg karakteriziraju mehanička svojstva slična gumi, a procesne karakteristike jednake termoplastima. SHBC je polimer visokih performansi koji poboljšava djelovanje širokog spektra značajki gotovih proizvoda. Posjeduje dobra viskozna i niskotemperaturna svojstva, no nedostatak je razmjerno visoka cijena. Mješljiv je s drugim polimerima, uljima i punilima što omogućava svestrano poboljšanje svojstava proizvoda te njegovu primjenu. [19 - 21]

U ovom radu je kao polazni materijal korištena 8 mas. %-tna otopina SHBC-a u ulju komercijalnog naziva LUBRIZOL 7418A, razrijeđena na 2 mas. % dodatkom sintetskog ulja PAO 4. Pripremljena 2 mas. % otopina je korištena za pripremanje razrijeđenih otopina širokog raspona koncentracija potrebnih za daljnja mjerenja.

- **EPC** = etilen-propilen kopolimer ili **EPC** = olefinski kopolimer

Etilen-propilen kopolimer je jedan od najčešće korištenih modifikatora svojstava mazivih ulja. Posjeduje visoku oksidacijsku i toplinsku stabilnost, otpornost na djelovanje ozona i vremensko starenje (degradaciju) zbog svoje stabilne, zasićene osnovne strukture polimera. Velika prednost ovog aditiva uz dobru djelotvornost i pri nižim koncentracijama je relativno niska cijena. EPC je amorfan ili semikristalni polimer s niskom temperaturom staklastog prijelazna (T_g) koja iznosi $-50\text{ }^\circ\text{C}$. [22]

U ovom radu korišten je čisti EPC prikazan na slici 9, koji je zatim otopljen u sintetskom ulju PAO 4 da bi se dobila 2 mas. % otopina EPC-a u ulju. Navedena otopina korištena je za pripremu razrijeđenih otopina potrebnih za daljnja mjerenja.



Slika 9. Čisti EPC

- **d-PAMA** = disperzni poli(alkil-metakrilat)

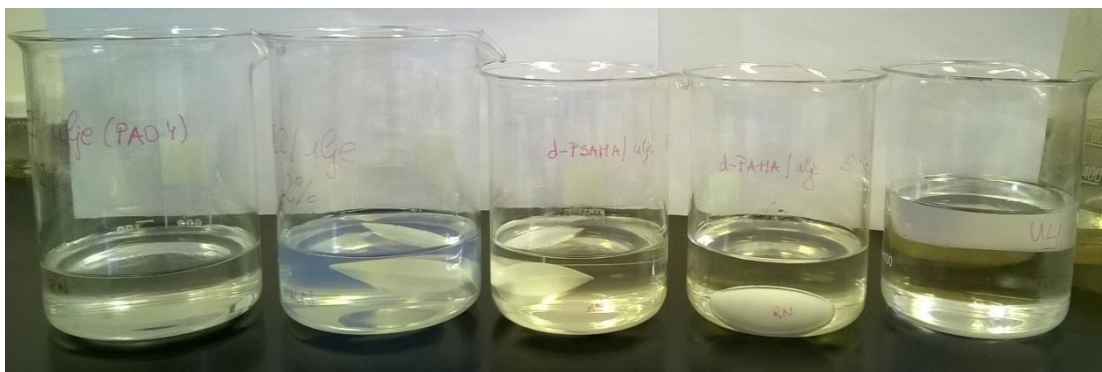
Poli(alkil-metakrilat) je polimer specifičnog sastava i strukture te se naširoko koristi kao poboljšivač reoloških svojstava mineralnih mazivih ulja, gdje se dodaje u relativno visokim koncentracijama. Optimalna uporabna svojstva podešavaju se promjenom udjela bočnih alkilnih skupina, pretežito C_{12} i C_{18} ugljikovih atoma. Nedavno je razvoj PAMA aditiva usmjeren prema kopolimerima koji posjeduju i disperzna svojstva. [17]

U ovom radu korištena je 50 mas. %-tna otopina d-PAMA u ulju sintetizirana radikalskom kopolimerizacijom u vlastitom laboratoriju, koja je za potrebe daljnjih mjerenja razrijeđena na 5 mas. %-tnu otopinu.

- **d-PSAMA** = disperzni poli(stiren-alkil-metakrilat)

Poli(stiren-*ko*-alkil-metakrilat) je polimer nastao radikalnom kopolimerizacijom alkil-metakrilata i stirena. Ugradnjom stirena u poli(alkil-metakrilat), dodatak koji povećava viskoznost i snižava tećište ulja, dodatano se poboljšava svojstvo smične stabilnosti i toplinske postojanosti. Pri velikom smičnom naprazanju C-C veze u molekulama pucaju i dolazi do trajnog smanjenja molekulske mase time i viskoznosti. [23]

U ovom radu korištena je sintetizirana 50 mas. %-tna otopina d-PSAMA u ulju koja je za potrebe daljnjih mjerenja razrijeđena na 5 mas. %-tnu otopinu.



Slika 10. S lijeva na desno: 2 mas. %-tna otopina EPC-a u ulju, 2 mas. %-tna otopina SHBC-a u ulju, 5 mas. %-tna otopina d-PSAMA u ulju, 5 mas. %-tna otopina d-PAMA u ulju te korišteno sintetsko bazno ulje PAO 4

Sintetsko ulje (otapalo)

- **PAO** = poli(alfa-olefin)

Poli-alfa-olefini (PAO) se vrlo često koriste za proizvodnju sintetskih i polusintetskih motornih ulja. Poli-alfa-olefini su hidrirani, zasićeni olefinski oligomeri dobiveni katalitičkom polimerizacijom linearnih alfa olefina. Prednosti poli-alfa-olefina u usporedbi s mineralnim baznim uljima jesu: niže tećište, bolje tečenje pri niskim temperaturama, velika toplinska i oksidacijska stabilnost, viša hidrolitička stabilnost i manja hlapljivost. Zbog slabijeg otapanja klasičnih aditiva, koriste se u kombinaciji s esterima koji su, zahvaljujući svojoj polarnosti, bolja otapala za aditive. S obzirom da se PAO dobro miješaju s mineralnim baznim uljima (20 – 70 %), češće se koriste za proizvodnju polusintetskih motornih ulja. Visoke performanse sintetskih i polusintetskih motornih ulja omogućuju proizvodnju ulja niže viskoznosti (SAE 5W-30, SAE 5W-20), koja su formulirana da bi smanjila trenje u sustavu motora što ima za

posljedicu uštedu goriva (EC - Energy Conserving) i do 2,7 % kod modernih motora. Osim toga, uvođenje Noackovog testa (ograničenje isparljivosti ulja na 13 %), problem toksičnosti i zaštita okoliša su također uzroci povećanja potrošnje sintetskih i polusintetskih motornih ulja. [24]

U ovom radu korišteno je ulje NEXBASE 2004 (PAO 4), prikazano na slici 10.

3.2. METODE

3.2.1. Nuklearna magnetska rezonancija - ^1H – NMR

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta jezgre s primjenjenim magnetskim poljem uz pobudu jezgre radiofrekventnim zračenjem. Preko 100 elemenata se može detektirati spektroskopijom NMR, ali od najveće praktične važnosti u organskoj kemiji su izotop vodika (^1H) i manje zastupljeni izotop ugljika (^{13}C) jer su to elementi koji su najčešće prisutni u organskim spojevima. Druge jezgre od koristi za organske kemičare kojima se mogu dobiti NMR spektri su ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F i ^{31}P . [25,26]

Sastav sintetiziranih kopolimera kvalitativno i kvantitativno se određuje iz snimljenih spektara ^1H protona, izračunavanjem površina odziva protona karakterističnih skupina kopolimernih jedinica. Mjerenja su provedena na Institutu „Ruđer Bošković“ na instrumentu *Bruker Avance 600 MHz* (slika 11), pri sobnoj temperaturi uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Navedeni spektrometar posjeduje supravodljivi magnet jakosti polja 14 T te dvije probe za uzorke u tekućem stanju. Široko pojasni kanali (frekvencijskog raspona od 24 - 600 MHz) omogućuju analizu većine izotopa (od Ag-107 do H-1). Mjerenja je moguće provoditi u temperaturnom rasponu od 223 - 373 K.

Uzorci kopolimera otopljeni su u prikladnom otapalu (deuterirani diklormetan, CD_2Cl_2), a snimljeni NMR spektri obrađeni su upotrebom korisničkog programa *SpinWorks 2.5.4*.



Slika 11. Spektrometar NMR *Avance 600 Bruker* [27]

Princip rada

Uzorak za analizu stavlja se u staklenu cjevčicu smještenu između polova snažnog magneta, cjevčica je unutar uzvojnica spojenih na izvor i prijemnik elektromagnetskog zračenja (RF oscilator i RF prijemnik). Uzorci se obično otapaju u oko 0,5 mL otapala koje ne sadrže protone vodika, kao na primjer deuterirani diklormetan (CD_2Cl_2) ili deuterirani kloroform (CDCl_3), tako da se opažaju samo protoni uzorka. Cjevčica s uzorkom obično brzo rotira. NMR spektroskopijom mogu se analizirati i čvrste tvari i plinovi.

Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja za vrijeme NMR analize jezgre se energetske perturbiraju, odnosno prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje. Kada se energija, koja se prenosi na jezgre, mijenja kontinuiranom promjenom magnetskog polja ili radiofrekvencije govorimo o instrumentu koji radi tehnikom kontinuiranog vala. Kad se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je uvjet za nuklearnu magnetsku rezonanciju. Energija se apsorbira kad se jezgra “zakrene” iz jednog stanja spina u drugo. Apsorpciju i potom emisiju energije vezanu uz zakretanje spina detektira frekvencijski prijemnik, što se na posljetku bilježi kao signal u NMR spektru. Razlika energija dvaju stanja spina određena je pojedinim vrstama jezgara i jakošću magnetskog polja koje djeluje na te jezgre. Frekvencija pri kojoj se postiže rezonancija proporcionalna je jakosti magnetskog polja kojem je izložena jezgra. Porast jakosti magnetskog polja spektrometra omogućuje bolje razlučivanje rezonancijskih signala u NMR spektru. Danas se može postići odlično razlučivanje na instrumentima sa superprovodljivim magnetima hlađenima tekućim helijem kombiniranim s radiofrekvencijskim oscilatorima. [25]

3.2.2 Kromatografija isključenja po veličini

Kromatografija isključenja po veličini (engl. *Size Exclusion Chromatography*, SEC), ili kromatografija na propusnom gelu (engl. *Gel Permeation Chromatography*, GPC) je metoda kojom se molekule u otopini i/ili uzorku odvajaju na temelju njihove veličine ili molekulske mase. Razdjelna kolona je osnovni dio instrumenta te se u njoj nalazi porozni gel umreženog polimera s određenom raspodjelom veličine pora. Otapalo koje se nalazi u porama gela je stacionarna faza, a isto otapalo koje cirkulira konstantnim protokom kroz kolonu je mobilna faza, odnosno eluens. Mjerenjem odgovarajućih fizikalnih svojstava otopina kao što su indeks loma (engl. *Refractive Index*, RI) ili apsorpcija elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (UV) području prate se koncentracije polimera na izlazu iz kolone. Odziv detektora (povezan s koncentracijom makromolekula) funkcija je volumena eluiranja (V_e). Ovisnost molekulske mase o volumenu eluiranja, $M = f(V_e)$ određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molekulskih masa. [28,29]

Sastav polimera

Svojstva kopolimera ovise o njihovoj strukturi, koja je prije svega određena udjelom pojedinih ponavljajućih jedinica, stupnjem njihovog homogenog rasporeda i duljine uzastopnih istovrsnih ponavljanih jedinica, sekvencija, zatim veličinom molekulskih masa, odnosno njihovom raspodjelom. Prosječni sastav sintetiziranih kopolimera eksperimentalno se može odrediti primjenom magnetske rezonancije jezgre ($^1\text{H-NMR}$). $^1\text{H-NMR}$ vrlo je pogodna tehnika za određivanje sastava topljivih kopolimera zbog svoje jednostavnosti i nedestruktivnosti. [17]

Struktura polimera

Većina makromolekularnih sustava, a posebice sintetski polimeri, ne sastoje se od molekula određene, jednake molekulske mase, kao što je to slučaj s niskomolekulskim organskim ili anorganskim spojevima, već se sastoje od smjese molekula statistički raspoređenog, različitog broja ponavljanih jedinica, veličina i masa. To svojstvo makromolekulskih sustava naziva se neuniformnost ili polidisperznost i posljedica je statističke prirode reakcije polimerizacije. Određivanje vrijednosti molekulskih masa i neuniformnosti polimera od velike je praktične važnosti jer većina fizikalnih, kemijskih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima. Najvažniji prosjeci relativnih molekulskih masa makromolekulskih sustava jesu brojčani prosjek molekulskih masa, prikazan izrazom (1), i maseni prosjek molekulskih masa prikazan izrazom (2). [17]

Određivanje vrijednosti molnih masa i neuniformnosti polimera od velike je praktične važnosti jer većina fizikalnih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima (pa tako i viskoznost!). Zato se takvi polimerni sustavi uobičajeno opisuju odgovarajućim prosjecima.

Brojčani prosjek molnih masa:

$$\bar{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + n_4M_4 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

Maseni prosjek molnih masa:

$$\bar{M}_w = \frac{n_1M_1}{\sum n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2M_2}{\sum n_i M_i} \cdot M_2 + \frac{n_3M_3}{\sum n_i M_i} \cdot M_3 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2)$$

gdje su: $M_1, M_2, M_3, M_4 \dots M_i$ - molne mase pojedinih skupina molekula u smjesi

$n_1, n_2, n_3, n_4 \dots n_i$ - broj molekula u pojedinoj skupini

Brojčani prosjek molekulskih masa, vrlo je osjetljiv na prisutnost molekula nižih molekulskih masa, dok se M_w znatno mijenja uz samo malu količinu molekula viših molekulskih masa. Vrijednosti M_n određuju se mjerenjem koligativnih svojstava razrijeđenih polimernih otopina, jer ta svojstva izravno ovise o broju prisutnih molekula. Najvažnije su: osmotski tlak pri difuziji kroz polupropusnu membranu, povišenje vrelišta i sniženje ledišta. Osim toga brojčani prosjek može se mjeriti metodom određivanja krajnjih skupina polimernih lanaca. Najpoznatije eksperimentalne metode kojima se određuju maseni prosjeci molekulskih masa jesu metode mjerenja intenziteta rasipanja svjetlosti, odnosno sekundarnog zračenja na polimernim molekulama u otopini te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula ultracentrifugiranjem u otopinama.

Disperznost

Disperznost (D) je mjera heterogenosti (širine raspodjele) molnih masa polimernog uzorka. Izračunava se kao omjer *masenog* prosjeka molnih masa, M_w , i *brojčanog* prosjeka molnih masa, M_n .

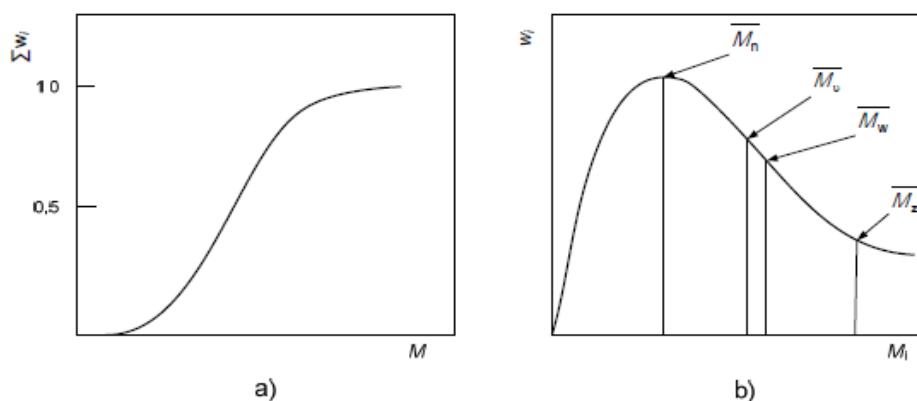
- $D = 1$, idealni slučaj; biopolimeri.
- $D \gg 1$, sintetski polimeri; šira raspodjela molnih masa – izraženija strukturna heterogenost polimerne tvari i lošija primjenska svojstva.

- $D \geq 1$ (od 1,01 do 1,3), sintetski polimeri dobiveni posebnim reakcijskim mehanizmima, tzv. „živućim“ ionskim i radikalskim polimerizacijama.

Sintetski polimeri su uobičajeno (poli)disperzni s obzirom na molnu masu što je posljedica reakcijskog mehanizma polimerizacije. [17]

Raspodjela molekulskih masa

Sintetski polimeri su najvećim dijelom neuniformni, tj. molekule sintetskih polimera mogu se razlikovati, ovisno o vrsti polimera, po molekulskoj masi, mikrostrukturi, stupnju grananja, kemijskom sastavu, slijedu komonomernih jedinica u kopolimeru i dr. Takva neuniformnost posljedica je slučajnog (statističkog) karaktera polimerizacijskih reakcija. Posebnost polimernih svojstava posljedica je upravo veličina makromolekula, pa se već i male promjene u obliku i širini raspodjele molekulskih masa izravno odražavaju na makroskopska svojstva polimera. Funkcije raspodjele molekulskih masa uzorka opisuju se najčešće kao molni udio x_1 ili maseni udio w_i , pojedinih molekula, određene veličine i molekulskih masa M_i odnosno stupnja polimerizacije (DP). Odvajanje pojedinih frakcija i određivanje njihovih molekulskih masa, jednom od prikladnih metoda, omogućuje grafički prikaz integralne ili diferencijalne krivulje raspodjele (slika 12). Osnovne značajke diferencijalne krivulje jesu položaj njezinog maksimuma i ukupna širina. Veća širina ujedno označuje i veću polidisperznost uzorka. [17]

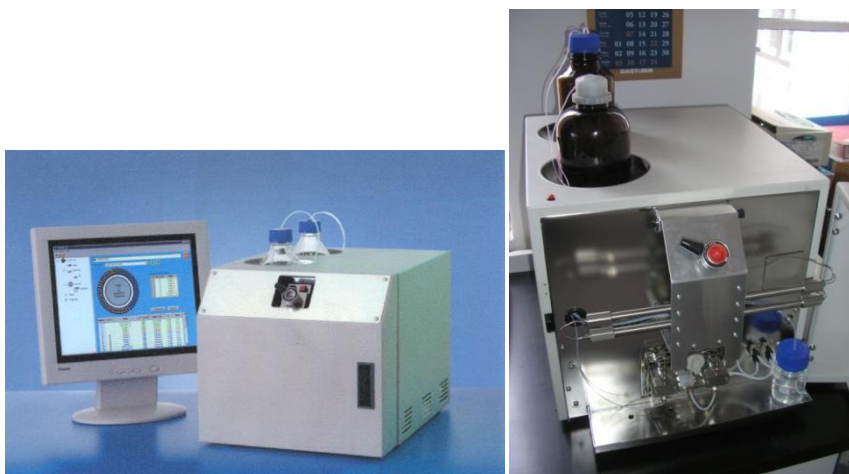


Slika 12. Raspodjela molekulskih masa: a) integralna krivulja, b) diferencijalna krivulja [17]

Princip rada

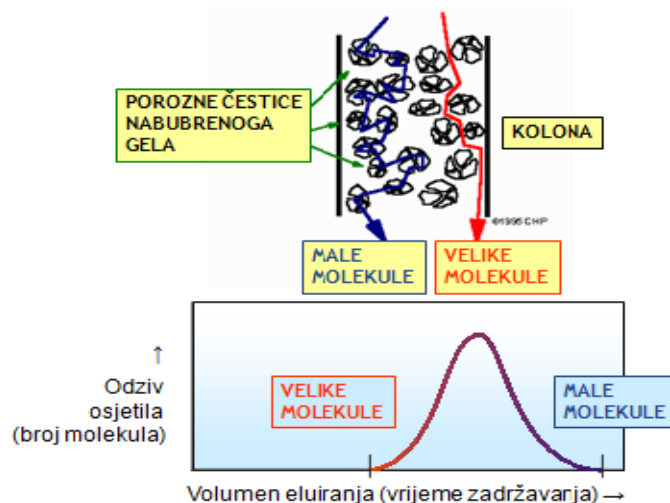
Molekulske mase navedenih polimera određene su na uređaju *PL-GPC 20 Polymer Laboratories*, opremljenom refraktometarskim osjetilom (slika 13). Dvije serijski povezane kolone ispunjene su poli(stiren/divinilbenzen) kopolimernim gelom veličine čestica 3 – 100 μm te čine razdjelnu jedinicu. Uzorci su pripremljeni otapanjem 30 mg ispitivanih polimera u 4,5 mL toluena te su ostavljeni jedan dan kako bi se polimeri potpuno otopili.

Mjerenje započinje s polistirenom (DIOKIPS) koji se koristi kao radni standard. Uzorak PS volumena 150-200 mL unese se u injekciju za ubrizgavanje uzorka u uređaj, te započinje mjerenje. Snimanje kromatograma prati se pomoću softvera na računalu. Mjerenje uzorka traje 25 minuta uz protok toluena od 1 mL/min. Postupak i vrijeme trajanja mjerenja jednaki su za svaki uzorak. Nakon provedenog mjerenja dobivaju se kromatogrami na temelju kojih se može odrediti raspodjela molekularnih masa ispitivanih polimera.



Slika 13. Instrument *PL-GPC 20 Polymer Laboratories*

Metoda je brza i zahtijeva malu količinu uzorka, a temelji se na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo eksperimentalno određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine polimerne molekule (skupine molekula) kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija. Molekule najvećih molekularnih masa, zbog velikih dimenzija prolaskom kroz kolonu teže ulaze u pore punila, kraće se zadržavaju i prve napuštaju sustav kolona, i u tom slijedu dolazi do odvajanja molekula po veličini. Dakle, parametar separacije je veličina polimernog klupka u otopini, odnosno hidrodinamički volumen solvatirane makromolekule.



Slika 14. Princip rada GPC-a [30]

3.2.3. Termogravimetrijska analiza

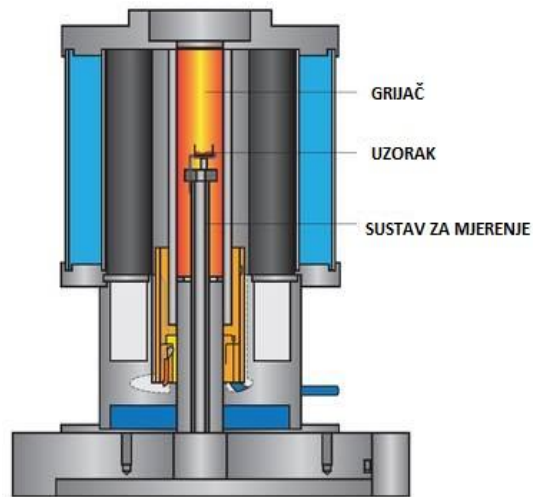
Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom točno definiranog vremena zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Ova analitička tehnika daje informacije vezane uz toplinsku postojanost i sastav uzorka, međuprodukata i produkata razgradnje. [31,32]

S obzirom na način rada termogravimetrijska analiza se dijeli na:

- Izotermalnu termogravimetriju - kod koje se prati promjena mase uzorka ovisno o vremenu, pri konstantnoj temperaturi;
- Neizotermalnu (dinamičku) termogravimetriju - kod koje se uzorak zagrijava određenom brzinom grijanja.

Princip rada

Moderni termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (tzv. pećnice) unutar kojeg je smješten nosač uzorka (tzv. mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu. Temperaturno područje rada uređaja je najčešće od sobne temperature do 1600 °C, što omogućuje praćenje toplinske razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala. [31,32]



Slika 15. Shematski prikaz osnovnog dijela TGA uređaja s vertikalnim nosačem odnosno vagom [33]

Toplinska razgradnja, odnosno stabilnost uzorka SHBC polimernog aditiva ispitana je termogravimetrijskom analizom na uređaju *TA Instruments Q500* (slika 15). Mjerenje je provedeno u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C pri brzini zagrijavanja 10 °C/min, a masa uzorka je od 8 do 10 mg. Zagrijavanje uzorka je provedeno u otvorenom platinskom lončiću u inertnoj atmosferi dušika, N₂.



Slika 15. Termogravimetrijski uređaj *TA Instruments Q500*

3.3. PRIPRAVA OTOPINE SHBC KOPOLIMERA ZA ANALIZU

Stiren hidrogenirani butadien kopolimer (SHBC) nabavljen je od proizvođača u obliku viskozne otopine polimera u ulju, nepoznate koncentracije. Polimer je iz otopine izdvojen postupkom pretaloživanja u neotapalu što je bilo nužno kako bi mu se utvrdio točan sastav. Provedena su dva postupka pretaloživanja. [22]

U prvom postupku je komercijalna otopina polimera u ulju izravno dodavana u niz neotapala: metanol, 2-propanol, 1-butanol i *n*-heksan. Mala količina komercijalne otopine dodana je u svako od navedenih neotapala te su promatrane promjene uz konstantno miješanje. Kod metanola i 2-propanola nisu uočene nikakve promjene. Kod 1-butanola uočen je prijelaz iz guste prozirne mase u bijele listiće, dok se u *n*-heksanu uzorak potpuno otopio. Nastali listići odvojeni su dekantiranjem od 1-butanola te su stavljeni na sušenje u vakuumski sušionik pri 91 °C. Običan sušionik nije bio pogodan jer je vrelište 1-butanola na 117 °C te bi na toj temperaturi moglo doći do degradacije polimera. Zbog toga je korišten vakuumski sušionik kako bi se sniženjem tlaka snizilo vrelište 1-butanola i tako bez opasnosti uklonilo zaostali 1-butanol iz uzorka. [34]



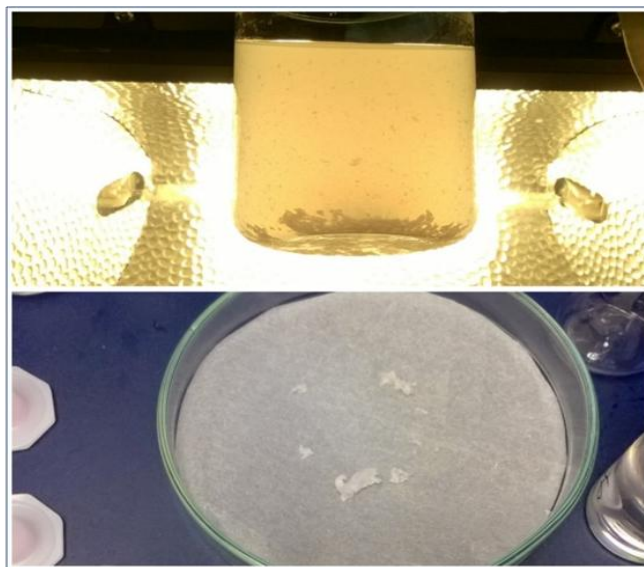
Slika 16. Običan (lijevo) i vakuumski (desno) sušionik

U drugom postupku uzorci viskozne otopine SHBC-a otopljeni su u toluenu (otapalu) pri temperaturi od 60 °C uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici. U staklenu čašu dodano 200 mL metanola te je pomoću kapaljke dokapavana priređena otopina 2 g komercijalne otopine u toluenu kao otapalu. Došlo je do zamučivanja te stvaranja sitnog, jedva vidljivog taloga, zbog čega je odlučeno da će se isti postupak ponoviti s 2-propanolom.

