

Sinteza metakrilatnih tert-polimernih aditiva s funkcionalnim 2-(diizopropilamino)etil metakrilatom za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava dizela

Milek, Laura

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:558724>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Laura Milek

**SINTEZA METAKRILATNIH TERT-POLIMERNIH ADITIVA S FUNKCIONALNIM
2-(DIIZOPROPILAMINO)ETIL METAKRILATOM ZA POBOLJŠANJE
NISKOTEMPERATURNIH SVOJSTAVA DIZELA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna

2. prof. dr. sc. Elvira Vidović

3. doc. dr. sc. Marin Kovačić

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Laura Milek**

Predala je izrađen završni rad dana: 4. srpnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Fabio Faraguna, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
doc. dr. sc. Marin Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 7. srpnja 2023.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Fabiju Faraguni na pomoći, uputama i korisnim savjetima tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem voditelju eksperimentalnog dijela ovog rada Ivanu Pucku, mag. ing. cheming., za pruženu pomoć i strpljivosti tijekom eksperimentalnog dijela te na svim korisnim savjetima.

Na kraju se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i uvijek bili podrška u životu.

Sinteza metakrilatnih tert-polimernih aditiva s funkcionalnim 2-(diizopropilamino)etil metakrilatom za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava dizela

SAŽETAK RADA

Dizelsko gorivo je naftna prerađevina kojemu se smanjenjem određenih komponenata čuva okoliš, ali gubi puni sjaj tog istog goriva. Svrha ovog rada je sinteza polimernih aditiva kojima je funkcija poboljšanje niskotemperaturnih svojstava dizelskog goriva. Sintetizirano je ukupno šest polimernih aditiva radikalnom polimerizacijom. Reakcija se odvijala izotermno pri 95 °C uz 70% inicijator Peroxan PO 70 tijekom 4 sata. Polimeri imaju različite udjele dugolančanih komonomera, oktadecil-metakrilat i dodecil-metakrilat: 1:1, 1:3, 3:1 i različite udjele metil-metakrilata (35%, 45%). Pripremljene su i formulacije polimernih aditiva koncentracije 2000 ppm s neaditiviranim dizelom kako bi se ispitalo djelovanje polimernih aditiva pri niskotemperaturnim svojstvima. Metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom i metodom ¹H nuklearnom magnetskom rezonancijom provjerena je čistoća sintetiziranih polimera u vidu zaostalih monomera te potvrđena struktura sintetiziranih polimera. Prema FTIR ATR i ¹H NMR analizi polimerni aditivi su zadovoljavajuće čistoće, točnije početni sastav smjese monomera približno odgovara sastavu sintetiziranog polimernog aditiva s 0,81% zaostalih monomera. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određene su temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije čistih polimernih aditiva i formulacija u dizelu. Spektri analize prikazuju kako porastom udjela oktadecil-metakrilat komonomera temperatura kristalizacije se povećava, dok kod formulacija aditiva s dizelom temperatura kristalizacije se snižava porastom udjela oktadecil-metakrilat komonomera. Morfologija kristalizacije *n*-parafina u dizelu praćena je optičkim mikroskopom s polarizacijom opremljenim hladnim postoljem. Uočena je promjena kristala formulacija polimernog aditiva MDO35-D5-31 koncentracije 2000 ppm u dizelu, kristali su manji i sferičnog oblika. Formulacija dizelskog goriva s dodatkom 2000 ppm aditiva provedena je po ASTM D5950 metodi koje je pokazalo poboljšanje točke tečenja dizelskog goriva dodatkom sintetiziranih polimernih aditiva.