2-propanol se pokazao kao bolje neotapalo te je nastao talog čistog polimera koji je ostavljen da stoji preko noći te je zatim dekantiranjem odvojen od smjese otapala i neotapala. Talog je sušen u sušioniku pri oko 80 °C. Dobiveno je 0,175 g čistog SHBC-a. Na temelju TGA analize dobivenog istaloženog SHBC-a pretpostavljeno je kako postotak zaostalog ulja u polimeru iznosi manje od 7,2 mas .%.



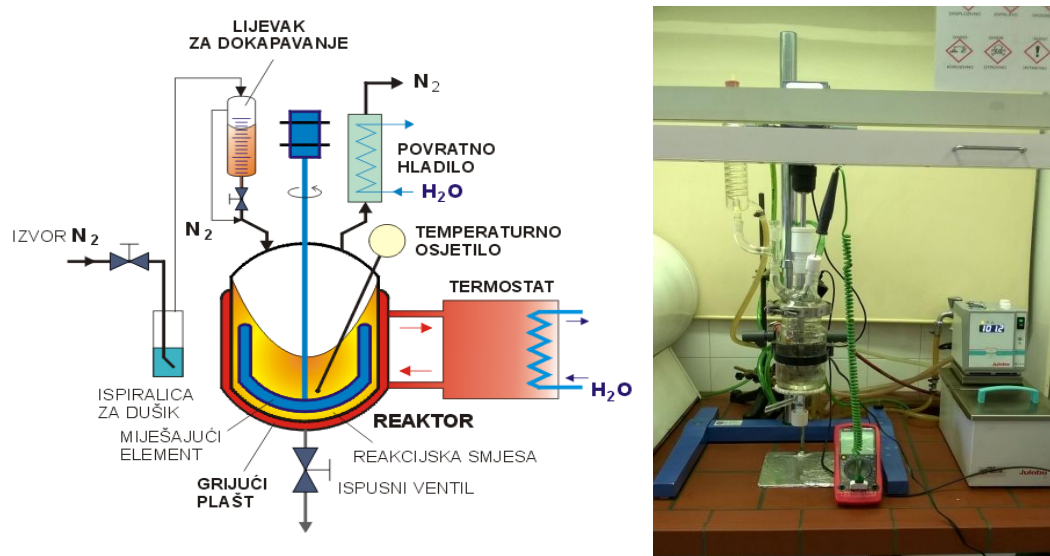
Slika 17. Korištena neotapala



Slika 18. Gore: talog SHBC-a u smjesi toluena (otapala) i 2-propanola (neotapala);
dolje: osušeni istaloženi SHBC

3.4. PRIPRAVA RAZRIJEĐENIH DVOKOMPONENTNIH OTOPINA (POLIMER / OTAPALO)

Otapanje polimera u sintetskom ulju PAO 4 provedeno je u kotlastom šaržnom reaktoru. Shema reaktora kao i korišteni laboratorijski reaktor prikazani su na slici 19. Pripravljena je dvokomponentna otopina polimera EPC u sintetskom ulju PAO 4 pri temperaturi od 100 °C i broju okretaja miješala 150 min⁻¹. Homogena polimerna otopina je postignuta nakon 4 sata.



Slika 19. Shematski [3] i fotografski prikaz laboratorijskog kotlastog reaktora

Priprava dvokomponentne otopine EPC/ulje provedena je u kotlastom šaržnom reaktoru. Aparatura se sastoji od reaktora s plaštom, temperaturnog osjetila, termostata, miješalice, hladila, te izvora dušika. Određena masa ulja i polimera unosi se u reaktor, te se miješanje provodi pomoću sidrastog miješala. Temperatura se prati pomoću temperaturnog osjetila, a stalna temperatura se održava pomoću termostata. Kroz plašt reaktora struji ulje, no kroz stijenke plašta se gubi određena količina topline što rezultira padom temperature. Kako bi se održala stalna temperatura smjese u reaktoru, temperatura termostata se namjesti na nešto višu temperaturu od one na kojoj se provodi otapanje smjese polimer/ulje. Otapanje polimera u ulju je vrlo spor proces. Prvi stupanj je bubrenje polimera u ulju, pri čemu dolazi do difuzije molekula otapala u molekule polimera pri čemu se stvara gelasta, nabubrena masa. Najviše vremena je potrebno da dođe do bubrenja, a nakon toga slijedi otapanje. U drugom stupnju, odnosno otapanju polimera dolazi do prijelaza otopljenih molekula polimera u

otopinu i razdvajanja polimernih lanaca. Otapalo mora biti što sličnije strukture molekulama koje se otapaju da bi proces otapanja bio uspješan. Pri otapanju EPC u ulju javlja se problem ljepljenja polimera za sidrasto miješalo i stijenke reaktora. Viskoznost je na početku otapanja manja što se može uočiti iz vrtloga, dok je na kraju otapanja viskoznost vrlo velika te vrtloga gotovo ni nema. Nakon otapanja polimera u ulju, otopina se ispušta kroz ispusni ventil u posudu pri čemu je dobivena 2% otopina EPC-a u ulju. Nakon završetka procesa reaktor se ispiri acetonom, te se postupak ispiranja provodi nekoliko puta. Kad je reaktor čist i aceton ishlapi, može se staviti nova šarža.

Pripremljene su polurazrijeđene dvokomponentne otopine polimera SHBC-a, EPC-a, d-PAMA i d-PSAMA u sintetskom ulju (PAO 4), različitih koncentracija (γ , g/cm³) kako je dano u tablici 1. Polurazrijeđene, 5 mas. % otopine polimera d-PAMA i d-PSAMA pripravljene su razrijeđenjem koncentriranih 50 mas.% otopina sintetskim baznim uljem PAO 4. Miješanje polimera i sintetskog ulja provedeno je na magnetskoj miješalici u trajanju od 48 sati. Maseni udio polimera SHBC-a i EPC-a je 2 %, a polimera d-PAMA i d-PSAMA 5 %. Potrebne mase polimera i otapala za postizanje željene koncentracije polimerne otopine dane su u tablici 1. Razrijeđene otopine u području koncentracija od 0,001 do 0,020 g/cm³ su pripravljene u tikvicama od 10 mL. Prije mjerenja otopina se miješa jedan dan na magnetskoj miješalici. Miješanje je nužno kako bi se postigla homogenost otopine te pouzdani i ponovljivi rezultati pri viskozimetrijskom mjerenju.

Tablica 1. Potrebne mase pojedinog polimera i sintetskog ulja za željenu koncentraciju pojedine polimerne otopine

	<i>m</i> (ukupna) /g	<i>m</i> (koncen. otopine) /g	<i>m</i> (PAO 4) /g	<i>w</i> (konc. ot.) /%	<i>w</i> (polurazr. ot) /%
SHBC	300	75,00	225,00	8,00	2,0
d-PAMA	150	15,00	135,00	50,00	5,0
d-PSAMA	150	15,00	135,00	50,00	5,0
EPC (s)	200	4,00	196,00		2,0

Tablica 2. Potrebne mase polimera za dvokomponentne razrijeđene otopine polimer / otapalo

$\gamma/\text{g cm}^{-3}$	m/g	$m(2\% \text{ mas. SHBC})/\text{g}$ $m(2\% \text{ mas. EPC})/\text{g}$	$m(5\% \text{ mas. d-PAMA})/\text{g}$, $m(5\% \text{ mas. d-PSAMA})/\text{g}$
0,001	0,01	0,50	0,20
0,002	0,02	1,00	0,40
0,003	0,03	1,50	0,60
0,004	0,04	2,00	0,80
0,005	0,05	2,50	1,00
0,006	0,06	3,00	1,20
0,010	0,10	5,00	2,00
0,015	0,15	7,50	3,00
0,020	0,20	10,00	4,00

3.5.PRIPREMA RAZRIJEĐENIH TROKOMPONENTNIH OTOPINA (POLIMER 1 / POLIMER 2 / OTAPALO)

Pripremljene su trokomponentne razrijeđene otopine SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA, SHBC/d-PSAMA u sintetskom baznom ulju PAO 4 miješanjem odgovarajućih masa prethodno pripremljenih dvokomponentnih otopina svakog od navedenih polimera u ulju. Pripremljene su otopine SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA, SHBC/d-PSAMA u omjeru 50:50 mas. %, različitih koncentracija kako je prikazano u tablicama 3 i 4. Pripremljene su razrijeđene otopine za kapilarnu viskozimetriju volumena 10 mL te su ostavljene jedan dan na magnetskoj miješalici.

Tablica 3. Potrebne mase dvokomponentnih otopina za pripravu razrijeđenih trokomponentnih otopina SHBC/EPC = 50/50 mas. %

γ/gcm^{-3}	m/g	$m(\text{SHBC})/\text{g}$	$m(\text{EPC})/\text{g}$	$m(2\% \text{ mas. SHBC})/\text{g}$	$m(2\% \text{ mas EPC})/\text{g}$
0,001	0,010	0,005	0,005	0,25	0,25
0,002	0,020	0,010	0,010	0,50	0,50
0,003	0,030	0,015	0,015	0,75	0,75
0,004	0,040	0,020	0,020	1,00	1,00
0,005	0,050	0,025	0,025	1,25	1,25
0,006	0,060	0,030	0,030	1,50	1,50
0,010	0,100	0,050	0,050	2,50	2,50
0,015	0,150	0,075	0,075	3,75	3,75
0,020	0,200	0,100	0,100	5,00	5,00

Tablica 4. Potrebne mase dvokomponentnih otopina za pripremu razrijeđenih trokomponentnih otopina SHBC/d-PAMA i d-PSAMA = 50/50 mas. %

$\gamma/\text{g cm}^{-3}$	m/g	$m(\text{SHBC})/\text{g}$	$m(\text{d-PAMA})/\text{g}$	$m(2\% \text{ mas SHBC})/\text{g}$	$m(5\% \text{ mas. d-PAMA ili d-PSAMA})/\text{g}$
0,001	0,010	0,005	0,005	0,25	0,10
0,002	0,020	0,010	0,010	0,50	0,20
0,003	0,030	0,015	0,015	0,75	0,30
0,004	0,040	0,020	0,020	1,00	0,40
0,005	0,050	0,025	0,025	1,25	0,50
0,006	0,060	0,030	0,030	1,50	0,60
0,010	0,100	0,050	0,050	2,50	1,00
0,015	0,150	0,075	0,075	3,75	1,50
0,020	0,200	0,100	0,100	5,00	2,00

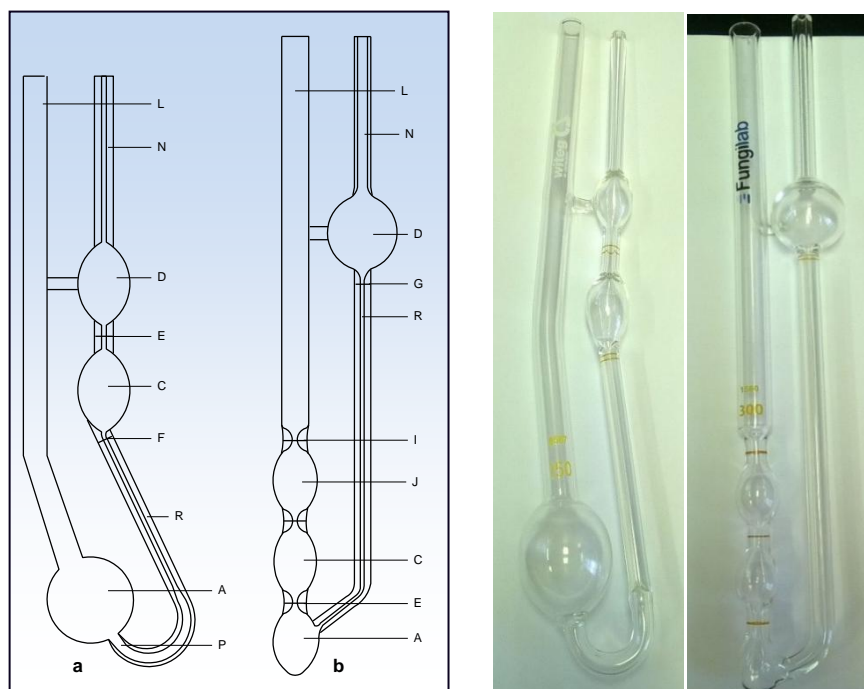
3.6. KAPILARNA VISKOZIMetriJA RAZRIJEĐENIH OTOPI NA

Viskoznost otopina, kao jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevine, ne ovisi samo o vrsti tvari od kojih je sačinjena otopina, nego i o njihovoj količini. Vrlo važan praktičan primjer su polimerne otopine, odnosno promjena viskoznosti otopina u prisustvu i malih količina makromolekulnih tvari kao što su polimeri. Velike razlike u viskoznosti jednakih koncentracija niskomolekulnih i makromolekulnih tvari izravno upućuju na njihovu prirodu.

Najčešće korištena metoda određivanja viskoznosti kapljevine, razrijeđenih i polukoncentriranih otopina polimera, ujedno najvažnija i najjednostavnija je kapilarna viskozimetrija. Provođi se mjerenjem vremena protjecanja zadane količine (volumena) uzorka kroz staklenu kapilaru točno propisanih dimenzija. Viskozimetar se uroni u termostatiranu kupelj jer se mjerenja moraju obaviti pri izotermnim uvjetima kako bi se upotpunosti otklonio utjecaj temperature. Teorijsku podlogu tim određivanjima postavili su Haffen i Poiseuille, zakonom o laminarnom strujanju kapljevine cjevovodima malog presjeka. Postoje razne izvedbe staklenih kapilarnih viskozimetara koji se primjenjuju ovisno o vrsti kapljevine i njenoj kinematičkoj viskoznosti, a veličina i tip viskozimetra odabiru se prema vremenu protjecanja kapljevine kroz kapilaru. [17,35]

Viskozimetri

Kapilarna viskozimetrija razrijeđenih otopina provedena je uporabom Cannon-Fenske viskozimetara (slika 20).



Slika 20. Shematski prikaz Cannon-Fenske viskozimetara [3], Cannon Fenske 150 (lijevo) i Cannon Fenske 300 (desno) korištenih pri određivanju viskoznosti

Cannon Fenske 150

$$K = 0,037857 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Literatura:

$$v(\text{PAO 4, } 100 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,90 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Cannon Fenske 300 (Opaque Viscometar)

$$K = 0,23766 \text{ mm}^2/\text{s (1. spremnik)}$$

$$K = 0,159890 \text{ mm}^2/\text{s (2. spremnik)}$$

Literatura:

$$v(\text{PAO 4, } 40 \text{ }^\circ\text{C}) = 16,80 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Potreban volumen razrijeđenih otopina za mjerenje viskoznosti je 10 mL. Nakon pripreve otopina potrebno je odabrati kapilarni viskozimetar određenog promjera kapilare. Svaki viskozimetar ima svoju konstantu viskoznosti, te na temelju te i literaturne vrijednosti kinematičke viskoznosti možemo odrediti potrebno vrijeme mjerenja viskoznosti. Mjerenje viskoznosti provodi se u termostatiranoj kupelji, u ovom eksperimentalnom radu pri 40 °C i 100 °C. Pri temperaturi od 40 °C korištena je vodena kupelj, dok je uljna kupelj korištena za mjerenje viskoznosti na 100 °C prikazana na slici 21.

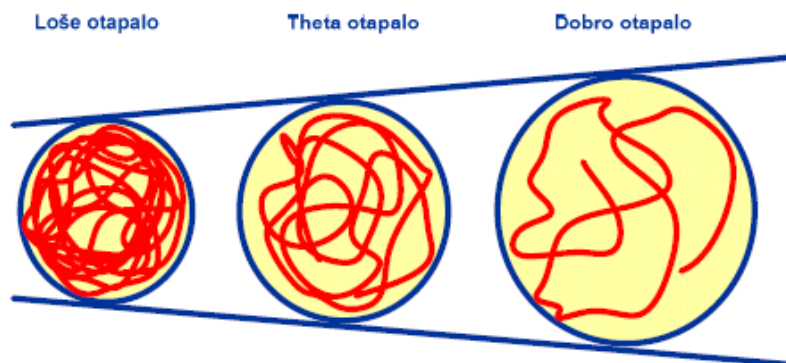


Slika 21. Prikaz uljne kupelji korištene za viskozimetrijska mjerenja

Pripravljena otopina određene koncentracije i određenog volumena (10 mL) ulije se u viskozimetar. Također se odredi vrijeme potrebno za protjecanje sintetskog baznog ulja (PAO 4) kako bi mogli odrediti relativnu i specifičnu viskoznost te ostala viskozimetrijska svojstva. Prije početka svakog mjerenja potrebno je temperirati ispitivanu otopinu. Tek nakon postizanja željene temperature započinje mjerenje, tj. mjeri se vrijeme protjecanja otopine. Za svaku otopinu određene koncentracije potrebno je provesti nekoliko mjerenja (3-5). Nakon obavljenog mjerenja jedne otopine određene koncentracije potrebno je očistiti viskozimetar. Čišćenje se provodi tako da se viskozimetar naizmjenično ispire acetonom i kloroformom uz sušenje pomoću vakuumske pumpe.

Polimerne molekule u otopini formiraju oblik klupka određenog volumena koji se naziva hidrodinamički volumen. Njegova veličina znatno ovisi o vrsti otapala odnosno molekulskim interakcijama između polimernih molekula i molekula otapala te o molekulskoj masi samog polimera (slika 22).

Budući da je hidrodinamički volumen koji zauzimaju polimerne molekule mnogo veći od onoga niskomolekulskih tvari pri jednakim koncentracijama, to je i viskoznost polimernih otopina znatno veća. [7]



Slika 22. Povećanje/smanjenje polimernog klupka ovisno o kvaliteti otapala [3]

Relativna viskoznost se izračunava pomoću jednadžbe prikazane sljedećim izrazom:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (3)$$

gdje je: t – srednje vrijeme protjecanja ispitivanog sustava

t_0 - srednje vrijeme protjecanja otapala, odnosno sintetskog ulja

Specifična viskoznost, η_{sp} , se izračunava prema izrazu:

$$\eta_{\text{sp}} = \eta / \eta_0 - 1 \quad (4)$$

Vrijednosti η / η_0 dobivaju se mjerenjem pri određenim, konačnim koncentracijama, a njihov se utjecaj otklanja određivanjem granične vrijednosti, prema jednadžbi:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{sp}} / c \quad (5)$$

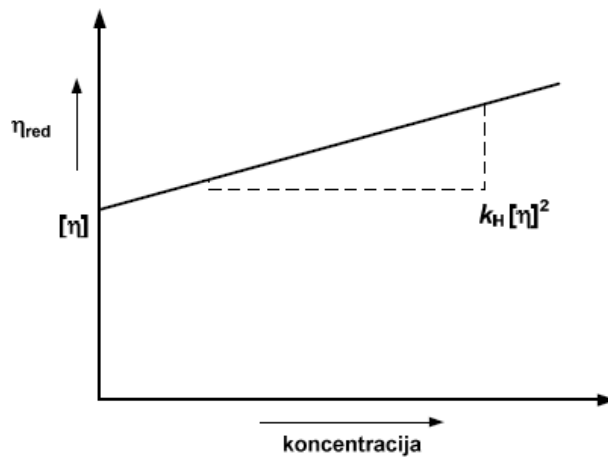
gdje je: $[\eta]$ granični viskozni broj, unutarnja ili intrinzična viskoznost (engl. *intrinsic viscosity*), odnosno vrijednost reducirane viskoznosti pri beskonačnom razrijeđenju otopine, također se naziva i Staudingerov indeks.

Koncentracijska ovisnost viskoznosti opisana je Hugginsovom jednadžbom (7). Vidljivo je da jednadžba predstavlja jednadžbu pravca, odnosno ovisnost reducirane viskoznosti o koncentraciji otopine. Koeficijent smjera pravca predstavlja umnožak Hugginsove konstante i kvadrata graničnog viskoznog broja, dok intrinzična viskoznost predstavlja odsječak na y-osi (slika 23). Hugginsova konstanta nam govori o termodinamičkoj

kvaliteti otapala, a vrijednost intrinzičke viskoznosti govori kolika su međudjelovanja s otapalom, te kolika su međudjelovanja polimernog hidrodinamičkog klupka i otapala.

$$\eta = \eta_o + \eta_o[\eta]c + \quad (6)$$

$$(\eta_{sp})/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (7)$$



Slika 23. Ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji [17]

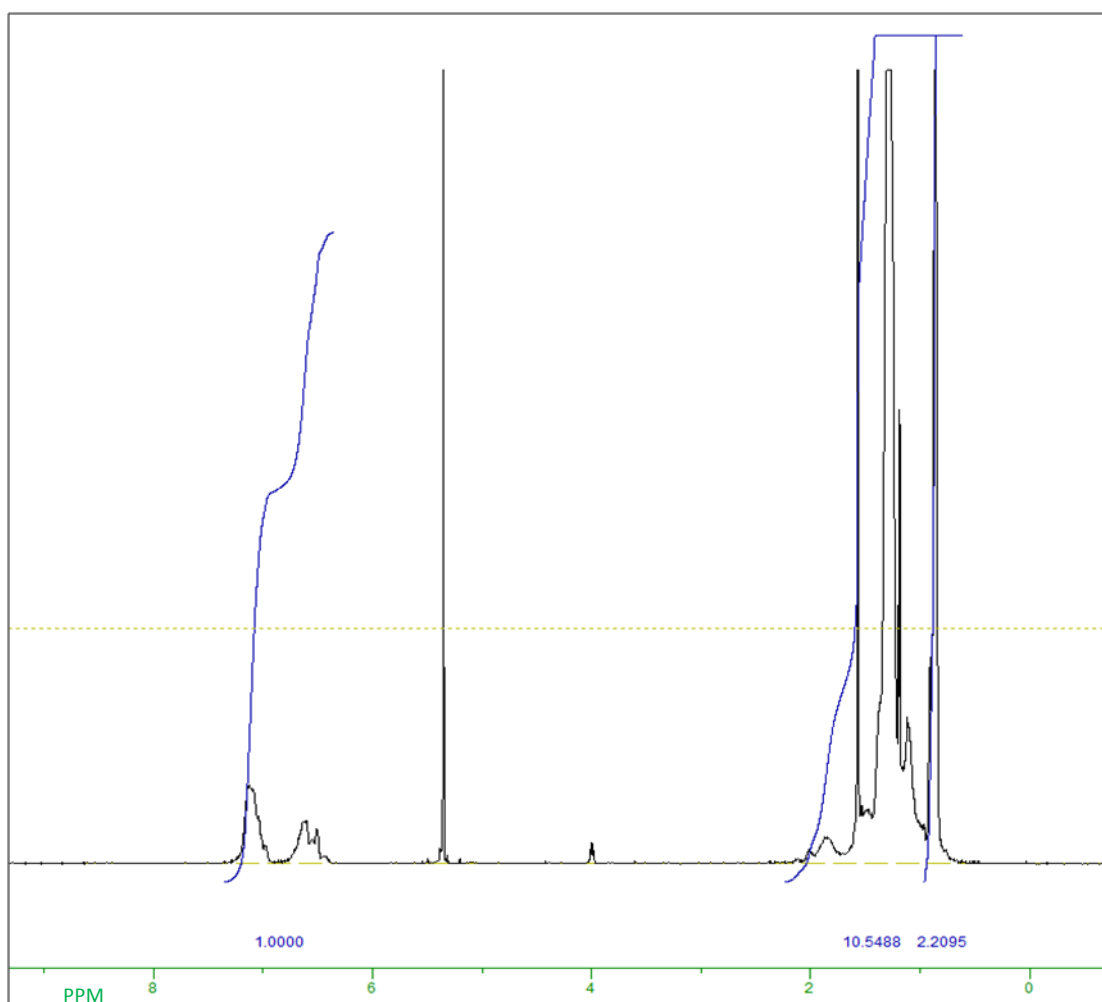
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH ADITIVA

4.1.1. Sastav polimera određen ^1H NMR-om

Točan sastav kopolimera potrebno je odrediti zbog mogućnosti izračuna međudjelovanja kopolimera u čvrstoj mješavini, a također i jer sastav utječe na primjenska svojstva kopolimernih aditiva. Sastav kopolimera u molnim udjelima određen je analizom dobivenih ^1H NMR spektara za pojedini kopolimer. Izračuni sastava i dobivene strukture prikazani su u nastavku.

4.1.1.1. Izračun sastava SHBC-a



Slika 24. ^1H NMR spektar za SHBC

Iz NMR spektra određene su relativne površine odziva protona karakterističnih skupina, koje su zatim podijeljene s brojem protona koje sadrže da bi se dobila površina po jednom

protonu. Iz navedenih površina zatim su određeni udjeli pojedinih strukturnih jedinica polimera.

Skupine karakteristične za SHBC su:

Stiren: Kemijski pomak: 6,2 - 7,4 ppm

Površina odziva $\text{Ar-H}_5 = 1,0000$

Relativna površina jednog protona: $1\text{H} = 1,0000/5 = 0,2$

CH_3 skupina: Kemijski pomak: 0,6 – 0,9 ppm

Površina odziva = 2,2095

Relativna površina jednog protona: $1\text{H} = 2,2095/3 = 0,7365$

Građevne jedinice SHBC-a su:

stiren: $\Sigma = 3 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,2 = 1,6$

***i*-butan:** $\Sigma = 8 \cdot 0,7365 = 5,892$

***n*-butan:** $\Sigma = 10,5488 - 3 \cdot 0,2 - 5,892 = 4,0568$

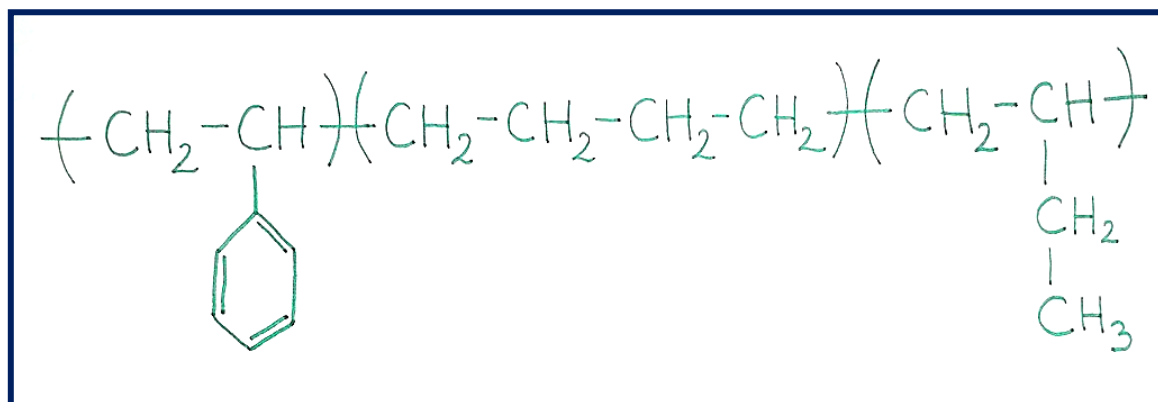
Sastav kopolimera:

$\Sigma = 1,6 + 5,892 + 4,0568 = 11,5488$

x (stiren) = $1,6/11,5488 = \mathbf{0,1385}$

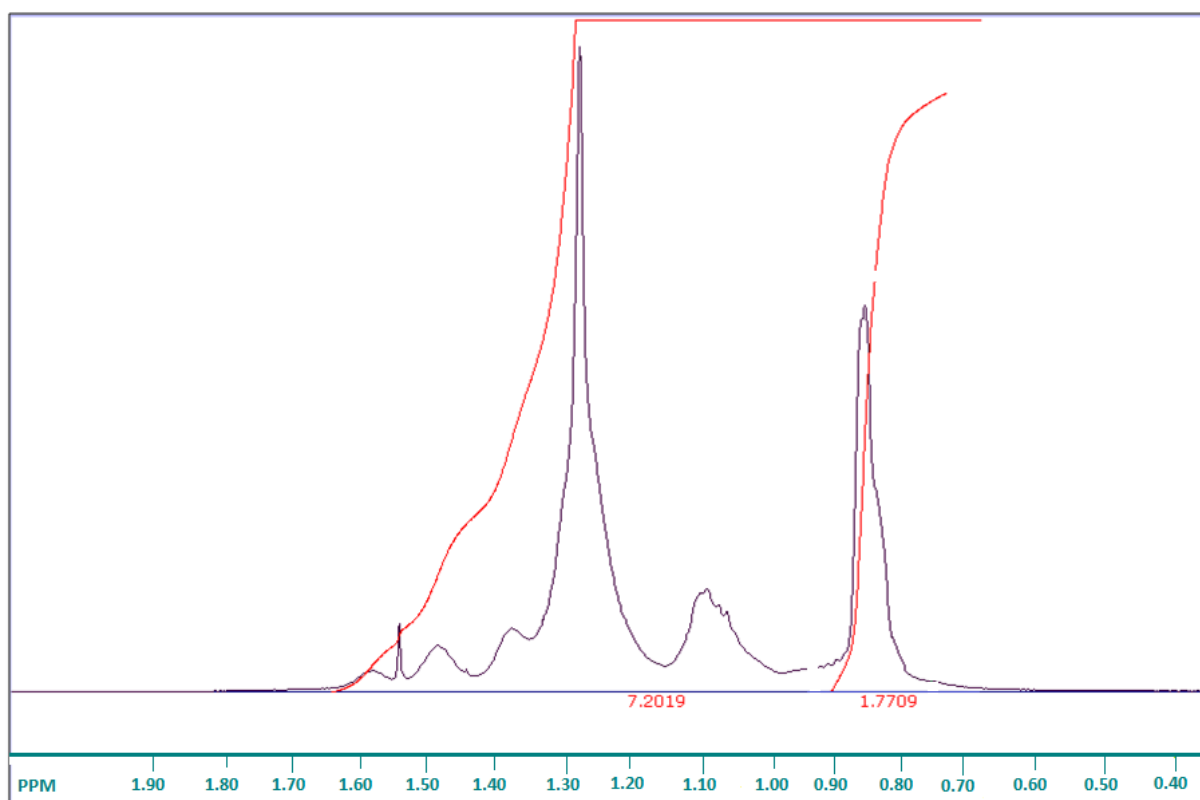
x (*n*-butan) = $4,0568/11,5488 = \mathbf{0,3513}$

x (*i*-butan) = $5,892/11,5488 = \mathbf{0,5102}$



Slika 25. Struktura SHBC-a

4.1.1.2. Izračun sastava EPC-a



Slika 26. ¹H NMR spektar za EPC

Na isti način kao i za SHBC, određen je i sastav EPC-a. Karakteristične skupine za EPC su:

CH₃ skupina: Kemijski pomak: 0,6 – 0,9 ppm

Površina odziva = 1,7709

Relativna površina jednog protona: 1H = 1,7709/3 = 0,5903

Ukupna površina odziva: 7,2019

Građevne jedinice EPC-a su:

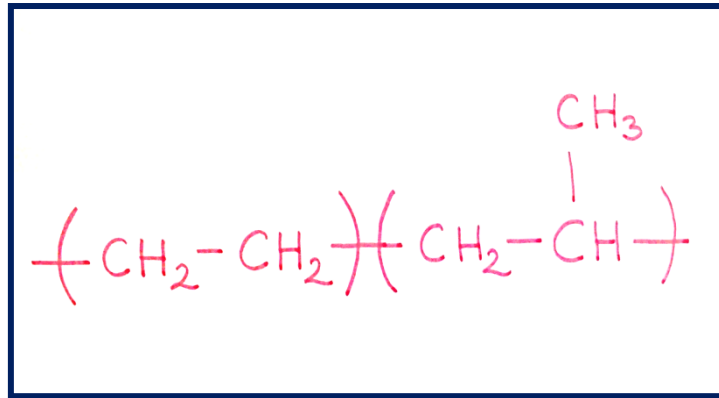
Propilen: $\Sigma = 6 \cdot 0,5903 = 3,5418$

Etilen: $\Sigma = 7,2019 - 3,5418 = 3,6601$

Sastav kopolimera:

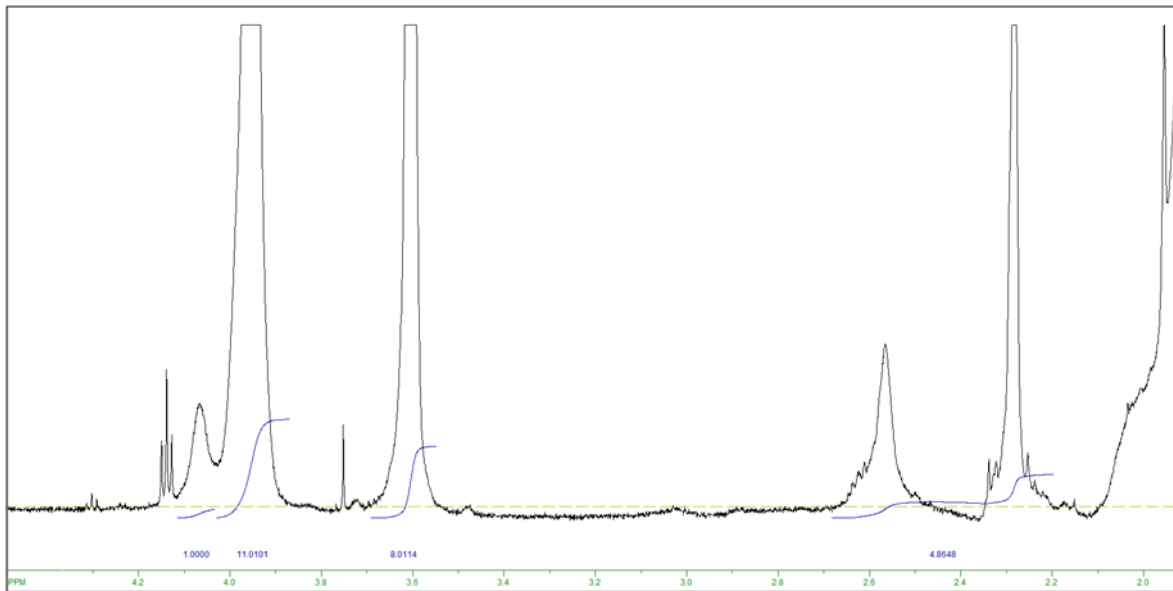
$x(\text{propilen}) = 3,5418 / 7,2019 = \mathbf{0,4918}$

$x(\text{etilen}) = 3,6601 / 7,2019 = \mathbf{0,5082}$



Slika 27. Struktura EPC-a

4.1.1.3. Izračun sastava d-PAMA



Slika 28. ^1H NMR spektar za d-PAMA

Polimer d-PAMA pripremljen je reakcijom kopolimerizacije četiri metakrilatna monomera, a početna reakcijska smjesa bila je sljedećeg sastava:

$$x(\text{dimetilaminoetil-metakrilat}) = \mathbf{0,05}$$

$$x(\text{metil-metakrilat}) = \mathbf{0,322}$$

$$x(\text{dodecil-metakrilat}) = \mathbf{0,359}$$

$$x(\text{oktadecil-metakrilat}) = \mathbf{0,269}$$

Sastav dobivenog kopolimera određen je iz odgovarajućeg NMR spektra.

Iz NMR spektra određene su relativne površine odziva karakterističnih skupina i podijeljene s brojem protona koji sadrže. Uz pomoć dobivenih relativnih površina jednog protona za svaku skupinu, izračunat je sastav polimera. Zbog velike sličnosti kemijske okoline protona koji se nalaze u dodecil- i oktadecil-metakrilatu, signali se nalaze na vrlo sličnom položaju u spektru, pa iz odzivne površine nije moguće odrediti koliki je udio svakog pojedinog od njih, već je njihov udio dan kao njihova suma.

Dimetilaminoetil-metakrilat:

Kemijski pomak: 4,02 – 4,12 ppm

Površina odziva = 1,000

Relativna površina jednog protona: $1H = 1,000/2 = 0,5$

Dodecil-metakrilat i oktadecil-metakrilat:

Kemijski pomak: 3,83 – 4,02 ppm

Površina odziva = 11,0101

Relativna površina jednog protona: $1H = 11,0101/2 = 5,505$

Metil-metakrilat:

Kemijski pomak: 3,5 – 3,7 ppm

Površina odziva = 8,0114

Relativna površina jednog protona: $1H = 8,0114/3 = 2,670$

Sastav kopolimera:

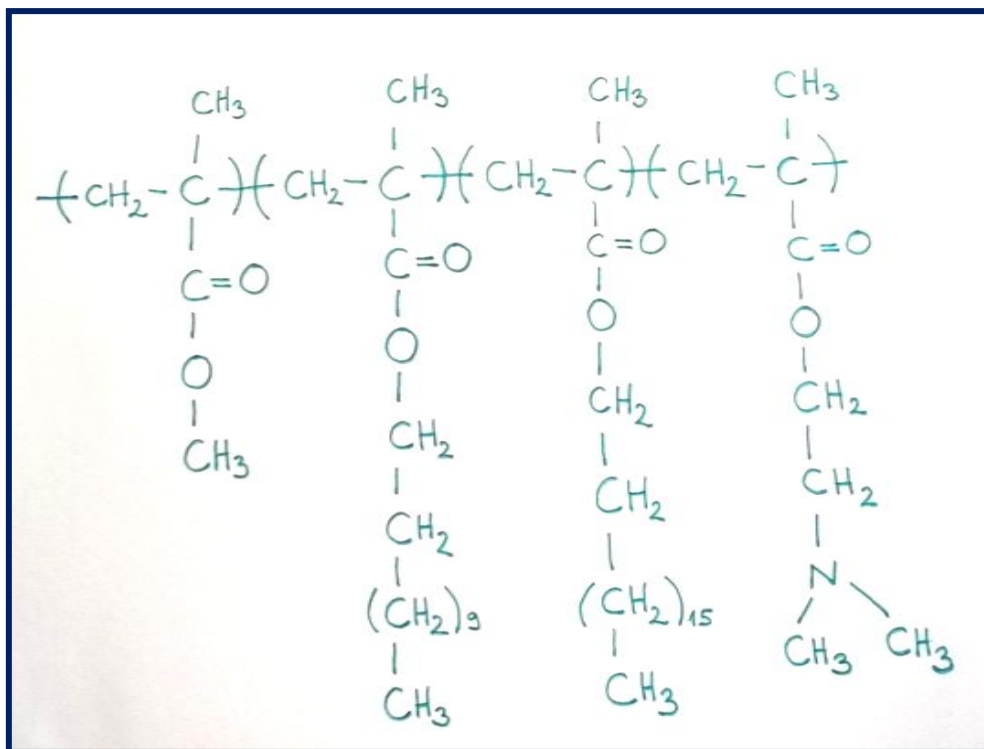
$$x(\text{dimetilaminoetil-metakrilat}) = 0,5/(0,5+5,505+2,670) = \mathbf{0,0576}$$

$$x(\text{dodecil- i oktadecil-metakrilat}) = 5,505/(0,5+5,505+2,670) = \mathbf{0,6346}$$

$$x(\text{metil-metakrilat}) = 2,670/(0,5+5,505+2,670) = \mathbf{0,3078}$$

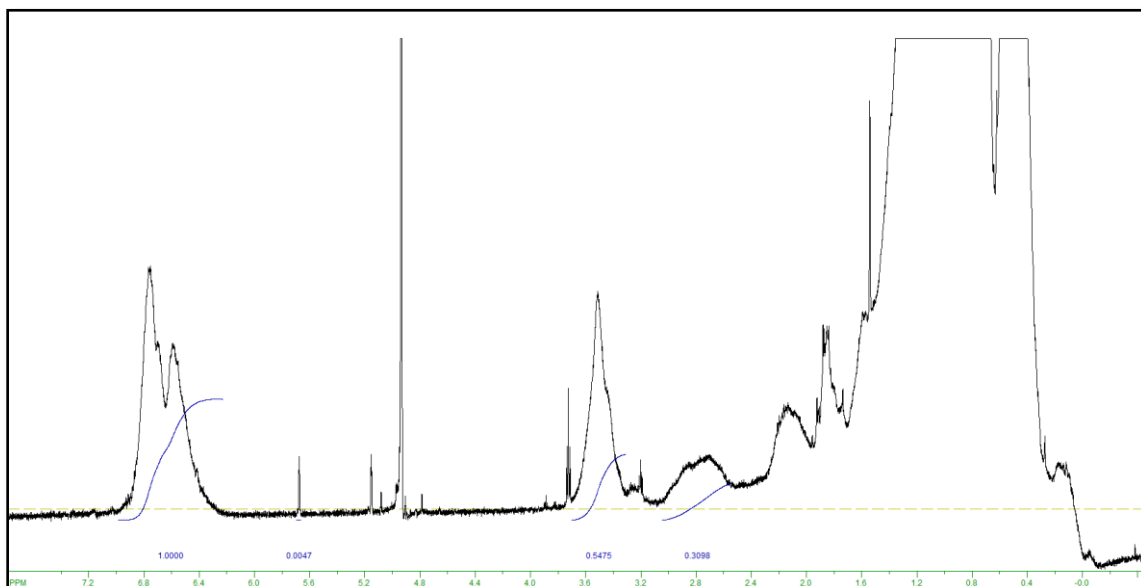
Može se uočiti kako je dobiveni sastav kopolimera vrlo sličan sastavu početne reakcijske smjese. Moguća odstupanja od 1 do 2 % vjerojatno su uzrokovana pogreškom metode i djelomično pogreškom prilikom određivanja površina zbog preklapanja signala. Udio zaostalog monomera je zanemariv, budući da na NMR spektru nisu uočljivi odzivi na vrijednostima kemijskih pomaka od 5,4 do 6,2 ppm, koji su karakteristični za vodikove atome u dvostrukim vezama u molekulama monomera. Zbog toga je pretpostavljeno da je konverzija

monomera bliska 100 % te je prilikom daljnjih proračuna molekularnih međudjelovanja u čvrstoj mješavini polimera uzet u obzir sastav reakcijske smjese.



Slika 29. Stuktura d-PAMA

4.1.1.4. Izračun sastava d-PSAMA



Slika 30. NMR spektar za d-PSAMA

Polimer d-PSAMA pripremljen je reakcijom kopolimerizacije, a početna reakcijska smjesa bila je sljedećeg sastava:

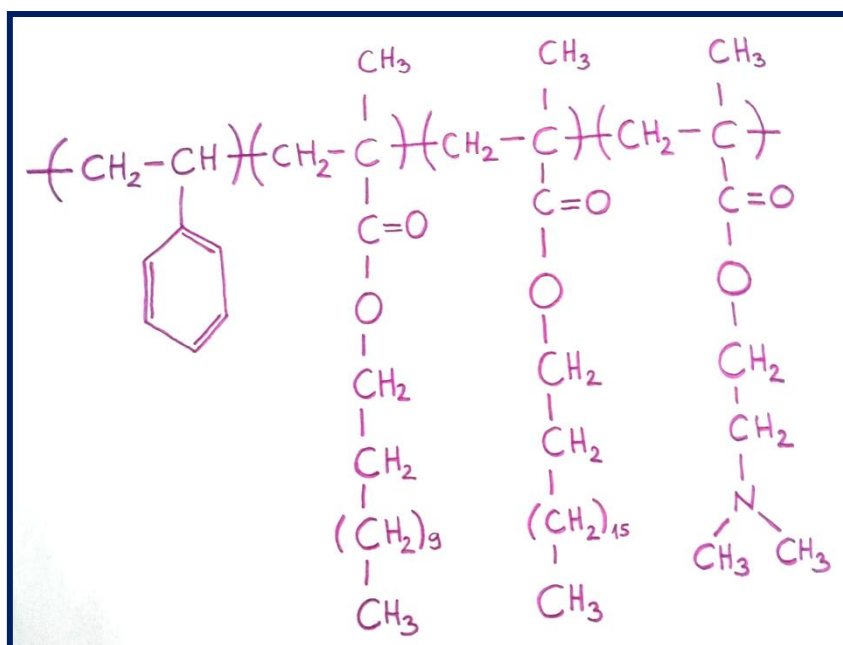
$$x(\text{dimetilaminoetil-metakrilat}) = \mathbf{0,05}$$

$$x(\text{stiren}) = \mathbf{0,322}$$

$$x(\text{dodecil-metakrilat}) = \mathbf{0,359}$$

$$x(\text{oktadecil-metakrilat}) = \mathbf{0,269}$$

S obzirom da je relativna površina odziva ostatnog monomera vrlo mala i iznosi 0,0047, pretpostavlja se da je konverzija bliska 100 %. Zbog toga je udaljnjem izračunu molekulskih međudjelovanja u čvrstoj mješavini polimera korišten ulazni sastav reakcijske smjese.



Slika 31. Struktura d-PSAMA

4.1.2. Raspodjela molekulskih masa

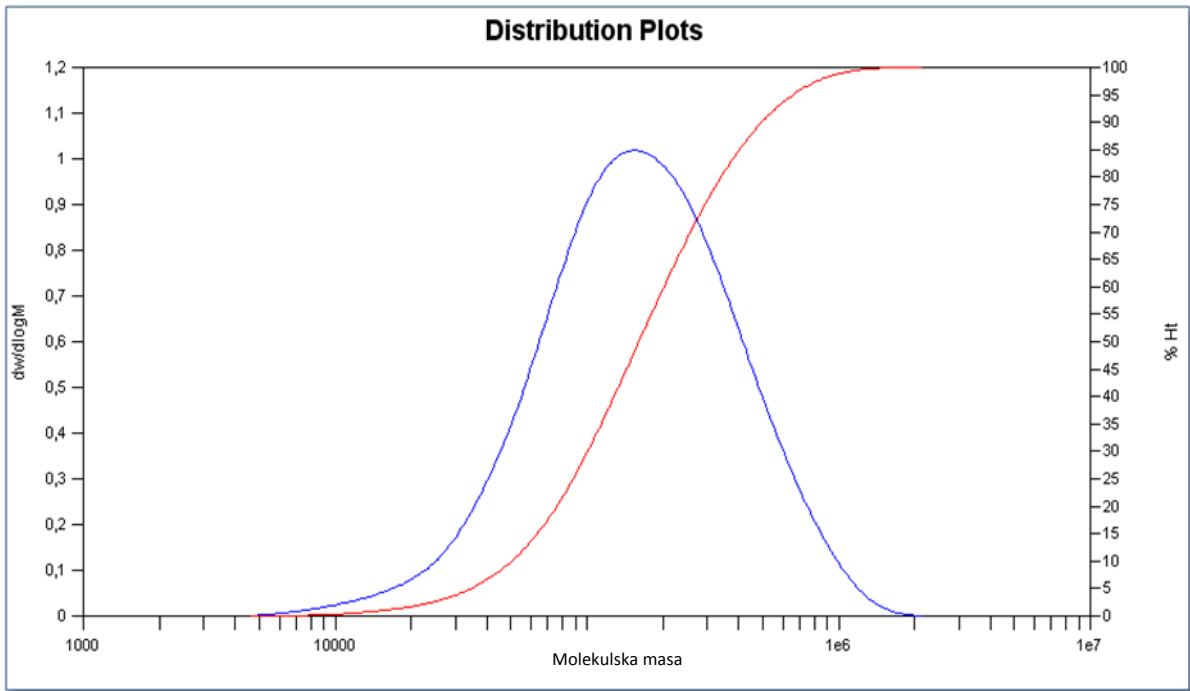
Raspodjela molekulskih masa polimernih aditiva određena je kromatografijom isključenja po veličini. Uzorci polimera te šprica za injektiranje određenog volumena uzorka prikazani su na slici 32.

Glavna svojstva kopolimernih aditiva su raspodjela i prosjeci molekulskih masa te ih je bilo bitno odrediti zbog mogućnosti provođenja daljnjih proračuna, a također i jer oni utječu na primjenska svojstva aditiva.

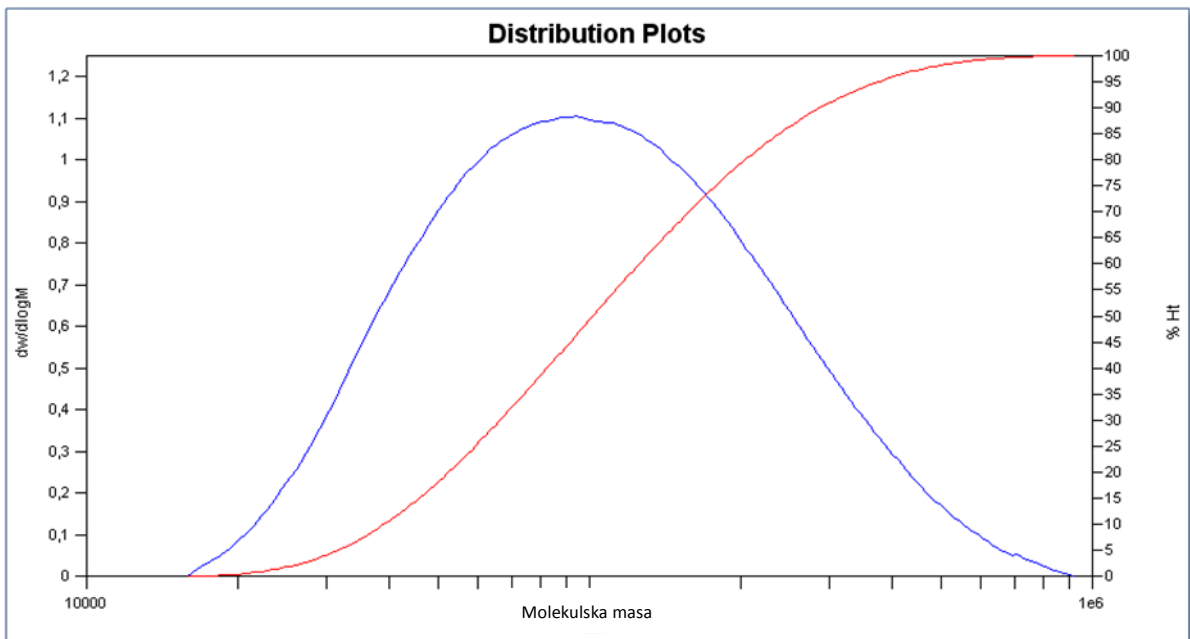


Slika 32. Uzorci za GPC i šprica za injektiranje uzorka

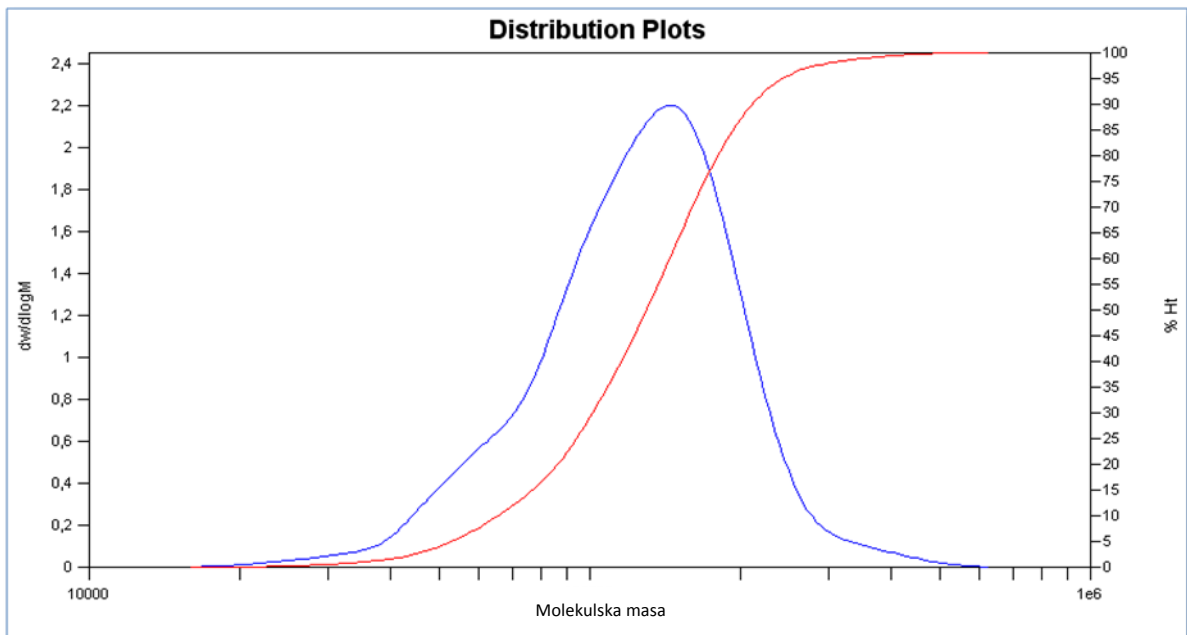
Analizom uzoraka dobiveni su kromatogrami prikazani na slikama 33. - 37. Dobivene su diferencijalne i integralne krivulje, a analizom diferencijalnih krivulja određene su vrijednosti brojčanog (M_n), masenog (M_w) i z-prosjeka (M_z) molekulskih masa ispitanih polimernih uzoraka te disperznosti (D) koje su mjera heterogenosti sustava. Dobivene brojčane vrijednosti dane su u tablici 5.