Synthesis of methacrylate tert-polymer additives with functional 2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate for improvement of low-temperature diesel properties

SUMMARY

Diesel fuel is a petroleum product that, by reducing certain amounts of components, helps preserve the environment but loses the full potential of the fuel. The purpose of this study is to synthesize polymeric additives that improve the low-temperature properties of diesel fuel. A total of six polymeric additives were synthesized through radical polymerization. The reaction was carried out isothermally at 95 °C using 70% Peroxan PO 70 initiator for 4 hours. The polymers have different ratios of long-chain comonomers, octadecyl methacrylate, and dodecyl methacrylate: 1:1, 1:3, 3:1, and different ratios of methyl methacrylate (35%, 45%). Formulations of polymeric additives were prepared at a concentration of 2000 ppm with untreated diesel to investigate the effect of polymeric additives on the low-temperature properties. The purity of synthesized polymers in terms of residual monomers and the confirmed structure of the synthesized polymers were verified using Fourier-transform infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance method. According to the FTIR ATR and ¹H NMR analyses, the polymer additives exhibit satisfactory purity. More specifically, the initial composition of the monomer mixture approximately corresponds to the composition of the synthesized polymer additive with 0.81% residual monomers. Differential scanning calorimetry was used to determine the crystallization temperatures and enthalpies of crystallization for pure polymeric additives and formulations with diesel. The analysis spectra showed that as the ratio of octadecyl methacrylate comonomer increased, the crystallization temperature also increased, while in the additive formulations with diesel, the crystallization temperature decreased with the increase in the ratio of octadecyl methacrylate comonomer. The morphology of *n*-paraffin crystallization in diesel was observed using a polarizing optical microscope equipped with a cold stage. A change in the crystals of the 2000 ppm concentration formulation of the polymeric additive MDO35-D5-31 in diesel was observed, with smaller and spherical-shaped crystals. A formulation of diesel fuel with the addition of 2000 ppm additive was performed using the ASTM D5950 method, which showed an improvement in the pour point of diesel fuel with the addition of the synthesized polymeric additives.

SADRŽAJ RADA

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Polimeri	3
2.1.1. Reakcija polimerizacije.....	5
2.1.2. Radikalska polimerizacija.....	7
2.2. Dizelsko gorivo	9
2.2.1. Aditivi za goriva	10
2.2.2. Aditivi za niskotemperaturna svojstva.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. Materijali za sintezu polimera	14
3.1.1. Monomeri.....	14
3.1.2. Otapala	15
3.2. Radikalska polimerizacija polimernih aditiva.....	19
3.2.1. Sinteza polimernih aditiva	19
3.2.2. Pročišćavanje polimernih aditiva.....	20
3.2.3. Priprema formulacija dizelskog goriva i polimernih aditiva	21
3.3. Metode analize	22
3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR	22
3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija - ^1H NMR.....	23
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija – DSC	24
3.3.4. Optička mikroskopija s polarizacijom	25
3.3.5. Određivanje točke tečenja.....	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Određivanje čistoće i sastava polimernog aditiva	27
4.2. Ispitivanje toplinskih karakteristika polimernog aditiva i formulacije aditiva u dizelu. 30	
4.3. Određivanje morfologije kristalizacije formulacija aditiva s dizelskim gorivom.....	32
5. ZAKLJUČAK	34
6. LITERATURA.....	35

1. UVOD

Povijest čovječanstva usko je vezana uz korištenje energije. Od samih početaka čovjeka zabilježena je uporaba raznih oblika energije. Znanstvenici su istraživanjima došli do spoznaje da su se ljudi naučili koristiti vatrom prije 300 000-400 000 godina, temeljem toga drvo se može označiti kao prvi kemijski izvor energije koji je čovjek upotrebljavao. Zabilježeno je kako su Sumerani (6000 g. pr. Kr.) i Babilonsko carstvo (2500. g.-538. g. pr. Kr.) koristili fosilna goriva, točnije sirovu naftu i asfalt za proizvodnju cigle i vapna. Razlog tomu je bio njihova laka dostupnost pri površini zemlje, a 500 g. pr. Kr. događaju se prva iscrpljivanja zaliha fosilnih goriva kada su Perzijanci napustili korištenje istih i počeli se baviti obnovljivim izvorima energije.¹