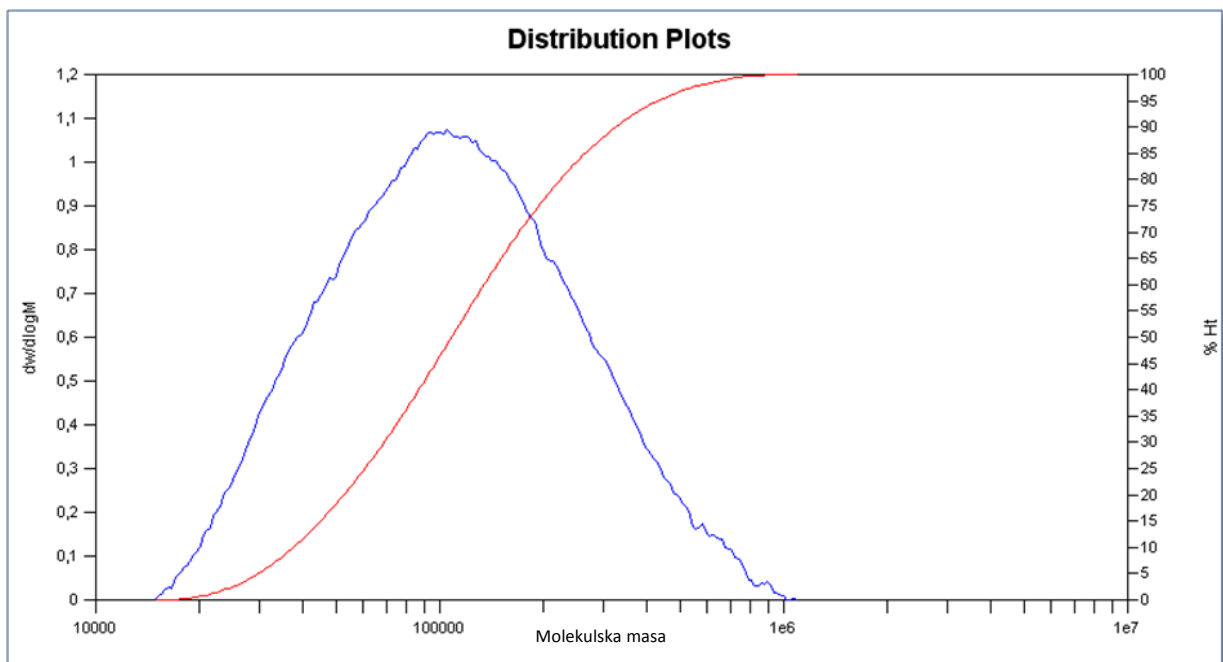
Slika 33. Diferencijalna i integralna krivulja radnog standarda (PSDIOKI)



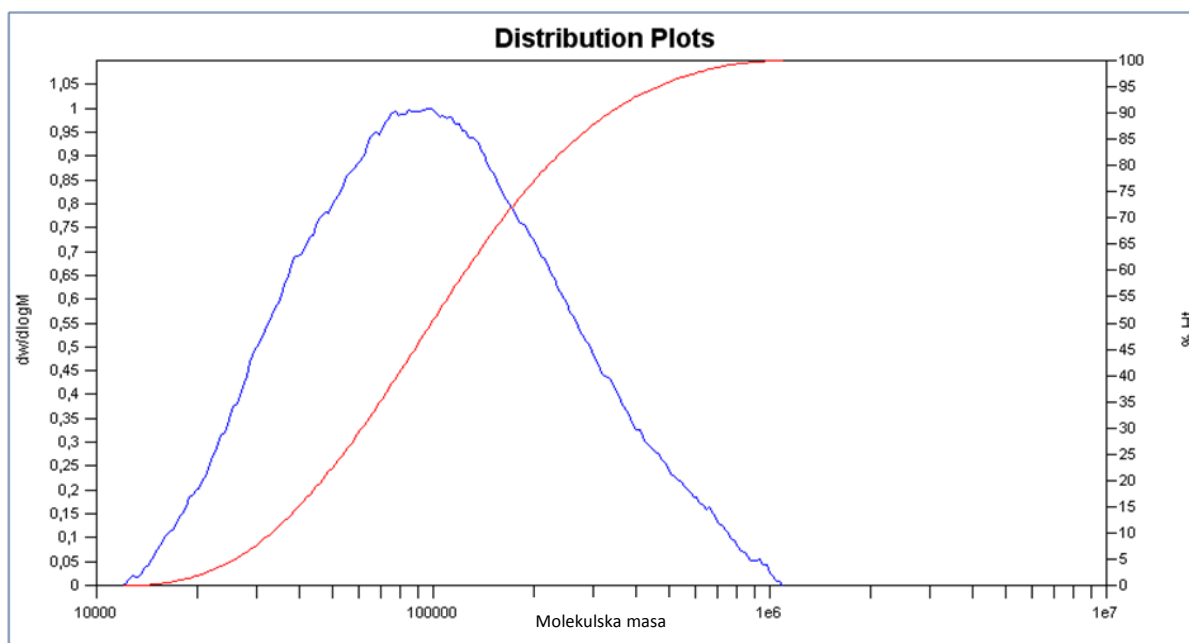
Slika 34. Diferencijalna i integralna krivulja uzorka EPC



Slika 35. Diferencijalna i integralna krivulja uzorka SHBC



Slika 36. Diferencijalna i integralna krivulja uzorka d-PAMA



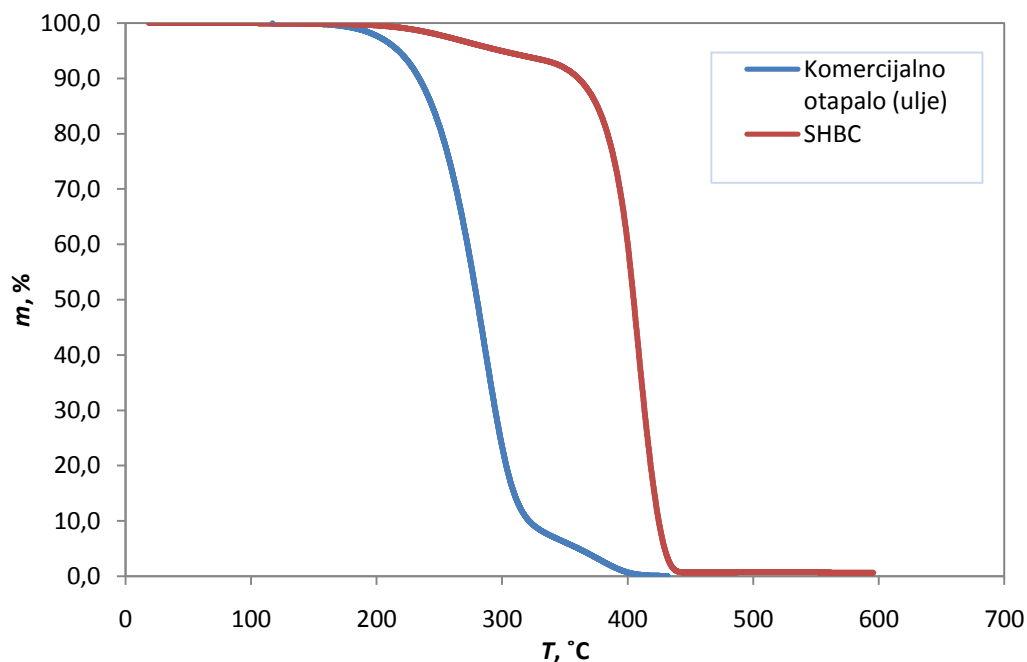
Slika 37. Diferencijalna i integralna krivulja uzorka d-PSAMA

Tablica 5. Rezultati GPC-a: M_n –brojčani, M_w – maseni, M_z – z-prosjek molekulskih masa, D - disperznost

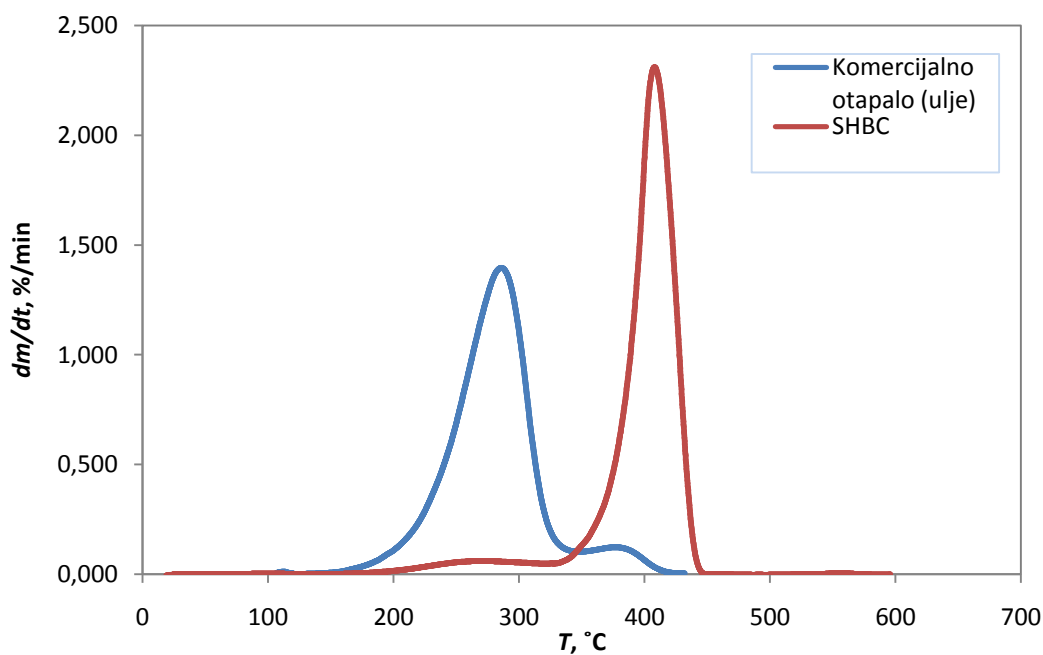
UZORAK	M_n , kg/mol	M_w , kg/mol	M_z , kg/mol	D
PSDIOKI	101,2	226,2	420,4	2,24
EPC	78,9	137,0	231,9	1,74
SHBC	108,8	135,7	164,2	1,25
d-PAMA	79,7	150,1	269,1	1,88
d-PSAMA	71,3	148,1	293,1	2,08

4.1.3. Toplinska postojanost polimernih aditiva

Toplinska postojanost uzorka SHBC dobivenog pretaloživanjem iz komercijalne koncentrirane viskozne otopine u otapalu (ulju) određena je termogravimetrijskom analizom (TGA). Termogravimetrijske krivulje ulja i izoliranog polimera prikazane su na slikama 38 i 39. TGA analizom utvrđeno je da zaostalog ulja u polimeru ima oko 7,2 mas. %, odnosno da udio polimera iznosi 92,8 mas. %. Vidljivo je da se ulje i polimer razgrađuju u jednom stupnju, no stabilnost ulja je znatno manja. Toplinska razgradnja ulja završava na oko 430 °C, a polimera na oko 590 °C. Također, iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja može se uočiti kako nema ostatka, što znači da je razgradnja i ulja i polimera potpuna.



Slika 38. Termogravimetrijske krivulje (ovisnost gubitka mase o temperaturi) ulja i polimera SHBC



Slika 39. Prikaz deriviranih termogravimetrijskih krivulja ulja i polimera SHBC (ovisnost brzine promjene mase o temperaturi za oba uzorka)

Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcija dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na

termogravimetrijskoj krivulji. Iz termogravimetrijske i derivirane termogravimetrijske krivulje moguće je odrediti temperaturu početka razgradnje ($T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$), temperaturu kraja razgradnje ($T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$), temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$), gubitak mase u nekom razgradnom stupnju ($\Delta m/g$) te ostatnu masu uzorka (m/g).[17]

4.2. IZRAČUN MOLEKULSKIH MEĐUDJELOVANJA U MJEŠAVINI POLIMERA PO MODELU STRUKTURNO GRUPNIH DOPRINOSA

Proveden je izračun molekulskih međudjelovanja po modelu strukturno grupnih doprinosa po Colemanu, Grafu i Painteru u binarnoj čvrstoj mješavini za sustave SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA i SHBC/d-PSAMA. Time se dobivaju međudjelovanja između polimera bez dodatka ulja (otapala) kao kompatibilizatora. Prilikom proračuna korišteni su sljedeći podaci:

- Sastav kopolimera (NMR)
- Molekulska masa kopolimera (SEC/GPC)
- Literaturni podaci - *Coleman, Graf & Painter* (tablica 6.)

Tablica 6. Strukturno grupni parametri korišteni za izračunavanje parametara međudjelovanja polimera prema *Coleman-Graf-Painterovom* postupku: V_i^* – molarni volumen, F_i^* – molarna konstanta privlačenja, M_i^* – molarna masa grupe i

Grupa	CH ₃	CH ₂	CH	C	C ₆ H ₅	OCO	=N-
$F_i^*, \text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5} \text{mol}^{-1}$	218,0	132,0	23,0	-97,0	735,0	298,0	-3,0
$V_i^*, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	31,8	16,5	1,9	-14,8	75,5	19,6	-5,0
$M_i^*, \text{g mol}^{-1}$	15,0	14,0	13,0	12,0	77,0	44,0	14,0

Proračun je proveden sljedećim redoslijedom. Prvo su izračunati parametar topljivosti, volumni parametar i maseni parametar za ponavljajuću jedinicu uz pomoć podataka iz literature prema navedenim jednadžbama.

Parametar topljivosti za ponavljajuću jedinicu:

$$\delta = \frac{\sum_i F_i}{\sum_i V_i^*} \quad (8)$$

Volumni parametar za ponavljajuću jedinicu:

$$V^* = \sum_i V_i^* \quad (9)$$

Maseni parametar za ponavljajuću jedinicu:

$$M^* = \sum_i M_i^* \quad (10)$$

Nadalje su izračunati volumni udio ponavljajuće jedinice, parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica te parametar međudjelovanja kopolimera.

Volumni udio ponavljajuće jedinice K u kopolimeru p:

$$\varphi_{Kp} = \frac{x_{Kp} V_K^*}{\sum_K x_{Kp} V_K^*} \quad (11)$$

Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica:

$$\Lambda_{JK} = (\delta_J - \delta_K)^2 \text{ [cal cm}^{-3}\text{]} \quad (12)$$

Parametar međudjelovanja kopolimera prikazan je sljedećim izrazom za primjer dvaju kopolimera sa po dvije strukturne jedinice (polimer 1 = AB, polimer 2 = CD):

$$\Lambda_{12} = \Lambda_{AC}\varphi_{A1}\varphi_{C2} + \Lambda_{AD}\varphi_{A1}\varphi_{D2} + \Lambda_{BC}\varphi_{B1}\varphi_{C2} + \Lambda_{BD}\varphi_{B1}\varphi_{D2} - \Lambda_{AB}\varphi_{A1}\varphi_{B1} - \Lambda_{CD}\varphi_{C2}\varphi_{D2} \quad (13)$$

Izračunati su i volumni i maseni parametar kopolimera, stupanj polimerizacije i molarni volumen kopolimera.

Volumni parametar ponavljajuće jedinice kopolimera:

$$v_0 = \sum_K x_{Kp} V_K^* \quad (14)$$

Maseni parametar ponavljajuće jedinice kopolimera:

$$M_0 = \sum_K x_{Kp} M_K^* \quad (15)$$

Stupanj polimerizacije:

$$r = \frac{M_w}{M_0} \left(\frac{M_v}{M_0} \right) \quad (16)$$

Molarni volumen kopolimera:

$$v = rv_0 \quad (17)$$

Na kraju je izračunata Gibbsova energija miješanja prema sljedećoj jednadžbi:

$$\Delta G^M = RT \left(\frac{\phi_1}{v_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 \right) + \Lambda_{12} \phi_1 \phi_2 \quad [\text{J cm}^{-3}] \quad (18)$$

4.2.1. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/EPC

Pri izračunu molekulskih međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/EPC promatrani kopolimeri su stiren hidrogenirani butadien kopolimer i etilen-propilen kopolimer. Ponavljajuće jedinice su etilen, propilen, stiren, *n*-butan i izobutan, a njihovi molarni udjeli određeni NMR-om dani su u tablici 7.

Tablica 7. Sastav kopolimera određen NMR analizom (molarni udjeli)

EPC		SHBC		
<i>etilen</i>	<i>propilen</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
0,5082	0,4918	0,1385	0,3513	0,5102

U tablici 8. dane su dobivene vrijednosti parametra topljivosti, volumnog parametra i masenog parametra za pojedinu ponavljajuću jedinicu.

Tablica 8. Parametar topljivosti, δ , volumni parametar, V_i^* , i maseni parametar, M_i^* , za ponavljajuću jedinicu

	$\delta, \text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$	$V_i^*, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_i^*, gmol^{-1}
<i>etilen</i>	8,00	33,00	28,00
<i>propilen</i>	7,43	50,20	42,00
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>izobutan</i>	7,57	66,70	56,00
<i>n-butan</i>	8,00	66,00	56,00

Najvažniji parametar je parametar topljivosti jer on ukazuje na međusobnu topljivost ponavljajućih jedinica. Budući da se slično otapa u sličnom, jedinice sa sličnim parametrom topljivosti bit će međusobno topljive. Iz tablice se može uočiti da to vrijedi za etilen i *n*-butan, te propilen i izobutan, dok stiren odstupa, što je i očekivano s obzirom da su etilen i *n*-butan te propilen i izbutan slične strukture, dok se stiren potpuno razlikuje zbog prisutnosti aromatske benzenske jezgre.

U tablicama 9. – 12. dani su izračunati volumni udio ponavljajuće jedinice, parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica te parametar međudjelovanja kopolimera.

Tablica 9. Volumni udio ponavljajućih jedinica u kopolimerima EPC i SHBC

ϕ_{kp}	<i>etilen</i>	<i>propilen</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
EPC	40,45	59,55			
SHBC			18,52	33,02	48,46

Tablica 10. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u cal/cm^3

cal/cm^3	<i>etilen</i>	<i>propilen</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>etilen</i>	0	0,32458	2,18498	0	0,18386
<i>propilen</i>		0	4,19385	0,32458	0,01986
<i>stiren</i>			0	2,18498	3,63647
<i>n-butan</i>				0	0,18386
<i>izobutan</i>					0

Tablica 11. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u J/cm^3

J/cm^3	<i>etilen</i>	<i>propilen</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>etilen</i>	0	1,35808	9,14218	0	0,76928
<i>propilen</i>		0	17,54749	1,35808	0,08311
<i>stiren</i>			0	9,14218	15,21537
<i>n-butan</i>				0	0,76928
<i>izobutan</i>					0

Tablica 12. Parametar međudjelovanja EPC-a i SHBC-a

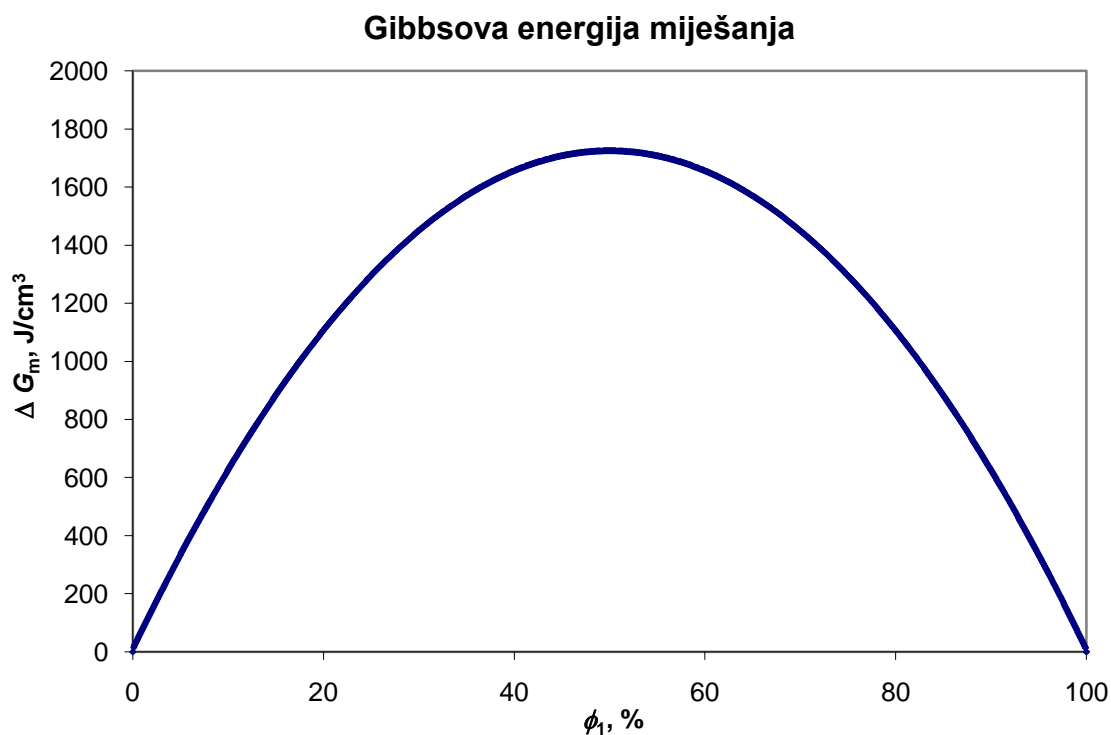
SUSTAV	EPC/SHBC
$\Delta_{12}/\text{Jcm}^{-3}$	0,687

Vrijednost parametra međudjelovanja nula označavala bi idealno stanje i potpunu mješljivost navedenih kopolimera. Do $0,5 \text{ J}/\text{cm}^3$ je područje podnošljivosti, dok dobivena vrijednost od $0,687 \text{ J}/\text{cm}^3$ označava da su EPC i SHBC međusobno nemješljivi.

U tablici 13. dana je molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera, dok je na slici 40 prikazana Gibbsova energija miješanja u ovisnosti o udjelu EPC-a u čvrstoj mješavini.

Tablica 13. Molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera

	$\nu_0, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_w, gmol^{-1}	M_0, gmol^{-1}	r	$\nu, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
EPC	41,46	137000	34,89	3927,17	162816,25
SHBC	70,22	135700	62,65	2166,07	152104,28



Slika 40. Gibbsova energija miješanja za široko područje sastava EPC/SHBC

Kao što se može uočiti iz grafičkog prikaza na slici 40, Gibbsova energija miješanja pozitivna je u cijelom području sastava, što znači da su kopolimeri EPC i SHBC međusobno nemješljivi u širokom području sastava. Najveća nemješljivost je za udio EPC-a od 50 %, što se uočava kao vrh krivulje, dok se mješljivost povećava prema krajevima krivulje, što je i očekivano s obzirom da u tim područjima prevladavaju jedan, odnosno drugi kopolimer.

4.2.2. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PAMA

Pri izračunu molekulskih međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PAMA promatrani kopolimeri su stiren hidrogenirani butadien kopolimer i disperzni poli(alkil-metakrilat). Ponavljajuće jedinice su metil-metakrilat, dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat, dimetilaminoetil-metakrilat, stiren, *n*-butan i izobutan, a njihovi udjeli određeni NMR-om dani su u tablici 14.

Tablica 14. Sastav kopolimera određen NMR analizom (molarni udjeli)

d-PAMA				SHBC		
<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
0,322	0,359	0,269	0,050	0,1385	0,3513	0,5102

U tablici 15. dane su dobivene vrijednosti parametra topljivosti, volumnog parametra i masenog parametra za pojedinu ponavljajuću jedinicu.

Tablica 15. Parametar topljivosti, δ , volumni parametar, V_i^* , i maseni parametar, M_i^* , za ponavljajuću jedinicu

	$\delta, \text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$	$V_i^*, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_i^*, gmol^{-1}
<i>metil-metakrilat</i>	9,06	84,90	100,00
<i>dodecil-metakrilat</i>	8,34	266,40	254,00
<i>oktadecil-metakrilat</i>	8,25	365,40	338,00
<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	8,62	144,70	157,00
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>izobutan</i>	7,57	66,70	56,00
<i>n-butan</i>	8,00	66,00	56,00

Može se uočiti kako dodecil-metakrilat i oktadecil-metakrilat imaju vrlo slične parametre topljivosti, što je i očekivano jer su vrlo slične strukture. Njihovim vrijednostima blizu su i dimetilaminoetil-metakrilat te *n*-butan. Izobutan odstupa, a najbliže je po vrijednosti parametra topljivosti *n*-butanu. Stiren ima parametar topljivosti blizak metil-metakrilatu.

U tablicama 16. – 19. dani su izračunati volumni udio ponavljajuće jedinice, parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica te parametar međudjelovanja kopolimera

Tablica 16. Volumni udio ponavljajućih jedinica u kopolimerima d-PAMA i SHBC

ϕ_{KP}	<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
d-PAMA	11,96	41,85	43,02	3,17			
SHBC					18,52	33,02	48,46

Tablica 17. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u cal/cm³

cal/cm³	<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>metil-metakrilat</i>	0	0,51930	0,65927	0,18747	0,17678	1,11876	2,20968
<i>dodecil- metakrilat</i>		0	0,00834	0,08274	1,30207	0,11363	0,58656
<i>oktadecil- metakrilat</i>			0	0,14363	1,51883	0,06040	0,45501
<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>				0	0,72834	0,39030	1,10992
<i>stiren</i>					0	2,18498	3,63647
<i>n-butan</i>						0	0,18386
<i>izobutan</i>							0

Tablica 18. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u J/cm³

J/cm³	<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>metil-metakrilat</i>	0	2,17282	2,75847	0,78438	0,73967	4,68101	9,24554
<i>dodecil- metakrilat</i>		0	0,03490	0,34621	5,44798	0,47543	2,45423
<i>oktadecil- metakrilat</i>			0	0,60095	6,35496	0,25271	1,90380
<i>dimetilaminoetil- metakrilat</i>				0	3,04744	1,63306	4,64401
<i>stiren</i>					0	9,14218	15,21537
<i>n-butan</i>						0	0,76928

Tablica 19. Parametar međudjelovanja d-PAMA i SHBC-a

SUSTAV	d-PAMA/SHBC
A_{12}/Jcm^{-3}	0,448

Dobivena vrijednost parametra međudjelovanja je unutar područja podnošljivosti, što znači da su d-PAMA i SHBC međusobno podnošljivi.

U tablici 20 dana je molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera.

Tablica 20. Molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice i stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera

	$v_0, cm^3 mol^{-1}$	$M_w, g mol^{-1}$	$M_o, g mol^{-1}$	r	$v, cm^3 mol^{-1}$
d-PAMA	228,50	150100	222,16	675,65	154386,97
SHBC	70,22	135700	62,65	2166,07	152104,28

Tablica 21. Sastav kopolimera (molarni udjeli)

PAMA			SHBC		
<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
0,3389	0,3779	0,2832	0,1385	0,3513	0,5102

Isti postupak proveden je za poli(alkil-metakrilat) bez dimetilaminoetil-metakrilata, te je na kraju izračunata Gibbsova energija miješanja za oba slučaja i prikazana na slici 41.

Tablica 22. Parametar topljivosti, δ , volumni parametar, V_i^* , i maseni parametar, M_i^* , za ponavljajuću jedinicu

	$\delta/\text{cal}^{0,5}\text{cm}^{-1,5}$	$V_i^*/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	M_i^*/gmol^{-1}
<i>metil-metakrilat</i>	9,06	84,90	100,00
<i>dodecil-metakrilat</i>	8,34	266,40	254,00
<i>oktadecil-metakrilat</i>	8,25	365,40	338,00
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>izobutan</i>	7,57	66,70	56,00
<i>n-butan</i>	8,00	66,00	56,00

Tablica 23. Volumni udio ponavljajućih jedinica u kopolimerima PAMA i SHBC

ϕ_{KP}	<i>metil-metakrilat</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
PAMA	12,35	43,22	44,43			
SHBC				18,52	33,02	48,46

Tablica 24. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u cal/cm^3

cal/cm^3	<i>metil-metakrilat</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>metil-metakrilat</i>	0	0,51930	0,65927	0,17678	1,11876	2,20968
<i>dodecil-metakrilat</i>		0	0,00834	1,30207	0,11363	0,58656
<i>oktadecil-metakrilat</i>			0	1,51883	0,06040	0,45501
<i>stiren</i>				0	2,18498	3,63647
<i>n-butan</i>					0	0,18386
<i>izobutan</i>						0

Tablica 25. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u J/cm^3

J/cm^3	<i>metil- metakrilat</i>	<i>dodecil- metakrilat</i>	<i>oktadecil- metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>metil- metakrilat</i>	0	2,17282	2,75847	0,73967	4,68101	9,24554
<i>dodecil- metakrilat</i>		0	0,03490	5,44798	0,47543	2,45423
<i>oktadecil- metakrilat</i>			0	6,35496	0,25271	1,90380
<i>stiren</i>				0	9,14218	15,21537
<i>n-butan</i>					0	0,76928
<i>izobutan</i>						0

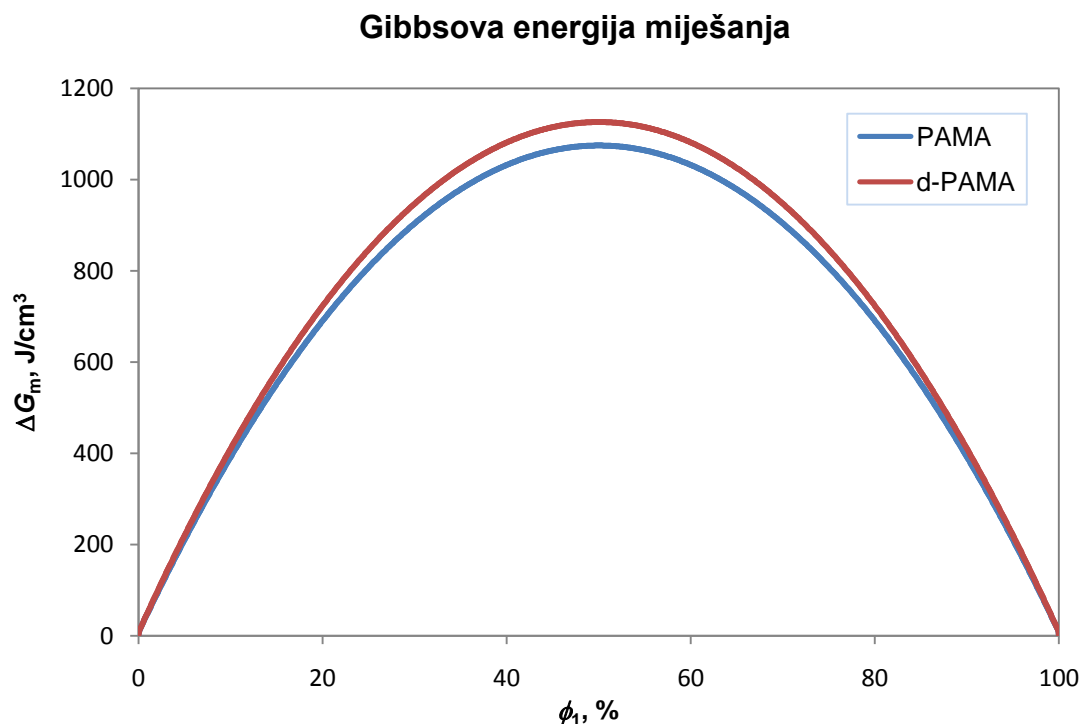
Tablica 26. Parametar međudjelovanja PAMA i SHBC-a

SUSTAV	PAMA/SHBC
A_{12}/Jcm^{-3}	0,427

Parametar međudjelovanja stiren hidrogeniranog butadien kopolimera i poli(alkil-metakrilata) bez funkcionalnog dijela, tj. dimetilaminoetil-metakrilata, nešto je manji od vrijednosti istog parametra za slučaj u kojem je dimetilaminoetil-metakrilat uzet u obzir. Iako je vrijednost parametra međudjelovanja i dalje unutar područja podnošljivosti, izostanak dimetilaminoetil-metakrilata poboljšava mješljivost navedenih kopolimera u čvrstoj mješavini.

Tablica 27. Molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera

	$\nu_0/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_w/gmol^{-1}	M_o/gmol^{-1}	r	$\nu/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
PAMA	232,93	150100	225,60	665,34	154975,79
SHBC	70,22	135700	62,65	2166,07	152104,28



Slika 41. Gibbsova energija miješanja u širokom području sastava d-PAMA (PAMA) i SHBC

Isti zaključak kao i kod parametra međudjelovanja prethodnog sustava kopolimera, vidljiv je i iz grafičkog prikaza Gibbsove energije miješanja za sustave d-PAMA ili PAMA i SHBC, slika 41. Za sustav bez dimetilaminoetil-metakrilata, Gibbsova energija miješanja poprima nešto niže vrijednosti, što ukazuje na bolju podnošljivost kopolimera.

4.2.3. Molekulska međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PSAMA

Pri izračunu molekulskih međudjelovanja u čvrstoj mješavini SHBC/d-PAMA promatrani kopolimeri su stiren hidrogenirani butadien kopolimer i disperzni poli(alkil-metakrilat). Ponavljajuće jedinice su dodecil-metakrilat, oktadecil-metakrilat, dimetilaminoetil-metakrilat, stiren, *n*-butan i izobutan, a njihovi udjeli određeni NMR-om dani su u tablici 28.

Tablica 28. Sastav kopolimera određen NMR analizom (molarni udjeli)

d-PSAMA				SHBC		
<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
0,322	0,359	0,269	0,05	0,1385	0,3513	0,5102

Tablica 29. Parametar topljivosti, δ , volumni parametar, V_i^* , i maseni parametar, M_i^* , za ponavljajuću jedinicu

	$\delta, \text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$	$V_i^*, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_i^*, gmol^{-1}
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>dodecil-metakrilat</i>	8,34	266,40	254,00
<i>oktadecil-metakrilat</i>	8,25	365,40	338,00
<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	8,62	144,70	157,00
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>izobutan</i>	7,57	66,70	56,00
<i>n-butan</i>	8,00	66,00	56,00

Sastav d-PSAMA vrlo je sličan sastavu d-PAMA, uz iznimku što je metil-metakrilat zamijenjen stirenom. Odnosi između parametra topljivosti ponavljajućih jedinica isti su kao i u slučaju d-PAMA i SHBC-a.

Tablica 30. Volumni udio ponavljajućih jedinica u kopolimerima d-PSAMA i SHBC

ϕ_{KP}	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
d-PSAMA	13,07	41,33	42,48	3,13			
SHBC					18,52	33,02	48,46

Tablica 31. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u cal/cm^3

cal/cm^3	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>stiren</i>	0	1,30207	1,51883	0,72834	0	2,18498	3,63647
<i>dodecil-metakrilat</i>		0	0,00834	0,08274	1,30207	0,11363	0,58656
<i>oktadecil-metakrilat</i>			0	0,14363	1,51883	0,06040	0,45501
<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>				0	0,72834	0,39030	1,10992
<i>stiren</i>					0	2,18498	3,63647
<i>n-butan</i>						0	0,18386
<i>izobutan</i>							0

Tablica 32. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u J/cm^3

J/cm^3	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>stiren</i>	0	5,44798	6,35496	3,04744	0	9,14218	15,21537
<i>dodecil-metakrilat</i>		0	0,03490	0,34621	5,44798	0,47543	2,45423
<i>oktadecil-metakrilat</i>			0	0,60095	6,35496	0,25271	1,90380
<i>dimetilaminoetil-metakrilat</i>				0	3,04744	1,63306	4,64401
<i>stiren</i>					0	9,14218	15,21537
<i>n-butan</i>						0	0,76928

Tablica 33. Parametar međudjelovanja d-PSAMA i SHBC-a

SUSTAV	d-PSAMA/SHBC
A_{12}/Jcm^{-3}	0,638

Parametar međudjelovanja ovih polimera veći je od $0,5 \text{ J}/\text{cm}^3$, što znači da su d-PSAMA i SHBC međusobno nemješljivi.

Tablica 34. Molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera

	$\nu_0, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_w, gmol^{-1}	M_0, gmol^{-1}	r	$\nu, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
d-PSAMA	231,40	148100	223,45	662,80	153372,57
SHBC	70,22	135700	62,65	2166,07	152104,28

Isti postupak ponovljen je, kao i u slučaju d-PAMA, bez dimetilaminoetil-metakrilata.

Tablica 35. Sastav kopolimera (molarni udjeli)

PSAMA			SHBC		
<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
0,3389	0,3779	0,2832	0,1385	0,3513	0,5102

Tablica 36. Parametar topljivosti, δ , volumni parametar, V_i^* , i maseni parametar, M_i^* , za ponavljajuću jedinicu

	$\delta, \text{cal}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$	$V_i^*, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	M_i^*, gmol^{-1}
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>dodecil-metakrilat</i>	8,34	266,40	254,00
<i>oktadecil-metakrilat</i>	8,25	365,40	338,00
<i>stiren</i>	9,48	93,90	104,00
<i>izobutan</i>	7,57	66,70	56,00
<i>n-butan</i>	8,00	66,00	56,00

Tablica 37. Volumni udio ponavljajućih jedinica u kopolimerima PSAMA i SHBC

ϕ_{KP}	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
PSAMA	13,49	42,66	43,85			
SHBC				18,52	33,02	48,46

Tablica 38. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u cal/cm^3

cal/cm^3	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>stiren</i>	0	1,30207	1,51883	0	2,18498	3,63647
<i>dodecil-metakrilat</i>		0	0,00834	1,30207	0,11363	0,58656
<i>oktadecil-metakrilat</i>			0	1,51883	0,06040	0,45501
<i>stiren</i>				0	2,18498	3,63647
<i>n-butan</i>					0	0,18386
<i>izobutan</i>						0

Tablica 39. Parametar međudjelovanja ponavljajućih jedinica u J/cm³

J/cm ³	<i>stiren</i>	<i>dodecil-metakrilat</i>	<i>oktadecil-metakrilat</i>	<i>stiren</i>	<i>n-butan</i>	<i>izobutan</i>
<i>stiren</i>	0	5,44798	6,35496	0	9,14218	15,21537
<i>dodecil-metakrilat</i>		0	0,03490	5,44798	0,47543	2,45423
<i>oktadecil-metakrilat</i>			0	6,35496	0,25271	1,90380
<i>stiren</i>				0	9,14218	15,21537
<i>n-butan</i>					0	0,76928
<i>izobutan</i>						0

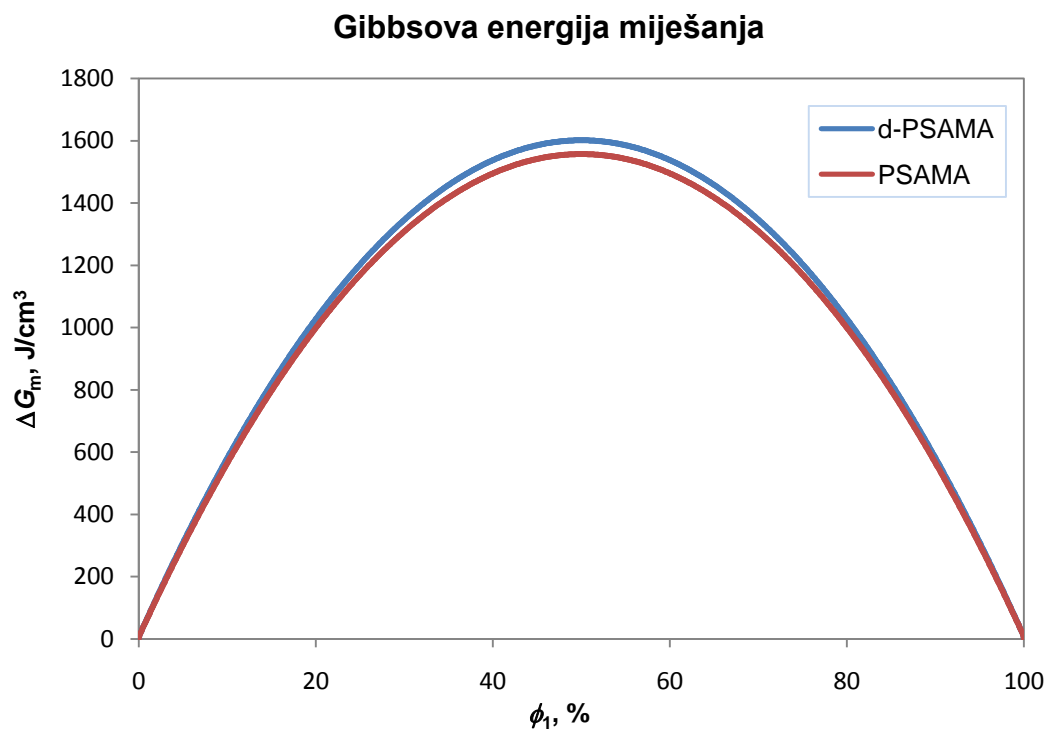
Tablica 40. Parametar međudjelovanja d-PSAMA i SHBC-a

SUSTAV	PSAMA/SHBC
A_{12}/Jcm^{-3}	0,620

Kao i u prethodnom slučaju, izostanak dimetilaminoetil-metakrilata poboljšava mješljivost polimera. Unatoč tome, PSAMA i SHBC i dalje su nemješljivi prema vrijednosti parametra međudjelovanja.

Tablica 41. Molarna masa polimera, molarni volumen i molarna masa ponavljajuće (kvazimonomerne) jedinice, stupanj polimerizacije i molarni volumen polimera

	$v_0, cm^3 mol^{-1}$	$M_w, g mol^{-1}$	$M_0, g mol^{-1}$	r	$v, cm^3 mol^{-1}$
PSAMA	235,98	148100	226,95	652,56	153987,85
SHBC	70,22	135700	62,65	2166,07	152104,28



Slika 42. Gibbsova energija miješanja u širokom području sastava d-PSAMA (PSAMA) i SHBC

Iz slike 42. može se uočiti kako je vrijednost Gibbsove energije u sustavu bez dimetilaminoetil-metakrilata nešto niža od vrijednosti Gibbsove energije za sustav u kojem je prisutan dimetilaminoetil-metakrilat, s time da je odstupanje puno manje nego u slučaju sličnog sustava d-PAMA/SHBC.

4.3. VISKOZNOST I VISKOZIMETRIJSKI PARAMETRI MOLEKULSKOG MEĐUDJELOVANJA (MJEŠLJIVOSTI)

Najvažnije svojstvo mazivih ulja je viskoznost. S ciljem detaljnog opisa i uvida u viskozimetrijsko ponašanje ispitivanih sustava istražena je viskoznost razrijeđenih polimerih otopina. Eksperimentalna mjerenja viskoznosti provedena su za četiri dvokomponentna i tri trokomponentna sustava pri dvije temperature, 40 °C i 100 °C. U sva tri trokomponentna sustava udio polimera 1 u odnosu na polimer 2 je držan stalnim i iznosi 50 mas. %. Viskozimetrijska mjerenja razrijeđenih otopina polimera u ulju provedena su kapilarnim viskozimetrom Cannon Fenske 300 (40 °C) i Cannon Fenske 150 (100 °C) uronjenim u termostatiranu kupelj (slika 21).

4.3.1. Eksperimentalni i izračunati rezultati za dvokomponentni sustav polimer / otapalo

U tablicama 42 i 43 dani su eksperimentalni podaci za istraživane sustave pri 40 °C i 100 °C za dvokomponentne otopine polimera SHBC, EPC, d-PAMA, d-PSAMA u sintetskom ulju PAO 4. Na temelju vremena protjecanja promatranih polimerih otopina prikazane su izračunate vrijednosti relativne, η_{rel} , specifične, η_{sp} , i reducirane viskoznosti, η_{red} . Relativne viskoznosti određene su dijeljenjem vremena protjecanja polimernih otopina kroz viskozimetar s vremenom protjecanja čistog otapala (jednadžba (3)). Eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti nalaze se u ciljanom području $1,05 < \eta_{rel} < 1,5$. Specifične viskoznosti određene su prema jednadžbi (4), odnosno oduzimanjem relativne viskoznosti za 1, dok reducirana viskoznost predstavlja omjer specifične viskoznosti i masene koncentracije polimerne otopine.

Tablica 42. Eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti (η_{rel}), specifične viskoznosti (η_{sp}) i reducirane viskoznosti (η_{sp}/γ) dvokomponentnih polimernih otopina **SHBC, EPC, d-PAMA i d-PSAMA u PAO 4** pri 40 °C

$\gamma/g\text{ cm}^{-3}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,010	0,015	0,020
SHBC / PAO 4									
η_{rel}	1,0510	1,1117	1,1785	1,2444	1,3293	1,4188	1,9005	2,8140	3,2163
η_{sp}	0,0515	0,1117	0,1785	0,2444	0,3293	0,4188	0,9005	1,8140	2,2163
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	51,4703	55,8700	59,5033	61,0878	65,8678	69,8062	90,0486	120,9315	110,812
EPC / PAO 4									
η_{rel}	1,0772	1,1637	1,2670	1,3702	1,4891	1,6053	2,1855	3,2443	3,4623
η_{sp}	0,0772	0,1637	0,2670	0,1302	0,4891	0,6053	1,1855	2,2443	2,4623
$\eta_{red},\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	77,1612	81,8704	88,9970	92,5602	97,8112	100,8770	118,5496	149,6205	123,117
d-PAMA / PAO 4									
η_{rel}	1,0099	1,0160	1,0315	1,0438	1,0559	1,0681	1,1197	1,1977	1,2949
η_{sp}	0,0099	0,0160	0,0315	0,0438	0,0559	0,0681	0,1197	0,1977	0,2949
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	9,9491	8,0035	10,5092	10,9551	11,1961	11,3568	11,9699	13,1830	14,742
d-PSAMA / PAO 4									
η_{rel}	1,0154	1,0288	1,0465	1,0650	1,0832	1,1020	1,1799	1,2875	1,4038
η_{sp}	0,0154	0,0288	0,0465	0,0650	0,0832	0,1020	0,1799	0,2875	0,4038
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	15,3880	14,3931	15,4912	16,2392	16,6438	17,0020	17,9925	19,1643	20,190

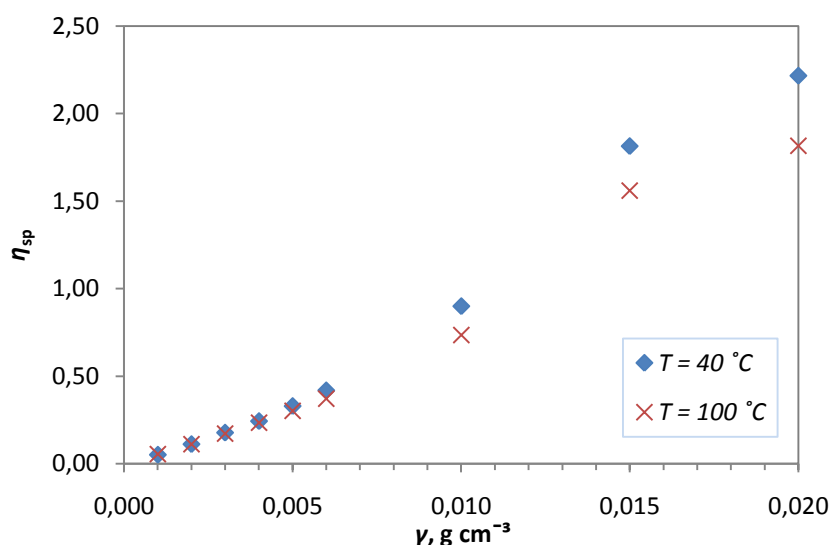
Tablica 43. Eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti (η_{rel}), specifične viskoznosti (η_{sp}) i reducirane viskoznosti (η_{sp}/γ) dvokomponentnih polimernih otopina **SHBC, EPC, d-PAMA** i **d-PSAMA** u **PAO 4** pri 100 °C

$\gamma/g\text{ cm}^{-3}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,010	0,015	0,020
SHBC / PAO 4									
η_{rel}	1,0555	1,1126	1,1733	1,2353	1,3030	1,3712	1,7363	2,5606	2,8167
η_{sp}	0,0555	0,1126	0,1733	0,2353	0,3030	0,3712	0,7363	1,5606	1,8167
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	55,4885	56,2866	57,7711	58,8180	60,6097	61,8702	73,6271	104,0372	90,8369
EPC / PAO 4									
η_{rel}	1,0730	1,1554	1,2531	1,3601	1,4800	1,6224	2,0396	2,7042	2,8968
η_{sp}	0,0730	0,1554	0,2531	0,3601	0,4800	0,6224	1,0396	1,7042	1,8968
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	73,0039	77,6972	84,3766	90,0352	95,9938	103,7320	103,9560	113,6120	94,8411
d-PAMA / PAO 4									
η_{rel}	1,0149	1,0357	1,0432	1,0728	1,0911	1,1095	1,1839	1,2778	1,3730
η_{sp}	0,0149	0,0357	0,0432	0,0728	0,0911	0,1095	0,1839	0,2278	0,3730
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	14,9444	17,8748	14,3839	18,1900	18,2257	18,2545	18,3944	18,5218	18,6479
d-PSAMA / PAO 4									
η_{rel}	1,0255	1,0363	1,0589	1,0789	1,0994	1,1201	1,2057	1,3182	1,4387
η_{sp}	0,0255	0,0363	0,0589	0,0789	0,0994	0,1201	0,2057	0,3182	0,4387
$\eta_{red},\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$	25,4840	18,1337	19,6233	19,7207	19,8767	20,0111	20,5694	21,2146	21,9347

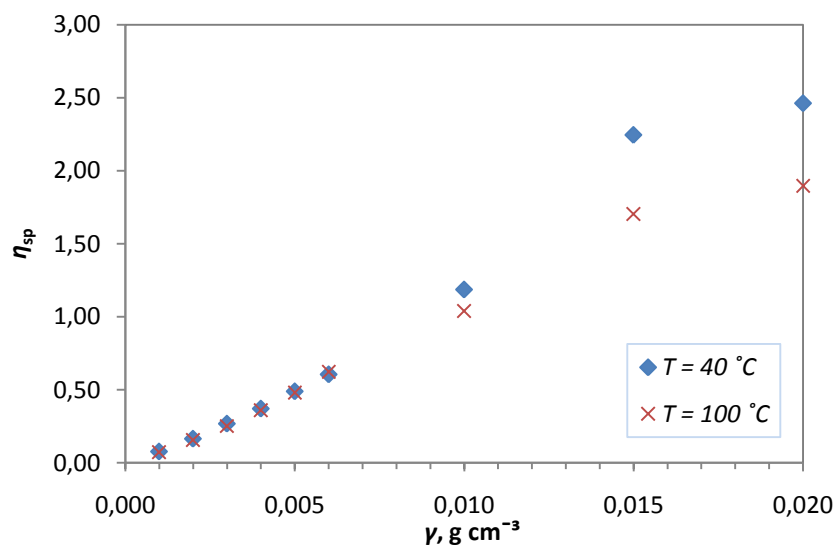
Grafički prikazi ovisnosti specifične viskoznosti o masenoj koncentraciji za dvokomponentne polimerne otopine pri 40 °C i 100 °C prikazani su na slikama 43. - 46. Iz vrijednosti relativne viskoznosti za dvokomponentne sustave (tablice 42 i 43), otopine polimernih aditiva SHBC-a i EPC-a u sintetskom ulju može se uočiti da relativna viskoznost raste porastom masene koncentracije. Također vrijednosti relativnih viskoznosti pri 40 °C i 100 °C za sustav EPC/PAO 4 se vrlo malo razlikuju, dok su kod dvokomponentnog sustava SHBC-a u ulju razlike pri navedene dvije temperature nešto veće. Na temelju grafičkog prikaza (slika 43), ovisnosti specifične viskoznosti o masenoj koncentraciji za SHBC/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C, uočljive su znatno manje razlike u odnosu na sustav EPC/PAO 4 pri istim temperaturama. Dvokomponentni polimerni sustav EPC/PAO 4 pokazuje veće vrijednosti specifične viskoznosti pri 40 °C nego pri 100 °C za razliku od SHBC polimera u ulju. Može se zaključiti da kod sustava EPC/PAO 4 dolazi do pada specifične viskoznosti sa porastom temperature u odnosu na istu koncentraciju na nižoj temperaturi. Polimerni aditiv disperzni-PAMA i disperzni-PSAMA u sintetskom ulju pri niskim koncentracijama ne ostvaruju

vrijednosti relativne viskoznosti veće od 1,05 te dane vrijednosti viskoznosti nisu uzete u razmatranje. Područje koncentracije u kojem je zadovoljeno područje relativne viskoznosti je od 0,003 do 0,020 g/cm³. Kod polimera metakrilatne osnove utvrđeno je da relativna i specifična kao i reducirana viskoznost rastu porastom koncentracije, no znatno manje u usporedbi s polimernim otopinama koje uključuju polimere EPC i SHBC. Na osnovi grafičkog prikaza (slika 45) može se uočiti da d-PAMA pri višoj temperaturi poprima veće vrijednosti viskoznosti pri istoj koncentraciji nego na nižoj temperaturi. Za otopine poli(stiren-ko-alkil-metakrilata) u ulju PAO 4 dobivene su nešto veće vrijednosti relativne i specifične viskoznosti pri 100 °C u odnosu na 40 °C. Vrijednosti relativne te specifične viskoznosti kod dvokomponentnih polimernih otopina d-PAMA i d-PSAMA pokazuju stalni rast pri višim koncentracijama (slika 45 i slika 46).