Fancuz Etienne Lenoir i nijemac Nikolaus August Otto 1860-ih dizajnirali su vozila s vrlo niskom učinkovitošću motora. Rudolf Diesel imao je ideju dizajnirati snažniji motor relativno malih dimenzija sa znatno većom učinkovitošću od preko 90%, prema Carnotovoj teoriji. Diesel je u suradnji s Maschinen - fabrik Augsburg - Nürnberg (MAN), 1897. godine, napravio prvi prototip motora s unutarnjim izgaranjem. Motor je radio na principu da se kompresijom smjese zraka i goriva ostvaruje zapaljenje goriva pri vrlo visokom tlaku. Raznim pokusima došao je do zaključka kako je najpovoljnije gorivo srednji destilat nafte s vrelištem od 200 °C do 350 °C, a danas to gorivo zovemo po njegovom prezimenu dizel.²

Zaštita okoliša je jedna od najvažnijih zadaća u proteklih 20 godina. Korištenje fosilnih goriva, odnosno njihovo izgaranje, doprinosi u velikoj mjeri povećanju stakleničkih plinova. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do emisija štetnih CO₂, CO, NO_x, SO_x, čađe i PM čestica. Emisija CO₂ proporcionalna je količini proizvedene energije, što znači da bi se smanjenjem potrošnje energije smanjila i količina emisije CO₂. Važno je zato primijeniti odgovarajuće propise za smanjenje štetnih emisija, za zaštitu okoliša, istovremeno pronaći načine kako bi se poboljšala kvaliteta goriva, energetska učinkovitost, dizajn vozila i motora. To zahtijeva zajedničke inženjerske napore za uvođenje učinkovitijih goriva, boljih energetske sustava te novih materijala i procesa.³

Dizelsko gorivo kroz godine iskorištavanja drastično mijena prvotnu kvalitetu. Smanjenjem sadržaja aromata mijenja se topljivost parafina, smanjuju se udjeli olefina i sumpora, uz sve navedene promijene dolazi i do smanjenja duljine lanaca parafina. Smanjenjem točke vrenja

dizelsko gorivo mijenja gustoću pa se kaže da je postalo lakše. Ove promjene zahtijevaju odgovarajuće prilagodbe, a jedna od poboljšanja kvalitete dizelskog goriva su dodatak aditiva, koji mogu biti polimeri.³

U povijesti su se periodi razvoja čovječanstva nazivali po materijalima poput kamenog, brončanog i željeznog doba, što nam ukazuje kako je napredak tehnologije i društva direktno povezan sa razvojem novih materijala. Danas se polimerni materijali koriste u svakom aspektu našega života i teško je zamisliti život bez njih. Stoga današnje doba možemo sa sigurnošću nazvati polimerno doba. Polimeri su s ljudima od samog početka vremena. Oni čine osnovu života, točnije sva živa bića građena su od polimera. Sredinom 20. stoljeća polimeri se počinju upotrebljavati u puno većoj mjeri koja ne prestaje do dana današnjeg. Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa koje imaju širok raspon od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.^{4,5} Jedna od vrlo važnih uloga polimernih materijala je u modificiranju svojstava goriva. Za njih kažemo da su svestrane molekule jer mogu reagirati s niskomolekularnim tvarima ili drugim polimerima, mogu im se prilagoditi njihove molekularne mase i funkcionalne skupine pričvrstiti na različitim položajima.³ Potrošnja polimera se svake godine sve više povećava, a u godinama koje dolaze sigurno će nastaviti rasti.^{4,5}