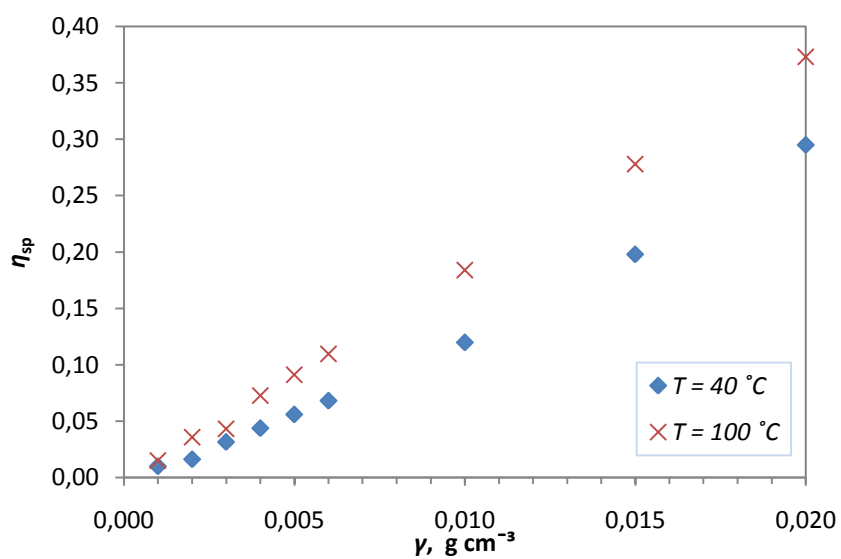
Viskoznosti otopina SHBC-a i EPC-a izrazito se povećavaju s povećanjem koncentracije i pokazuje značajno veće vrijednosti za čitavo područje ispitanih koncentracija, od otopina d-PAMA i d-PSAMA aditiva, ukazujući na to da je za njih ulje PAO 4 bolje otapalo nego za kopolimere metakrilatne osnove.



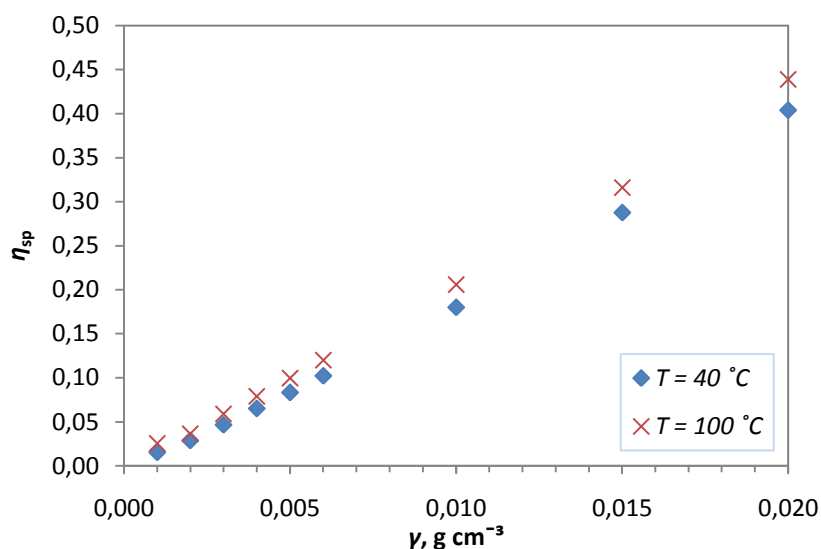
Slika 43. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine SHBC/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C



Slika 44. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine EPC/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C



Slika 45. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine d-PAMA/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C



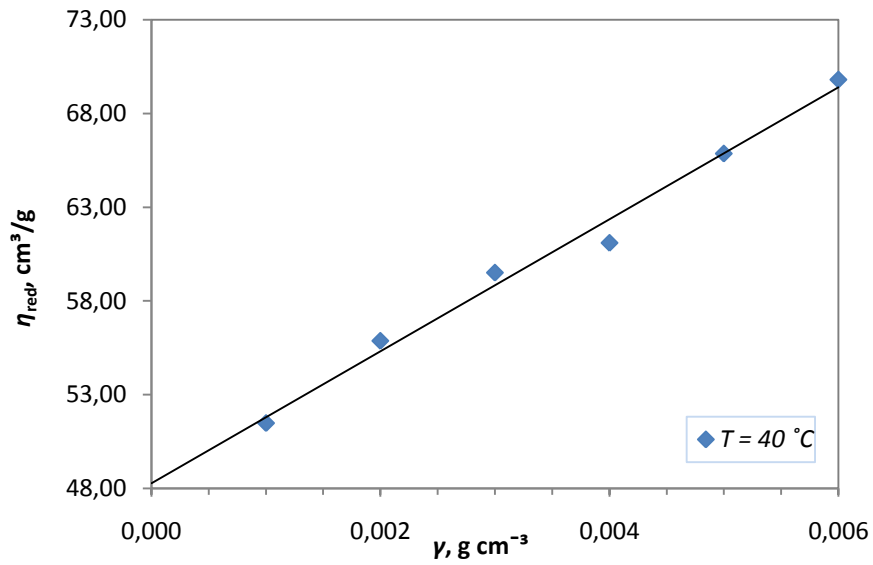
Slika 46. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine d-PSAMA/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C

Na slikama 47 – 52 prikazane su ovisnosti reducirane viskoznosti promatranih dvokomponentnih otopina na obje temperature. Vidljivo je da se vrijednosti reducirane viskoznosti u području niskih koncentracija polimernih otopina (0,001-0,006 g/cm³) povećavaju s porastom koncentracije. U navedenom području masenih koncentracija može se uočiti linerana ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji te se istraživani sustavi mogu opisati Hugginsovom jednadžbom, uz koeficijent linearne regresije veći od 0,98. Veća kinetička energija pri temperaturi od 100 °C čini sustav homogenijim te su tada zabilježena manja odstupanja viskoznosti od Hugginsova pravca. Hugginsova konstanta, k_H , iskustveno se povezuje s termodinamičkom kvalitetom otapala, te je ugrađena u koeficijent smjera Hugginsove jednadžbe. Granični viskozni broj, $[\eta]$ predstavlja odsječak Hugginsova pravca na y-osi. Odgovarajuće vrijednosti Hugginsovih konstanti i graničnih viskoznih brojeva dani su u tablicama 46 i 47 za sve istraživane sustave pri 40 °C i 100 °C. Za dvokomponentne sustave pri 40 °C dobivene su k_H - vrijednosti između 0,91-1,51, dok su pri 100 °C k_H - vrijednosti u raponu 0,08-1,40. Vrijednosti Hugginsovih konstanti za d-PAMA i SHBC su veće od 1 na 40 °C, što je svojstveno sustavima sklonima samoasocijaciji polimernih molekula, ali se ona znatno smanjuje pri 100 °C. Vrijednosti graničnih viskoznih brojeva također su dani u tablicama 46 i 47, koji su mjera međudjelovanja polimer/otapalo i razmjerni su veličini hidrodinamičkog klupka polimerne molekule u otopini. Nagib Hugginsovog pravca, b , naziva se interakcijski koeficijent i mjera je međudjelovanja polimer / polimer. Najveće vrijednosti interakcijskog koeficijenta dobivene su za dvokomponentne

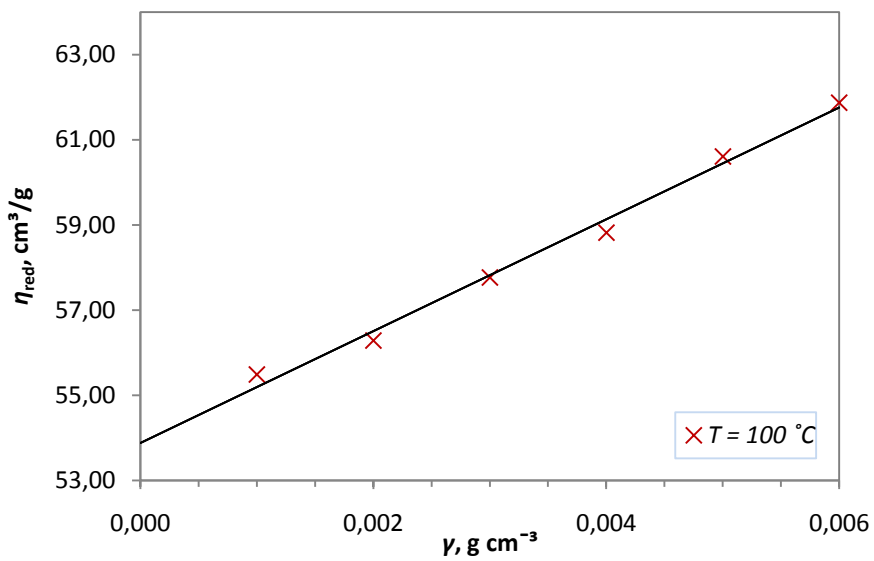
polimerne otopine etilen-propilena i hidrogeniranog stiren butadiena, zatim za otopine poli(stiren-*ko*-alkil-metakrilata) i najmanje za otopine poli(alkil-metakrilata) u ulju.

Na slici 47 za dvokomponentni sustav hidrogeniranog stiren butadien kopolimera u sintetskom ulju, može se uočiti znatno veći nagib pravca pri 40 °C nego pri 100 °C što ukazuje na veća međudjelovanja polimer/polimer. Također, na osnovi strukture polimera i ulja, može se zaključiti da su bolja međudjelovanja polimer / otapalo kod EPC-a u ulju nego SHBC-a u istom otapalu, budući da su olefin kopolimer i PAO 4 slične kemijske strukture, pa vrijedi pravilo „slično se otapa u sličnome“, odnosno sintetsko ulje PAO 4 je vrlo dobro otapalo za EPC. Vrijednosti interakcijskih parametara i intrinzičkih viskoznosti dani su u tablicama 46 i 47. Granični viskozni brojevi veći su pri 40 °C nego pri 100 °C za otopinu etilen-propilen polimera u ulju, dok je za otopinu stiren butadien kopolimera u otapalu obrnuto. Veće vrijednosti intrinzičke viskoznosti znače veće hidrodinamičko klupko polimera u ulju, što je slučaj kod EPC-a u PAO 4 pri 40 °C, i SHBC-a u PAO 4 pri 100 °C. Dakle, porastom temperature hidrodinamički volumen (klupko) etilen-propilen kopolimera se smanjuje, dok se stiren hidrogeniranog butadien kopolimera povećava što ima za posljedicu smanjenje, odnosno povećanje viskoznosti.

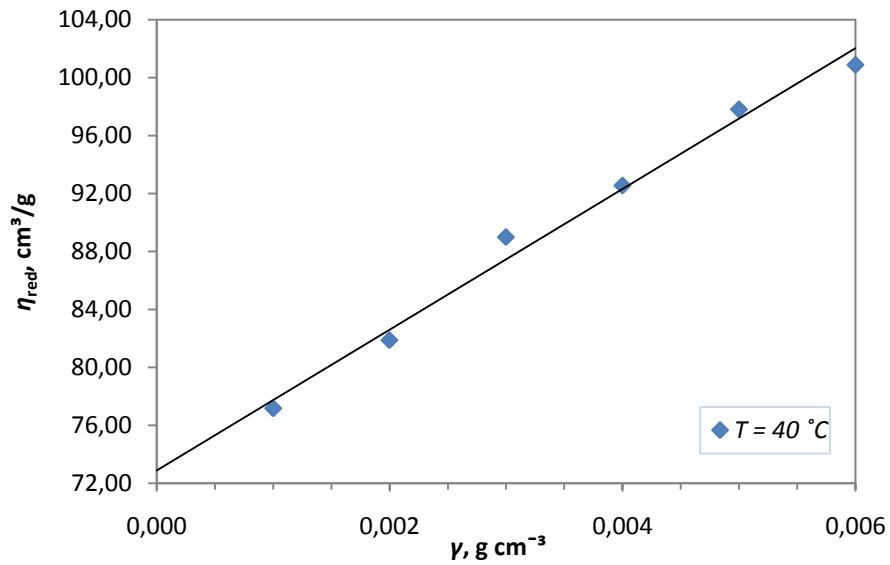
U vrlo razrijeđenom području koncentracija (0,001-0,003 g/cm³) promatrani dvokomponentni sustavi d-PAMA i d-PSAMA ne ponašaju se u skladu s Hugginsovom jednačbom. Stoga je reducirana viskoznost promatrana u koncentracijskom području od 0,003 do 0,020 g/cm³ s ciljem određivanja viskozimetrijskih parametara međudjelovanja (mješljivosti). Iz grafičkih prikaza (slika 47- 54) može se zaključiti da se povećanjem koncentracije polimernog aditiva vrijednosti viskoznosti vrlo malo mjenjaju. Dobiveni Hugginsovi pravci pri obje temperature (slike 51- 54), dakle pri 40 °C i 100 °C, pokazuju vrlo male nagibe, tj. vrlo mala međudjelovanja polimer / polimer. Međudjelovanja polimer/otapalo, na što ukazuje $[\eta]$ su veća kod d-PAMA i d-PSAMA pri 100 °C u usporedbi s vrijednostima dobivenim pri 40 °C. Takvo ponašanje je bitno svojstvo ovih aditiva uvjetovano promjenom konformacije statističkog klupka makromolekula, odnosno povećanjem njihova hidrodinamičkog volumena s povećanjem temperature. Znatno veće vrijednosti interakcijskog koeficijenta, b , dobivene su pri 40 °C za otopine d-PAMA i d-PSAMA što znači da su polimer/polimer međudjelovanja veća na toj temperaturi.



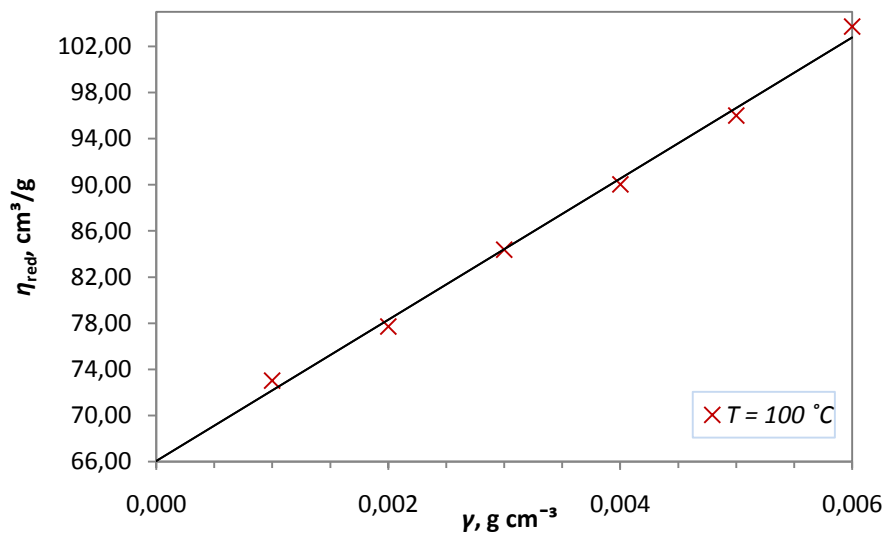
Slika 47. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine SHBC/PAO 4 pri 40 °C



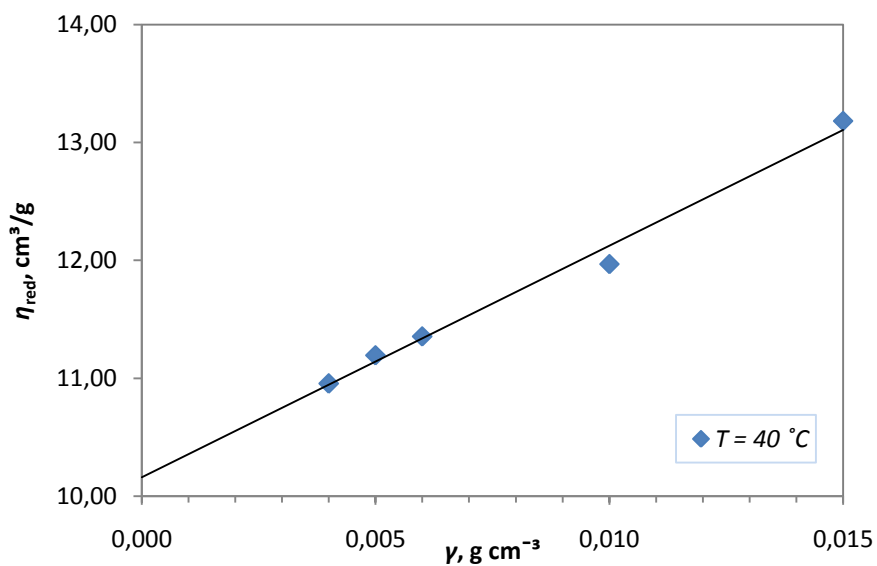
Slika 48. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine SHBC/PAO 4 pri 100 °C



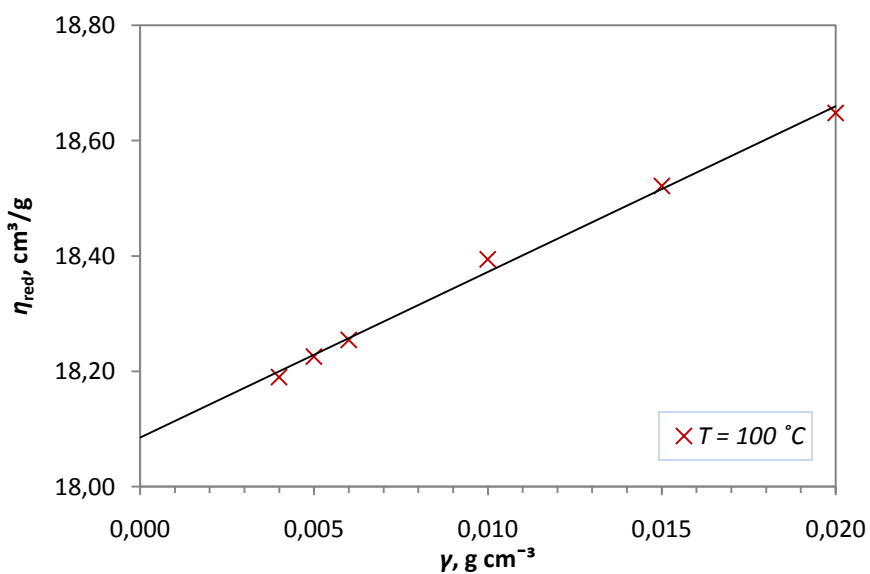
Slika 49. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine EPC/PAO 4 pri 40 °C



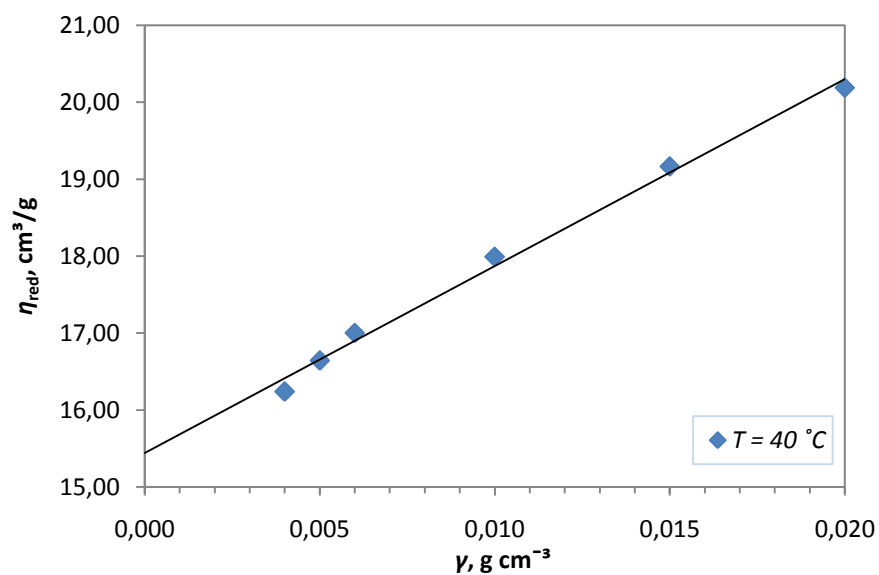
Slika 50. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine EPC/PAO 4 pri 100 °C



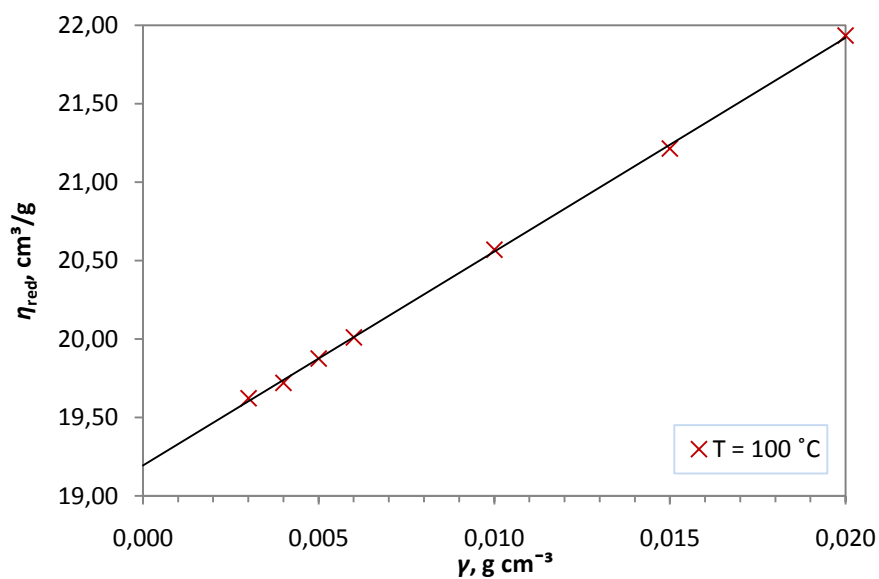
Slika 51. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm^3) dvokomponentne polimerne otopine d-PAMA/PAO 4 pri $40\text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 52. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm^3) dvokomponentne polimerne otopine d-PAMA/PAO 4 pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 53. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine d-PSAMA/PAO 4 pri 40 °C



Slika 54. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) dvokomponentne polimerne otopine d-PSAMA/PAO 4 pri 100 °C

4.3.2. Eksperimentalni i izračunati rezultati za trokomponentni sustav polimer 1/ polimer 2 / otapalo

Uvođenje treće komponente – polimera 2 u otopinu čini situaciju znatno kompleksnijom. Sintetsko ulje, tj. otapalo može djelovati kao sredstvo za ublažavanje nepovoljnih molekularnih međudjelovanja između kopolimera i na taj način povećati međusobnu mješljivost polimera.

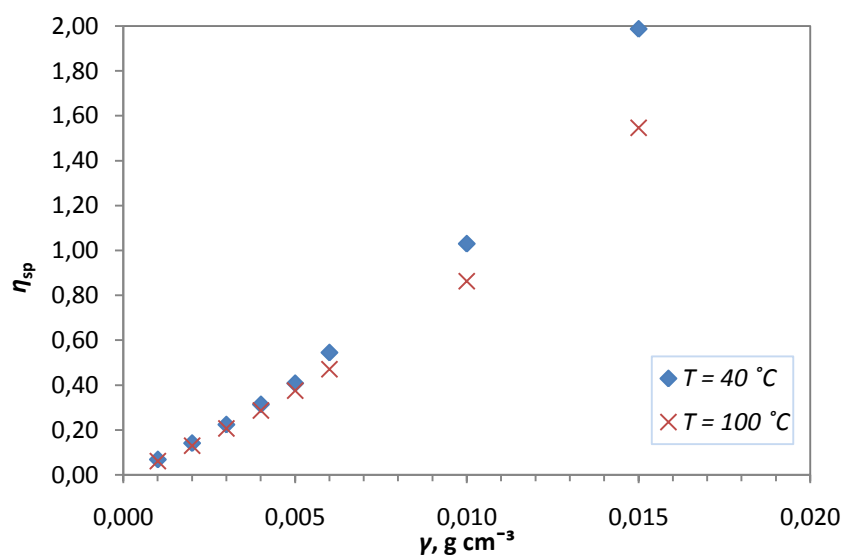
Eksperimentalne vrijednosti relativne, specifične i reducirane viskoznosti za trokomponentne sustave pri 40 °C i 100 °C dani su u tablici 44 i tablici 45. Trokomponentni sustavi, odnosno otopine dvaju polimera imaju udio stiren hidrogeniranog butadien kopolimera u ukupnoj koncentraciji polimera od 50 mas. %, te su promatrane otopine SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA i SHBC/d-PSAMA u PAO 4 ulju. Vrijednosti relativne, specifične i reducirane viskoznosti određene su na isti način kao i za dvokomponentne otopine polimera u sintetskom ulju PAO 4. Također, eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti promatrane su u području relativnih viskoznosti od 1,05-1,5.

Tablica 44. Eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti (η_{rel}), specifične viskoznosti (η_{sp}) i reducirane viskoznosti (η_{red}/γ) trokomponentnih polimernih otopina **SHBC/EPC**, **SHBC/d-PAMA**, **SHBC/d-PSAMA** u **PAO 4** pri 40 °C

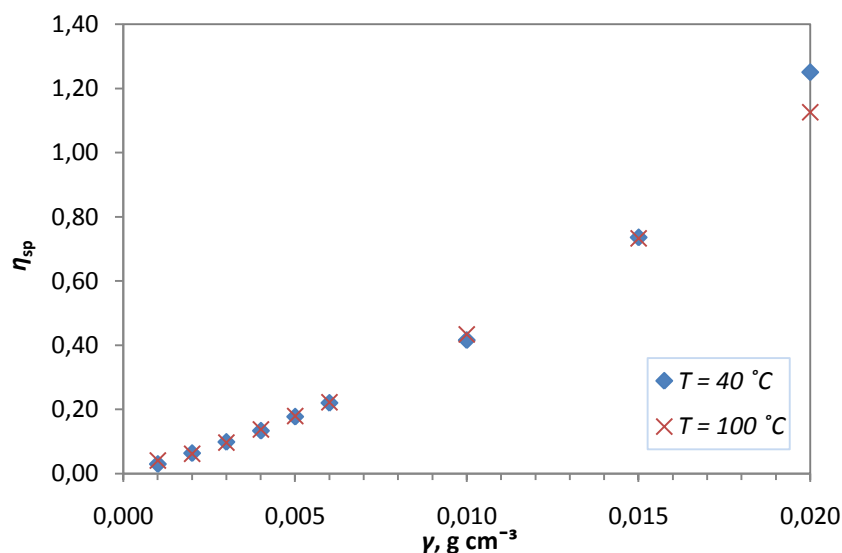
$\gamma/g\ cm^{-3}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,010	0,015	0,020
SHBC:EPC = 50:50 mas %									
η_{rel}	1,0685	1,1413	1,2241	1,3130	1,4076	1,5446	2,0293	2,9866	-
η_{sp}	0,0685	0,1413	0,2241	0,3130	0,4076	0,5446	1,0293	1,9866	-
$\eta_{red}/\ cm^3\ g^{-1}$	68,4501	70,6390	74,7144	78,2556	81,5123	90,7657	102,9317	132,4372	-
SHBC:d-PAMA = 50:50 mas. %									
η_{rel}	1,0299	1,0638	1,0990	1,1341	1,1775	1,2206	1,4157	1,7358	2,2501
η_{sp}	0,0299	0,0638	0,0990	0,1341	0,1775	0,2206	0,4157	0,7358	1,2501
$\eta_{red}/\ cm^3\ g^{-1}$	29,9359	31,9036	32,9870	33,5176	35,4986	36,7713	41,5698	49,0559	62,5028
SHBC:d-PSAMA = 50:50 mas. %									
η_{rel}	1,0612	1,0679	1,1107	1,1450	1,1955	1,2438	1,4698	1,8756	2,3065
η_{sp}	0,0612	0,0679	0,1107	0,1450	0,1955	0,2438	0,4698	0,8756	1,3065
$\eta_{red}/\ cm^3\ g^{-1}$	61,2425	33,9377	36,9077	37,3756	39,1068	40,6367	46,9821	58,3713	65,3261

Tablica 45. Eksperimentalne vrijednosti relativne viskoznosti (η_{rel}), specifične viskoznosti (η_{sp}) i reducirane viskoznosti (η_{red}/γ) trokomponentnih polimernih otopina **SHBC/EPC**, **SHBC/d-PAMA**, **SHBC/d-PSAMA** u **PAO 4** pri 100 °C

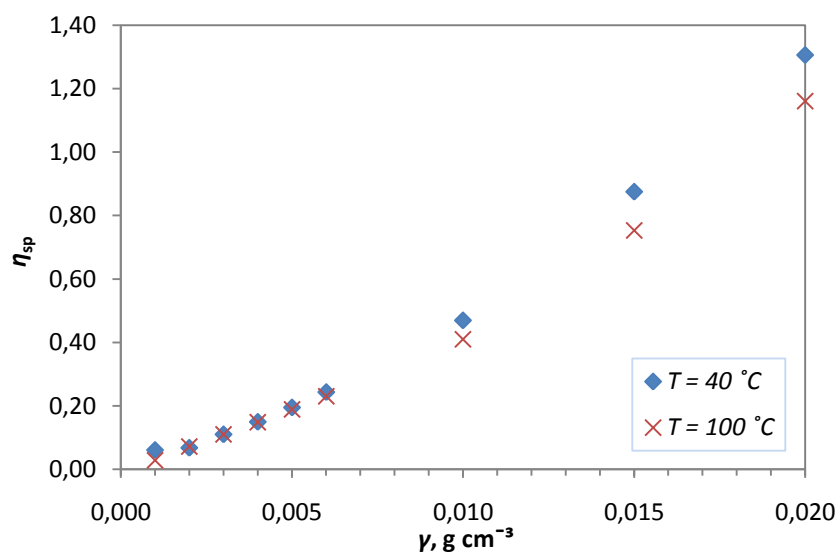
$\gamma/\text{g cm}^{-3}$	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,010	0,015	0,020
SHBC:EPC = 50:50 mas. %									
η_{rel}	1,0609	1,1293	1,2063	1,2862	1,3744	1,4702	1,8625	2,5463	-
η_{sp}	0,0609	0,1293	0,2063	0,2862	0,3744	0,4702	0,8625	1,5463	-
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	60,9411	64,6331	68,7575	71,5585	74,8718	78,3702	86,2503	103,087	-
SHBC:d-PAMA = 50:50 mas. %									
η_{rel}	1,0410	1,0614	1,0968	1,1374	1,1799	1,2228	1,4333	1,7332	2,1257
η_{sp}	0,0410	0,0614	0,0968	0,1374	0,1799	0,2228	0,4333	0,7332	1,1257
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	40,9584	30,6838	32,2546	34,3498	35,9725	37,1254	43,3271	48,878	56,286
SHBC:d-PSAMA = 50:50 mas. %									
η_{rel}	1,0290	1,0725	1,1102	1,1492	1,1895	1,2302	1,4097	1,7529	2,1612
η_{sp}	0,0290	0,0725	0,1102	0,1492	0,1895	0,2302	0,4097	0,7529	1,1612
$\eta_{red}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	29,0176	36,2430	36,7324	37,2894	37,9099	38,3743	40,9694	50,194	58,059



Slika 55. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji ($\gamma, \text{g/cm}^3$) trokomponentne polimerne otopine SHBC/EPC/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C



Slika 56. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PAMA/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C

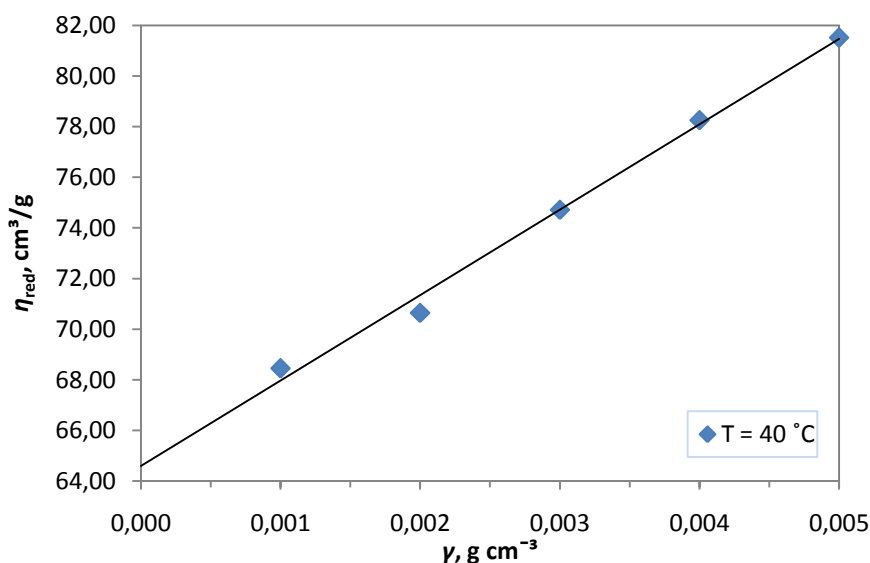


Slika 57. Ovisnost specifične viskoznosti (η_{sp}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PSAMA/PAO 4 pri 40 °C i 100 °C

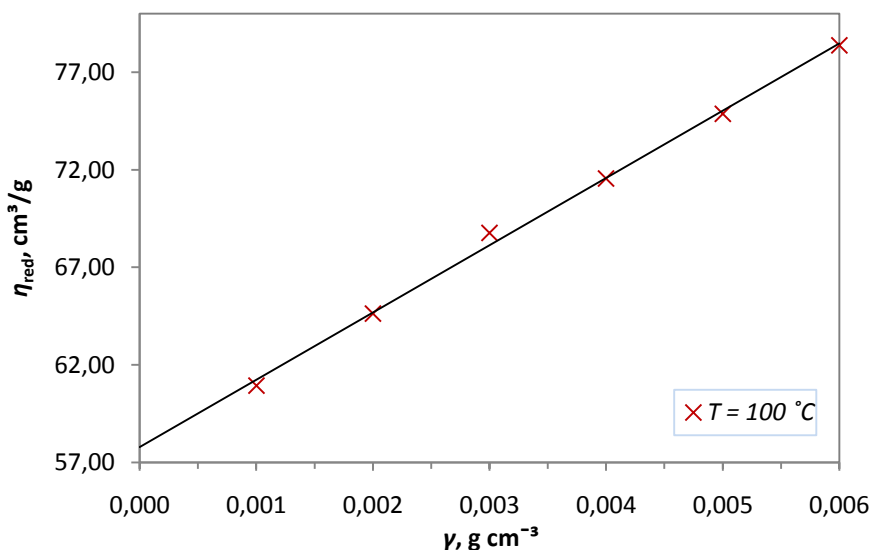
Međuovisnosti specifične viskoznosti o masenoj koncentraciji trokomponentnih polimernih otopina polimer 1 / polimer 2 / ulje pri 40 °C i 100 °C prikazani su na slikama 55 – 57. Prema prikazanim vrijednostima slijedi da kod svih ispitanih sustava relativne i specifične viskoznosti rastu s povećanjem koncentracije polimera. Na osnovi jednadžbe (3) izračunata je relativna viskoznost i ona postiže veće vrijednosti pri 40 °C. U području niskih

koncentracija (0,001-0,006 g/cm³) vrijednosti viskoznosti su gotovo iste na obje temperature, no daljnjim porastom koncentracije razlike u viskoznosti su nešto veće, posebno kod sustava SHBC/EPC/PAO 4 (slika 55).

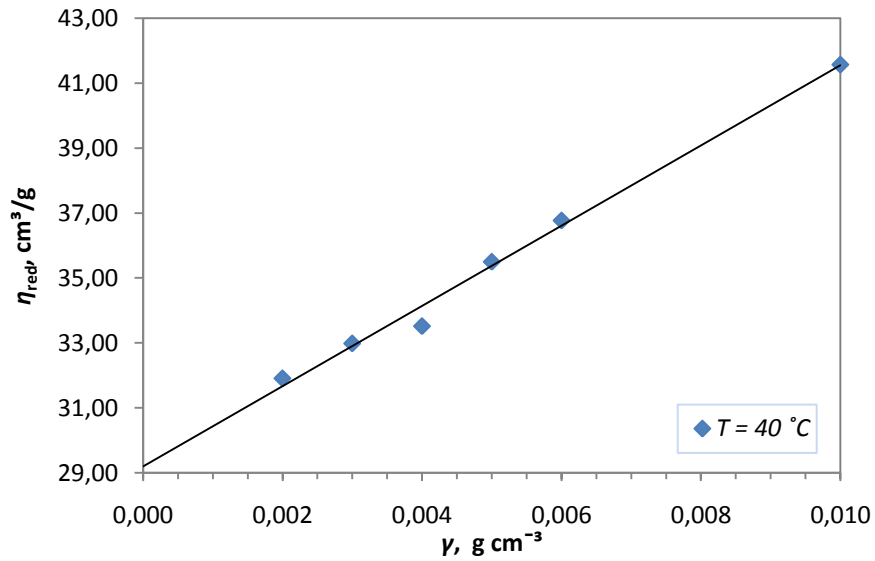
Specifične viskoznosti se gotovo ne mijenjaju s temperaturom kod trokomponentne polimerne otopine SHBC-a i d-PAMA u ulju. Također, uočljiv je eksponencijalni rast specifične viskoznosti s masenom koncentracijom polimerne otopine, a najveće vrijednosti viskoznosti pokazuje otopina polimera SHBC /EPC.



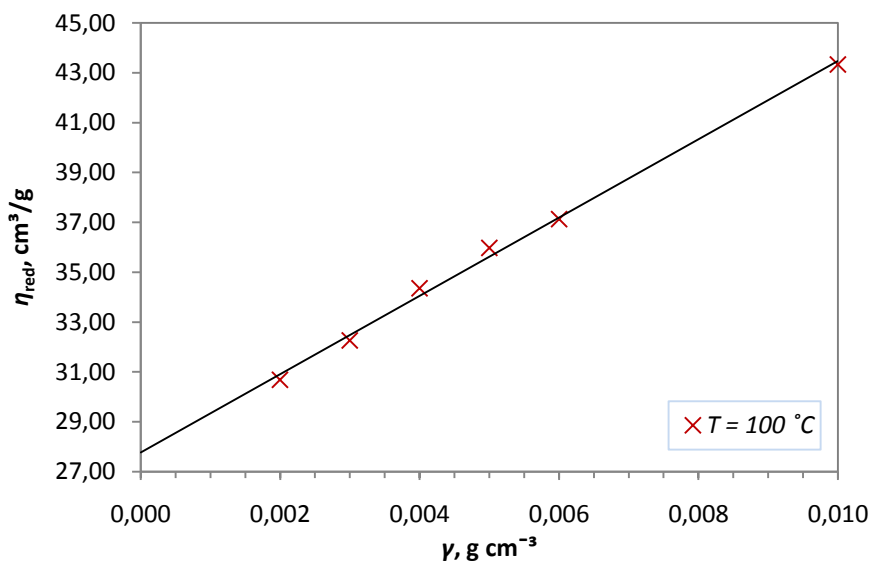
Slika 58. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/EPC/PAO 4 pri 40 °C



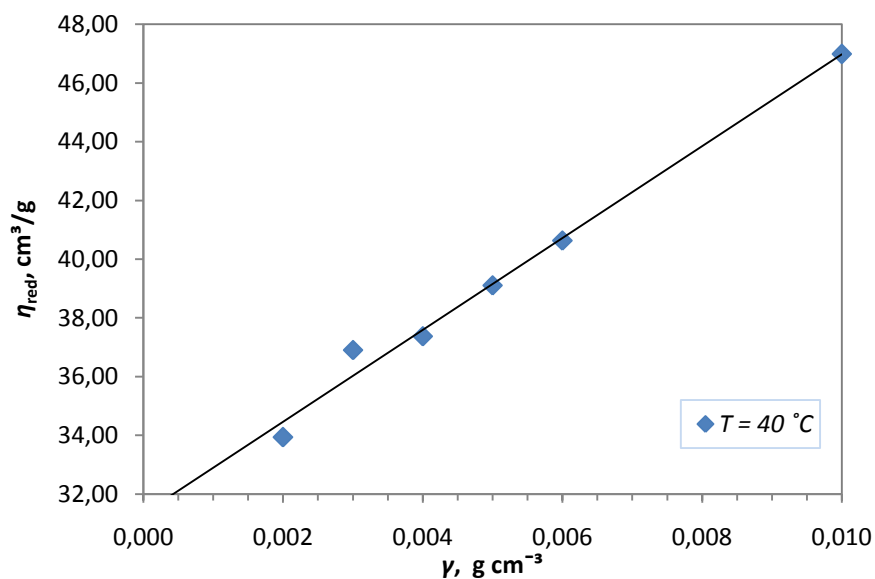
Slika 59. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/EPC/PAO 4 pri 100 °C



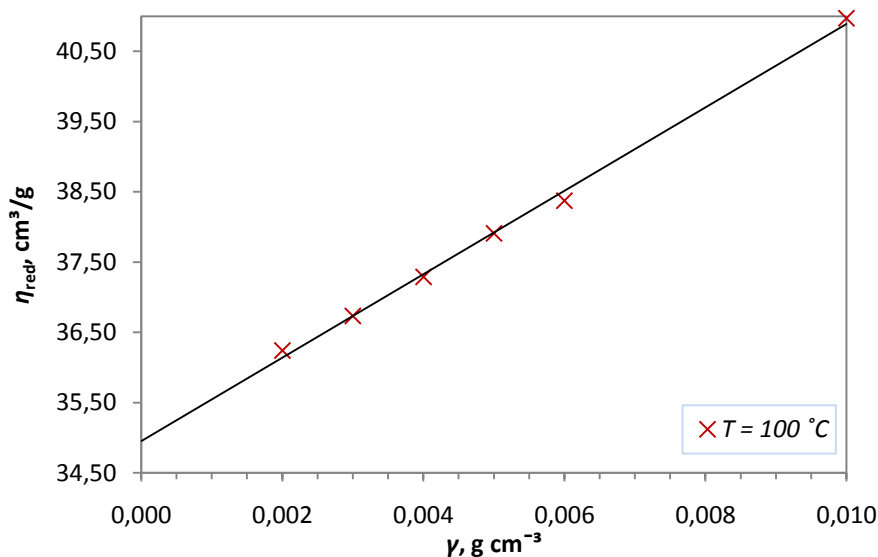
Slika 60. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PAMA/PAO 4 pri 40 °C



Slika 61. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PAMA/PAO 4 pri 100 °C



Slika 62. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PSAMA/PAO 4 pri 40 °C



Slika 63. Ovisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) o masenoj koncentraciji (γ , g/cm³) trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PSAMA/PAO 4 pri 100 °C

Na slikama 58 – 63 prikazana je ovisnost reducirane viskoznosti o masenoj koncentraciji trokomponentnih sustava polimer 1 / polimer 2 / ulje. Na osnovi grafičkog prikaza i tabličnih podataka vidljive su dvostruke vrijednosti reducirane viskoznosti trokomponentne polimerne otopine stiren hidrogeniranog butadien kopolimera i etilen-

propilen kopolimera u sintetskom ulju u odnosu na sustave koji sadrže disperzni poli(alkil-metakrilat) i disperzni poli(stiren-*ko*-alkil-metakrilat). Među promatranim sustavima, najveće vrijednosti reducirane viskoznosti pokazuju otopinepri 40 °C, u odnosu na otopine pri 100 °C.

Koncentracijske ovisnosti reduciranih viskoznosti za istraživane sustave mogu se opisati Hugginsovom jednadžbom, uz koeficijent linearne regresije veći od 0,99. Parametri Hugginsove jednadžbe dani su utablicama 46 i 47 za trokomponentne sustave pri 40 °C i 100 °C. Iz vrijednosti intrinzičke viskoznosti, $[\eta]$, koja je naveća za polimernu otopinu SHBC-a i EPC-a, možemo zaključiti da su međudjelovana ovih polimera i otapala najbolja. Vrijednosti graničnih viskoznih brojeva se smanjuju ovim redom: SHBC/EPC, SHBC/d-PSAMA, SHBC/d-PAMA (pri 40 °C) i SHBC/EPC, SHBC/d-PSAMA, SHBC/d-PSAMA (pri 100 °C). Veličina hidrodinamičkog klupka je veća pri 100 °C – porastom temperature dolazi do širenja („otpetljavanja“) polimernih molekula te porasta hidrodinamičkog volumena statističkog klupka. Pri niskim koncentracijama polimera, može se očekivati da će dimenzije klupka ovisiti prvenstveno o međudjelovanjima polimer - otapalo. Međutim, klupka će osjećati i međudjelovanja s istovrsnim i raznovrsnim klupcima drugih polimera u otopini. Utjecaj odbojnih, enegijski nepovoljnih međudjelovanja raznorodnih makromolekula rezultirat će smanjenjem dimenzija polimernih klupka. Obratno, privlačna međudjelovanja utjecat će na širenje polimernih klupka, odnosno povećanje njihovih dimenzija u odnosu na idealne (aditivne) doprinose dvokomponentnih otopina. Dodatkom drugog polimera otopini SHBC-a dolazi do smanjenja njegova hidrodinamičkog klupka, tj. smanjenja vrijednosti intrinzičke viskoznosti, što ukazuje na odbojna međudjelovanja. Nadalje, određen je interakcijski parametar, b , koji pokazuje međudjelovanja među polimernim molekulama u otopini, a veće vrijednosti se dobivaju pri 40 °C. Međudjelovanja polimer / polimer su dvostruko veća za otopinu SHBC-a i EPC-a u ulju PAO 4 u usporedbi s otopinama koje sadrže d-PAMA i d-PSAMA. Hugginsova konstanta ima vrijednosti znatno veće od 1, izuzev sustava SHBC/EPC pri 40 °C i SHBC/d-PSAMA pri 100 °C. Na osnovi vrijednosti k_H možemo donijeti zaključak da je PAO 4 termodinamički dobro otapalo.

4.3.3. Viskozimetrski kriterij mješljivosti

Kao što je već navedeno, eksperimentalno određene koncentracijske ovisnosti reducirane viskoznosti za sve istraživane sustave mogu se opisati Hugginsovom jednadžbom, a parametri jednadžbe za sve istraživane sustave dani su u tablicama 46 i 47.