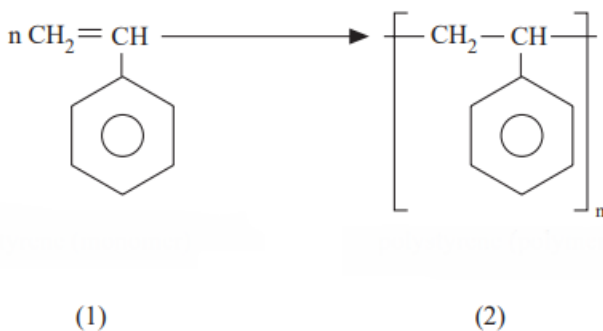
U ovom radu sintetizirati će se aditivi za niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva na osnovi polimetakrilata. Korišteni komonomeri za sintezu polimera su metil-metakrilat (MMA), dodecil-metakrilat (DDMA), oktadecil-metakrilat (ODMA) i 2-(diisopropilamino)etil-metakrilat (DIPOAEMA).

Cilj ovog rada bio je ispitati kako promjena sastava polimernog aditiva dodanog u dizelsko gorivo utječe na niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa koji imaju širok raspon od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.⁴ Riječ polimer izvedena je iz klasičnih grčkih riječi, poly u prijevodu "mnogo" i meros što znači "dijelovi" ⁶, a prvi put ju je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine.⁴ Jednostavnije rečeno, polimer je molekula dugog lanca koja se sastoji od velikog broja ponavljajućih jedinica identične strukture. Komercijalni naziv za polimere je plastika.⁶ Na slici 1. prikazana je reakcija nastanka polistirena. Pod brojem (1) je molekula stirena (C₈H₈) koja ima dvostruku vezu. Znanstvenici su pronašli metode kako razdvojiti tu dvostruku vezu, a rezultat je dobivena struktura pod brojem (2) odnosno polimer polistiren (C₈H₈)_n. Stiren je monomer, koji se definira kao svaka molekula koja se može pretvoriti u polimer reagiranjem s drugim molekulama iste ili različite vrste.⁵



Slika 1. Reakcija nastanka polistirena.⁵

Postoji mnoštvo podjela polimera poput podjele po kemijskoj strukturi, po mehanizmu polimerizacije, po fizičko-mehaničkim svojstvima, a najosnovnija je na prirodne (biopolimeri) i sintetske polimere.⁶ Razlika ove dvije skupine polimera je da prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima, a sintetski sintezom niskomolekularnih tvari pri čemu nastaju makromolekule.⁴ Enzimi, nukleinske kiseline i proteini su polimeri biološkog porijekla.⁵ Osnovna razlika između ove dvije vrste polimera je u strukturi i veličini polimernog lanca. Prirodni polimeri

su makromolekule točno određenog sastava, veličine i strukture. Sintetski polimeri sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica prosječne veličine i nasumične strukture.⁴

Sintetski polimeri dijele se na:

- Anorganski polimeri - polimeri koji nemaju ugljikove atome u svom osnovnom lancu. To su silikoni, polisilani, polifosfazeni, poligermani i polistanani.
- Organski polimeri - čiji je glavni lanac sačinjen od C atoma. Osnovna sirovina iz koje se dobivaju monomeri je nafta, a iz nje se dalje sintetiziraju polimeri organskog je porijekla. Kada se govori o polimerima misli se gotovo isključivo na organske polimere. Uobičajeni organski polimeri su polipropilen-PP, polistiren-PS, poli(etilentereftalat)-PET, poli(vinilklorid)-PVC, poliuretan-PUP, najlon, poli(metilmetakrilat)-PMMA.

Najveću i najširu primjenu imaju polimeri organskog porijekla jer su im polazne sirovine relativno jeftine i do sada su najviše istraživani. Polimeri anorganskog porijekla svakim danom se sve više istražuju i nalaze sve veću primjenu. Za njih se može reći da njihovo vrijeme tek dolazi.⁴