Tablica 46. Eksperimentom određeni interakcijski koeficijenti, b , granični viskozni brojevi, $[\eta]$, i Hugginsove konstante, k_H , za istraživane razrijeđene otopine polimera u sintetskom ulju PAO 4 pri 40 °C

SUSTAV	$b, \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$	$[\eta], \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	k_H	R^2
SHBC	3521	48,3	1,51	0,988
EPC	4856	72,9	0,91	0,988
d-PAMA	196	10,2	1,90	0,989
d-PSAMA	243	15,4	1,02	0,994
SHBC:EPC = 50:50 mas. %	3374	64,6	0,81	0,993
SHBC:d-PAMA = 50:50 mas. %	1235	29,2	1,45	0,992
SHBC:d-PSAMA = 50:50 mas. %	1623	30,8	1,71	0,999

Tablica 47. Eksperimentom određeni interakcijski koeficijenti, b , granični viskozni brojevi, $[\eta]$, i Hugginsove konstante, k_H , za istraživane razrijeđene otopine polimera u sintetskom ulju PAO 4 pri 100 °C

SUSTAV	$b, \text{cm}^6 \text{g}^{-2}$	$[\eta], \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	k_H	R^2
SHBC	1312	53,8	0,45	0,991
EPC	6119	66,0	1,40	0,996
d-PAMA	29	18,1	0,09	0,995
d-PSAMA	132	19,2	0,36	0,999
SHBC:EPC = 50:50 mas. %	3447	57,8	1,04	0,998
SHBC:d-PAMA = 50:50 mas. %	1571	27,8	2,04	0,997
SHBC:d-PSAMA = 50:50 mas. %	593	35,0	0,49	0,997

Specifična viskoznostotopina binarnih polimernih smjesa u ovisnosti o sastavu i koncentraciji, može se opisati jednadžbom:

$$(\eta_{sp})_m = \{[\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2 + (b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2b_{12} w_1 w_2)\gamma_m\} \gamma_m \quad (19)$$

gdje su: $[\eta]_1$ - intrinzička viskoznost otopine polimera 1

w_1 - maseni udio polimera 1

$[\eta]_2$ - intrinzička viskoznost otopine polimera 2

w_2 - maseni udio polimera 2

b_{11} - nagib pravca ovisnosti $(\eta_{sp})/\gamma$ o koncentraciji polimerne otopine 1

b_{22} -nagib pravca ovisnosti $(\eta_{sp})/\gamma$ o koncentraciji polimerne otopine 2

γ_m -ukupni maseni udio polimera u otopini (polimer 1 + polimer 2)

Tablica 48. Izračunate idealne specifične viskoznosti $(\eta_{sp})_m^*$, cm^3/g prema *Krigbaum & Wallu*; $(\eta_{sp})_m^{**}$, cm^3/g prema *Catsiff & Hewettu* za trokomponentne sustave polimer 1 / polimer 2 / ulje pri 40 °C ($w(\text{SHBC}) = 0,5$)

γ /g cm ⁻³	SHBC / EPC		SHBC / d-PAMA		SHBC / d-PSAMA	
	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
0,001	0,0647	0,0648				
0,002	0,1378	0,1379	0,0638	0,0659	0,0693	0,0712
0,003	0,2192	0,2194	0,0998	0,1044	0,1082	0,1125
0,004	0,3089	0,3093	0,1384	0,1466	0,1499	0,1575
0,005	0,4069	0,4076	0,1797	0,1925	0,1944	0,2063
0,006	0,5133	0,5142	0,2237	0,2422	0,2417	0,2589
0,010			0,4267	0,4780	0,4589	0,5068
	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	4135,4	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	831,5	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	924,8
	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	4188,9	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	1859,0	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	1882,3

Tablica 49. Izračunate idealne specifične viskoznosti $(\eta_{sp})_m^*$, cm^3/g prema *Krigbaum & Wallu*; $(\eta_{sp})_m^{**}$, cm^3/g prema *Catsiff & Hewettu* za trokomponentne sustave polimer 1 / polimer 2 / ulje pri 100 °C ($w(\text{SHBC}) = 0,5$)

γ /g cm ⁻³	SHBC/EPC		SHBC/d-PAMA		SHBC/d-PSAMA	
	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^*/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$(\eta_{sp})_m^{**}/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$
0,001	0,0632	0,0637				
0,002	0,1330	0,1348	0,0737	0,0747	0,0753	0,0760
0,003	0,2094	0,2133	0,1118	0,1140	0,1147	0,1161
0,004	0,2923	0,2993	0,1509	0,1547	0,1553	0,1577
0,005	0,3817	0,3927	0,1907	0,1967	0,1969	0,2007
0,006	0,4777	0,4936	0,2315	0,2400	0,2397	0,2452
0,010			0,4031	0,4269	0,4223	0,4376
	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	2833,7	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	194,1	$b_{12}^*/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	416,6
	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	3715,9	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	670,4	$b_{12}^{**}/\text{cm}^6\text{g}^{-2}$	722,2

Mješljivost polimera u otopini se procjenjuje na temelju razlike eksperimentalne vrijednosti b_{12} i izračunatih idealnih vrijednosti b_{12}^* prema *Krigbaum & Wallu* ili b_{12}^{**} prema *Catsiff & Hewettu*. Dakle interakcijski koeficijent, odnosno nagib pravca Hugginsove jednadžbe može se prikazati kao produkt Hugginsove konstante i kvadrata intrinzičke viskoznosti:

$$b = k_H [\eta]^2 \quad (20)$$

Kriterij mješljivosti određuje se prema *Krigbaum & Wallu* i prema *Catsiff & Hewettu*:

$$b_{12}^{id} = b_{12}^* = (b_{11} \times b_{22})^{1/2} \quad (\text{Krigbaum \& Wall}) \quad (21)$$

$$b_{12}^{id} = b_{12}^{**} = (b_{11} + b_{22}) / 2 \quad (\text{Catsiff \& Hewett}) \quad (22)$$

Linearna ovisnost reducirane viskoznosti (η_{sp}/γ) o ukupnoj koncentraciji polimera dobivena je u području niskih koncentracija. Takva se ovisnost može zadržati i u hidrodinamički „neidealnim“ otopinama, zamijeni li se b_{12}^* ili b_{12}^{**} s b_{12} . Dobiva se empirijska linearna relacija kojom se opisuju eksperimentalni podaci, i koja se može formalno izjednačiti s Hugginsovim izrazom.

Dobivene vrijednosti specifične viskoznosti za ternarne polimerne sustave, SHBC/EPC, SHBC-d-PAMA, SHBC/d-PSAMA u otapalu PAO 4, dani su u tablici 49 za temperaturu 40 °C i tablici 50 za 100 °C. Specifična viskoznost polimernih otopina određena je iz eksperimentalnih rezultata (parametara Hugginsove jednadžbe) promatranih sustava, pri čemu su b_{12}^* ili b_{12}^{**} izračunati primjenom izraza (21 i 22) prema *Krigbaum & Wallu* i *Catsiff & Hewettu*. Vrijednosti b_{12}^* ili b_{12}^{**} opisuju hidrodinamički „idealno“ ponašanje trokomponentnih polimernih otopina. Na temelju eksperimentalnog rada dobivene su jednadžbe pravca trokomponentnih otopina. Iz jednadžbe pravca određen je nagib pravca koji predstavlja interakcijski koeficijent mješavine (b_m), odnosno Hugginsova konstanta i granični viskozni broj. Predznak i iznos odstupanja eksperimentalnih (b_{12}) od teorijskih (b_{12}^* ili b_{12}^{**}) vrijednosti mogu se povezati s molekulskim međudjelovanjima polimernih komponenti. Veličine od interesa su tzv. viskozimetrijski čimbenici molekulskog međudjelovanja (viskozimetrijski kriteriji mješljivosti). Vrijednosti b_{12}^* i b_{12}^{**} se koriste za opis idealnog ponašanja trokomponentnih polimernih otopina.

Kriterij mješljivosti može se definirati i kao relativna veličina. Relativna mješljivost određuje se prema:

$$\Delta b_{12,rel}^* = (b_{12} - b_{12}^*) / b_{12}^* \quad (23)$$

$$\Delta b_{12,rel}^{**} = (b_{12} - b_{12}^{**}) / b_{12}^{**} \quad (24)$$

Predznak i iznos odstupanja eksperimentalnih (b_{12}) od idealnih (b_{12}^* ili b_{12}^{**}) vrijednosti pri 40 °C i 100 °C dani su u tablicama 51 i 52, za sve istraživane mješavine, SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA, SHBC/d-PSAMA po oba primjenjena teorijska modela. Na temelju vrijednosti teorijskih interakcijskih parametara, određenih prema *Krigbaum & Wallu* ili prema *Catsiff & Hewettu* te eksperimentalno određenih interakcijskih parametara, na osnovi Hugginsove jednadžbe, određene su relativne mješljivosti. Viskozimetrijski kriterij mješljivosti može se povezati s molekulskim međudjelovanjima polimernih komponenata. Negativna odstupanja izvedena iz nagiba Hugginsova pravca interpretiraju se kao posljedica nemješljivosti kopolimera.

Dobivene vrijednosti ukazuju na zaključak da sve ispitivane smjese, osim SHBC/d-PAMA pri 100 °C, nisu mješljive po oba primjenjena modela (prema *Catsiff & Hewettu* i/ili *Krigbaum & Wallu*). Ustanovljeno je da se ponašaju kao smjese nemješljivih polimera, što je u skladu s njihovim raznorodnim kemijskim sastavom i molekulskom građom. Negativne vrijednosti relativnih viskozimetrijskih parametara mješljivosti pri 40 °C i 100 °C ukazuju na odbojna međudjelovanja, dakle nemješljivost polimera u PAO 4 sintetskom ulju. Aromatski stirenski dio zajedno sa zasićenim alifatskim butilnim dijelom, koji nije sklon samoasocijaciji u PAO 4 sintetskom ulju, odlikuju ponašanje SHBC-a. S druge strane, ponašanje metakrilatnih jedinica karakterizirano je polarnim esterskim skupinama, te su one vjerojatno odgovorne za lošiju topljivost u ulju uz određeni udjel samoasocijacije. U sustavu gdje su polimerne komponentne sličnije građe pokazuje se svojstvo mješljivosti zbog sličnih molekulskih međudjelovanja. Za trokomponentne polimerne otopine SHBC/d-PAMA/PAO 4 i SHBC/d-PSAMA/PAO 4 pri navedenim temperaturama, vrijednosti relativnih mješljivosti prema *Krigbaum & Wallu* ukazuju na mješljivost polimera u ulju PAO 4, dok prema *Catsiff & Hewettu* relativna mješljivost poprima negativne vrijednosti (izuzev sustava SHBC/d-PAMA pri 100 °C). Vrijednosti relativnih mješljivosti za sustave SHBC/d-PSAMA/PAO 4 i SHBC/EPC/PAO 4 su najbliže 0, dakle idealnom stanju pri 100 °C iako i pri nižoj temperaturi vrijednosti teže nuli, no uz znatno veća odstupanja. U SHBC/d-PAMA i SHBC/d-PSAMA otopinama, negativne vrijednosti Δb_{12} su prisutne, ali sa znatno nižim vrijednostima u odnosu

na otopinu SHBC/EPC. U sustavu SHBC/d-PAMA/PAO 4 pri 100 °C situacija je nešto drugačija – vrijednosti relativnih parametara mješljivosti prema oba modela su velike i pozitivne. Viskozimetrijski kriterij mješljivosti, njegove vrijednosti kao i predznak važni su iz primjenskih razloga (ovisno o namjeni ulje treba postizati zadovoljavajući raspon viskoznosti u određenom temperaturnom području).

Tablica 50. Predznak i iznos odstupanja izmjerenih b_{12} od idealnih (b_{12}^* ili b_{12}^{**}) vrijednosti za određivanje mješljivosti; kriteriji mješljivosti Δb_{12}^* i Δb_{12}^{**} pri 40 °C ($w(\text{SHBC}) = 0,5$)

SHBC / EPC			SHBC / d-PAMA			SHBC / d-PSAMA		
b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}	b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}	b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}
2559,30	-0,381	-0,389	611,90	-0,264	-0,671	1364,51	0,475	-0,275
$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	4135,40		$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	831,49		$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	924,82	
$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	4188,89		$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	1858,98		$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	1882,26	

Tablica 51. Predznak i iznos odstupanja izmjerenih b_{12} od idealnih (b_{12}^* ili b_{12}^{**}) vrijednosti za određivanje mješljivosti; kriteriji mješljivosti Δb_{12}^* i Δb_{12}^{**} pri 100 °C ($w(\text{SHBC}) = 0,5$)

SHBC / EPC			SHBC / d-PAMA			SHBC / d-PSAMA		
b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}	b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}	b_{12}	Δb_{12}^*	Δb_{12}^{**}
3179,09	0,122	-0,144	2472,10	11,737	2,687	464,69	0,115	-0,357
$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	2833,69		$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	194,09		$b_{12}^*/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	416,63	
$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	3715,89		$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	670,42		$b_{12}^{**}/\text{cm}^6 \text{ g}^{-2}$	722,21	

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj sastava i koncentracije smjesnih dodataka (aditiva) na temelju etilen-propilen kopolimera (EPC), stiren-hidrogenirani butadien kopolimera (SHBC), disperznog poli(alkil-metakrilata) (d-PAMA) i disperznog poli(stiren-*ko*-alkil-metakrilata) (d-PSAMA) na viskozimetrijska svojstva sintetičkog mazivog ulja PAO 4. Matematički su opisane koncentracijska i temperaturna ovisnost viskoznosti o koncentraciji polimernih aditiva te su kvalitativno i kvantitativno određena molekulska međudjelovanja polimernih vrsta u navedenom sintetičkom ulju.

- Nuklearnom magnetskom rezonancijom (^1H NMR) određen je točan sastav kopolimera, tj. određene su strukture kopolimera s molnim udjelima odgovarajućih ponavljajućih jedinica.
- Kromatografijom isključenja po veličini određeni su raspodjela i prosjeci molekulskih masa kao jedni od glavnih svojstva kopolimernih aditiva.
- Provedeno je pretaloživanje čistog SHBC-a iz komercijalne koncentrirane otopine te je termogravimetrijskom analizom utvrđeno da udio čistog SHBC-a u otopini iznosi oko 8 mas. %. Također, utvrđeno je da je toplinska postojanost ulja manja u odnosu na SHBC te da je razgradnja i polimera i ulja potpuna.
- Dobiveni podaci o sastavu i molekulskim masa polimernih aditiva korišteni su za izračun molekulskih međudjelovanja u čvrstoj mješavini za sustave SHBC/EPC, SHBC/d-PAMA i SHBC/d-PSAMA metodom strukturno gupnih doprinosa po Coleman-Graf-Painteru, kako bi se utvrdila međudjelovanja između polimera bez utjecaja sintetskog ulja kao kompatibilizatora. Iz vrijednosti parametra međudjelovanja, koji je $\Lambda_{12} > 0,5 \text{ J/cm}^3$ utvrđeno je kako su EPC i SHBC te d-PSAMA i SHBC međusobno nemješljivi, što potvrđuje i pozitivna vrijednost Gibbsove energije miješanja u cijelom području sastava. Za sustav SHBC/d-PAMA vrijednost parametra međudjelovanja kopolimera nalazi se unutar područja podnošljivosti ($0 < \Lambda_{12} < 0,5 \text{ J/cm}^3$), a Gibbsova energija miješanja, iako pozitivna, poprima znatno niže vrijednosti nego u prethodna dva sustava, što ukazuje na bolju podnošljivost navedenih kopolimera.
- Metodom kapilarne viskozimetrije pri 40 i 100 °C istražena su međudjelovanja dvokomponentnih i trokomponentnih razrijeđenih polimernih otopina u sintetičkom ulju. Koncentracijske ovisnosti reducirane viskoznosti opisane su Hugginsovima jednadžbama te

su utvrđeni veličina hidrodinamičkog klupka i vrijednosti intrinzičke viskoznosti i interakcijskog koeficijenta.

- Dvokomponentne otopine polimera u ulju tipa polimer / otapalo (SHBC, EPC, d-PAMA, d-PSAMA u PAO 4), pripremljene su s ciljem opisa viskozimetrijskog ponašanja u trokomponentnim sustavima.
- U trokomponentnim sustavima SHBC/EPC/PAO 4, SHBC/d-PAMA/PAO 4 i SHBC/d-PSAMA/PAO 4 pri 40 i 100 °C, međusobni omjer polimera iznosio je 50:50 mas. %. Odstupanje od idealnog hidrodinamičkog ponašanja određeno je prema modelima Krigbaum-Walla i Catsiff-Hewetta. Sve istraživane polimerne otopine pokazale su negativne vrijednosti viskozimetrijskih parametara međudjelovanja (Δb_{12}^* i $\Delta b_{12}^{**} < 0$), kao posljedicu odbojnih međudjelovanja raznorodnih polimernih molekula, izuzev sustava SHBC/d-PAMA pri 100 °C. Sustav SHBC/EPC/PAO 4 pri 100 °C postiže vrijednosti relativne mješljivosti najbliže nuli, odnosno idealnom stanju.
- Dobivene ovisnosti između sastava polimera i viskozimetrijskih svojstava njihovih otopina u ulju, te poznavanje molekulskih međudjelovanja između polimera i ulja omogućavaju formuliranje mazivih ulja poboljšanih primjenskih svojstava.

6. ZAHVALA

Najljepše hvala mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću na pruženom znanju, stručnom vodstvu, razumijevanju i savjetima te vremenu kojeg nam je posvetio tijekom izrade ovoga rada.

Zahvaljujemo višem asistentu dr. sc. Fabiu Faraguni na iznimnoj pomoći, savjetima i uloženom vremenu prilikom izrade ovoga rada.

Veliko hvala i svim djelatnicima Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na pomoći i srdačnom gostoprimstvu.

7. LITERATURA

- [1] Janović, Zvonimir, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi/ udžbenik, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2005.
- [2] <http://www.machinerylubrication.com/Read/1853/lubricant-additives> (pristup 20.02.2016.)
- [3] S. Kuzmić, I. Franjić, A. Jukić, Određivanje utjecaja sastava i koncentracije smjesnih dodataka na svojstva mineralnih mazivih ulja, Kemijsko inženjerske vježbe, 2005./2006.
- [4] http://www.chevron.com/Products/Sitelets/RefiningTechnology/CLGtech/All_Hydroprocessing.aspx (pristup: 7.11.2014.)
- [5] http://www.kewengineering.co.uk/Auto_oils/mineral_or_synthetic_oil.htm (pristup: 08.02.2016.)
- [6] G. E. Totten Fuels and Lubricants Handbook, ASTM International, str. 199-249, USA, 2003.
- [7] Janović, Zvonimir, Polimerizacije i polimeri / udžbenik, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [8] Karl Fink, J., Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids, 1st Ed., str. 149-165, USA (2012)
- [9] Jean Van Rensselar, The drive for next-generation, TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, rujan, 2013.
- [10] Dr. Neil Canter, Viscosity Index Improvers, TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, rujan, 2011.
- [11] <http://www.machinerylubrication.com/Read/533/base-oil-trends> (pristup: 08.02.2016.)
- [12] <http://www.inautonews.com/wp-content/uploads/2016/01/engine-oil.jpg> (pristup: 29.02.2016.)
- [13] http://www.prometna-zona.com/automoto/dijelovi/84_podmazivanje_pod_tlakom.JPG (pristup: 24.03.2016.)
- [14] <http://www.machinerylubrication.com/Read/29113/base-oil-groups> (pristup: 08.02.2016.)
- [15] Dr. Neil Canter, Fuel economy – The role of friction modifiers and IV improvers, TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, rujan, 2013.

- [16] <https://www.amsoil.com/frequent.aspx> (pristup: 28.02.2016.)
- [17] Z. Janović, Lj. Tomašek, E. Vidović, K. Sarić, A. Jukić, J. Romano, A. Barišić, M. Picek, Reološko ponašanje mineralnih mazivih ulja uz polimerne smjesne aditive, *GORIVA I MAZIVA*, 41, 1, str. 2-22, 2002.
- [18] Mortier, R. M., Orszulik S. T. (Eds.), *Chemistry and technology of lubricants*, 2nd Ed., Blackie, London (1997).
- [19] <http://www.britannica.com/science/styrene-butadiene-rubber> (pristup: 09.02.2016.)
- [20] <http://iisrp.com/WebPolymers/AboutRubber/08SBC16Aug2012.pdf>
(pristup: 09.02.2016.)
- [21] S. Teramachi, Y. Kato, Cross Fractionation of Styrene-Butadiene Copolymer, *Journal of Macromolecular Science*, Vol.4 (8), str. 1785-1796, 2006
- [22] <http://www.britannica.com/science/ethylene-propylene-copolymer>
(pristup: 08.02.2016.)
- [23] Rudnick.R.L., *Lubricant additives: Chemistry and Application*, 2nd ed., CRC Press, str. 315-323, USA, 2009
- [24] <http://www.maziva.org/podmazivanje/bazna-ulja/> (pristup 08.02.2016.)
- [25] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm#nmr1> (pristup 15.01.2016.)
- [26] <http://www.oneonta.edu/faculty/knauerbr/221lects/nmr.pdf> (pristup 15.01.2016.)
- [27] <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi-i-centri/Centar-za-NMR> (pristup: 10.02.2016.)
- [28] http://www.waters.com/waters/en_HR/GPC---Gel-Permeation-Chromatography-Beginner's-Guide/nav.htm?cid=10167568&locale=en_HR (pristup: 15.01.2016.)
- [29] <https://www.agilent.com/cs/library/primers/Public/5990-6969EN%20GPC%20SEC%20Chrom%20Guide.pdf> (pristup: 15.01.2016.)
- [30] http://www.chemicool.com/definition/size_exclusion_chromatography.html
(pristup: 15.01.2016.)
- [31] P. J. Haines, *Termal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.
- [32] F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, Wiley and Sons, LTD, Chichester, 2000.

- [33] http://www.linseis.com/uploads/RTEmagicC_Linseis_thermal_balance.jpg.jpg
(pristup: 12.3.2016.)
- [34] https://www.researchgate.net/publication/222581291_The_selective_dissolutionprecipitation_technique_for_polymer_recycling_A_pilot_unit_application (pristup: 18.03.2016.)
- [35] M. Bohdanecky, J. Kovař: *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1982.

8. SAŽETAK

Katarina Mužina, Mirna Vujnović

Utjecaj molekulskih međudjelovanja smjesnih polimernih aditiva na viskoznost sintetskih motornih ulja

Motorna maziva ulja smjese su mineralnog ili sintetskog baznog ulja i određenih dodataka (aditiva), kojima se poboljšavaju primjenska svojstva ulja. U novije vrijeme, uz olefinske (EPC) i metakrilatne kopolimere (PAMA), kao aditivi za motorna maziva ulja sve više se upotrebljavaju stiren-hidrogenirani butadien kopolimeri (SHBC). Visoki zahtjevi, koje moraju zadovoljiti moderna motorna ulja, utječu na povećanje primjene sintetskih mazivih ulja, usprkos njihovoj visokoj cijeni. Dobra maziva svojstva te velika toplinska i kemijska postojanost rezultiraju duljom trajnosti sintetskih mazivih ulja i pri otežanim primjenskim uvjetima, a pogoduju i smanjenju potrošnje goriva.

U ovome radu istražen je utjecaj sastava i koncentracije smjesnih dodataka (aditiva) na temelju etilen-propilen kopolimera (EPC), stiren-hidrogenirani butadien kopolimera (SHBC), disperznog poli(alkil-metakrilata) (d-PAMA) i disperznog poli(stiren-*ko*-alkil-metakrilata) (d-PSAMA) na viskozimetrijska svojstva sintetskog poliolefinskog mazivog ulja PAO 4. Provedena je karakterizacija primjenjenih polimernih aditiva pri čemu su polidisperznost i prosjeci molnih masa polimera određeni kromatografijom isključenja po veličini (SEC), sastav kopolimera ¹H NMR spektroskopijom, a toplinska postojanost termogravimetrijskom analizom (TGA). Metodom strukturno grupnih doprinosa po Coleman-Graf-Painteru izračunati su parametri molekulskih međudjelovanja kopolimera u binarnoj čvrstoj mješavini za sustave EPC/SHBC, d-PAMA/SHBC i d-PSAMA/SHBC. Utvrđeno je kako su EPC i SHBC te d-PSAMA i SHBC međusobno nemješljivi, dok se vrijednost parametra međudjelovanja za sustav d-PAMA/SHBC nalazi unutar područja podnošljivosti.

Međudjelovanja dvokomponentnih i trokomponentnih razrijeđenih polimernih otopina u sintetskom ulju PAO 4 određena su metodom kapilarne viskozimetrije pri 40 i 100 °C. Hugginsovim jednadžbama su opisane koncentracijske ovisnosti reducirane viskoznosti te su određeni parametri jednadžbe. Prema modelima Krigbaum-Walla i Catsiff-Hewetta izračunate su vrijednosti viskozimetrijskih parametara međudjelovanja, Δb_{12}^* i Δb_{12}^{**} . Promatrane polimerne otopine pokazuju negativne vrijednosti parametara što je posljedica odbojnih molekulskih međudjelovanja polimera u otopini, izuzev za SHBC/d-PAMA otopinu pri 100

°C. Sustav SHBC/EPC/PAO 4 pri 100 °C po hidrodinamičkom ponašanju je najbliži idealnom stanju jer mu je vrijednost relativne mješljivosti blizu nuli.

Dobivene međuovisnosti između sastava i strukture polimera te viskozimetrijskih svojstava njihovih otopina u ulju, kao i poznavanje molekulskih međudjelovanja između aditiva i ulja, omogućavaju formuliranje mazivih ulja naprednih primjenskih svojstava.

Ključne riječi: sintetska motorna ulja, polimerni aditivi, molekulska međudjelovanja, viskoznost, modeliranje

9. SUMMARY

Katarina Mužina, Mirna Vujnović

The effect of molecular interaction of polymer additives mixture on viscosity of the synthetic motor oils

Motor oils are mixtures of mineral or synthetic base oils and specific additives, which enhance the application properties of the oil. Recently, hydrogenated styrene-butadiene copolymers (SHBC) are more frequently used as additives for motor oils along with olefin (EPC) and methacrylate copolymers (PAMA). High requirements, which have to be met by modern motor oils, affect the increase in the application of synthetic oils, despite their high price. Good lubrication properties and great chemical and thermal stability result in a longer durability of synthetic oils even in harsh working conditions.

Viscometric properties of dilute solutions of polymeric additives, namely ethylene-propylene copolymer (OCP), hydrogenated styrene-butadiene copolymer (SHBC), dispersant poly(alkyl-methacrylate) (d-PAMA) and dispersant poly(styrene-co-alkyl-methacrylate) (d-PSAMA) in synthetic base oil PAO 4 have been examined. Two-component (polymer / solvent) and three-component (polymer 1 / polymer 2 / solvent) systems were studied. Polydispersity and molecular weight of polymeric additives were determined by the size exclusion chromatography. The composition of additives was determined by ^1H NMR spectroscopy and thermal stability by thermogravimetric analysis. The theoretical method of structural group contributions by Coleman, Graf and Painter was used to calculate the parameters of molecular interactions of copolymers in the binary solid blends for the systems EPC/SHBC, d-PAMA/SHBC and d-PSAMA/SHBC. The results show that the blends EPC/SHBC and d-PSAMA/SHBC are immiscible, whereas the value of the interaction parameter for the system d-PAMA/SHBC is within the compatibility range.

The interactions in the mono and binary polymer additive dilute solutions in synthetic oil PAO 4 were determined by the capillary viscometry at 40 and 100 °C. The Huggins' equation was used to describe the concentration dependence of the viscosity of solutions. The Krigbaum and Wall model and the Catsiff and Hewett model were used to calculate the values of viscometric interaction parameters Δb_{12}^* and Δb_{12}^{**} . All of the observed solutions, except for the SHBC/d-PAMA solution at 100 °C, show negative values of viscometric interaction parameters, which is the result of repulsive interactions between polymers. The system

EPC/SHBC/PAO 4 at 100 °C is hydrodynamically closest to the ideal state, because its value of relative miscibility is close to zero.

The results obtained are promising as regards the design of motor oil formulations with mixed polymeric additives.

Key words: synthetic motor oil, polymeric additives, molecular interaction, viscosity, modelling