Polimerni materijali imaju široku primjenu i upotrebu koja je vidljiva u najrazličitijim segmentima ljudskog života. Polimeri su odjeća (pamučne majice, poliester čarape), obuća (guma), sportska oprema, igračke, dijelovi za automobile i avione. U kozmetici su četkice za zube izrađene od najlona, a drška od polietilena. U medicini polimeri se koriste za mekane kontaktne leće (poliakriilamida), umjetne zube i zubne plombe (poliakrilat). Kostí se, također, izrađuju od polimera. Primjer su umjetni kukovi polietilena visoke gustoće (HDPE), a danas sve više u kombinaciji s anorganskim materijalima. U primjerima su navedeni polimeri sintetskog, ali i prirodnog podrijetla. Neki od prirodnih polimera kao materijal su prirodna koža, prirodna guma, svila, škrob, celuloza i celulozni derivati.⁴

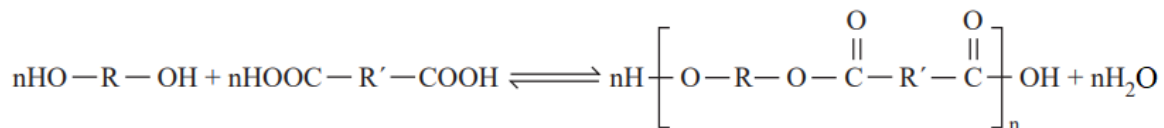
2.1.1. Reakcija polimerizacije

Reakcija polimerizacije je kemijska reakcija u kojoj monomeri, niskomolekularni spojevi, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama tvore makromolekule (polimere). Dije se s obzirom na mehanizam rasta lanca i medij polimerizacije. Medij polimerizacije dijeli se na dvije skupine:

- Homogene polimerizacije - u otopini i u masi
- Heterogene polimerizacije - u masi, otopini, suspenziji, emulziji, plinskoj fazi i međupovršinske polikondenzacije.

Jedna od klasifikacija polimera je klasifikacija na temelju mehanizma rasta lanca. Klasificiraju se kao kondenzacijski, adicijski ili polimeri s otvaranjem prstena, ovisno o vrsti reakcije koja je uključena u njihovu sintezu.

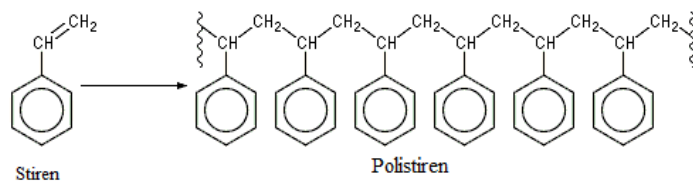
Kondenzacijski polimeri nastaju reakcijom dviju molekula (monomeri, dimeri, trimeri) koji u bilo kojem trenutku mogu stvoriti veću molekulu. Kondenzacijska polimerizacija, ili stupnjevita kondenzacija, kao reakcija prati oslobađanje male molekule u obliku vode, plina ili soli, te dolazi do postupne reakcije između reaktivnih kemijskih skupina ili funkcionalnih skupina na reagirajućim molekulama. Ova vrsta polimerizacije prati trend stupnjevitog rasta polimernog lanca: monomer + monomer = dimer, dimer + monomer = trimer... Primjer kondenzacijske polimerizacije je stvaranje poliestera reakcijom glikola i karboksilne kiseline.



Slika 2. Kondenzacijska polimerizacija stvaranja poliesteru.

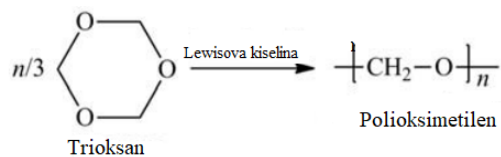
Adicijska polimerizacija ili lančana polimerizacija je reakcija u kojoj se monomeri dodaju jedan za drugim u brzo rastući lanac. Postoje glavna tri koraka ove reakcije, a to su početak (inicijacija), širenje (propagacija) i završetak (terminacija). Primjer adicijske

polimerizacije nastanka polistirena uzastopnim dodavanjem monomera stirena prikazan je na slici 3.



Slika 3. Primjer adicijske polimerizacije nastanka polistirena.

Primjer polimerizacije s otvaranjem prstena (slika 4.) je polimerizacija trioksana gdje se dobije polioksimetilen (inženjerska termoplastika).^{5,6}



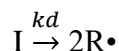
Slika 4. Polimerizacija polioksimetilena reakcijom otvaranja prstena.

2.1.2. Radikalna polimerizacija

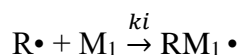
Poput ostalih lančanih polimerizacija, radikalna ima tri glavna stupnja: inicijacija, propagacija i terminacija.

Inicijacija je prvi stupanj radikalne polimerizacije u kojem monomer spontano apsorpcijom topline, svjetla ili visokoenergetskog zračenja stječe aktivno mjesto. Najčešće se postiže dodavanjem spojeva koji se zovu inicijatori. Sastoji se od dva stupnja – disocijacije inicijatora i asocijacija monomera. Inicijatori su slabi organski spoj koji se mogu razgraditi termički ili zračenjem, a time proizvode slobodne radikale. Nisu katalizatori, što znači da se mijenjaju tijekom polimerizacije, ali pokreću inicijaciju lanaca i vrše ubrzavajući utjecaj na brzinu polimerizacije. To su većinom peroksidi ili azo spojevi.

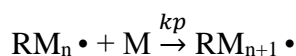
Disocijacija inicijatora na 2 radikala prikazan je kemijskom jednačbom:



U drugom stupnju inicijacije - asocijacija monomera događa se reakcija radikala s monomerom tvoreći novi radikal, čime završava prvi stupanj radikalne polimerizacije – inicijacija:

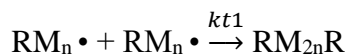


Sljedeći stupanj naziva se propagacija u kojem monomer ima sposobnost adiranja drugih monomera u vrlo kratkom vremenu, a aktivni centar se kontinuirano premješta na kraj rastućeg lanca polimera:



Posljednji stupanj radikalne polimerizacije naziva se terminacija, a u njemu se završava rast polimernog lanca. Reakcija terminacije može se odviti na dva načina:

- A) Terminacija kombinacijom ili spajanje u kojem dva rastuća polimerna lanca reagiraju, međusobno uništavajući aktivni rast lanaca i stvarajući jedan polimer.



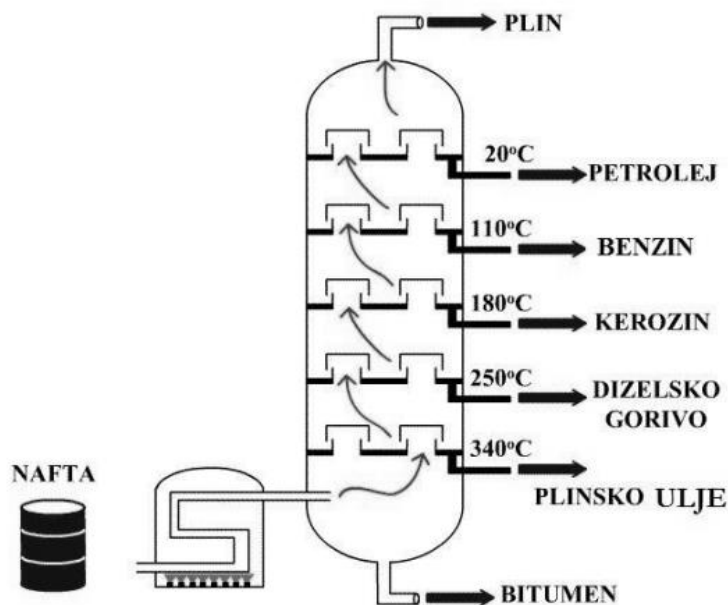
B) Reakcijom disproporcioniranja se labilni atom, obično reaktivni vodik, prenosi s jednog polimernog radikala na drugi čime nastaju dva polimera. U ovom slučaju će jedan prekinuti lanac imati nezasićenu ugljikovu skupinu, a drugi zasićeni kraj lanca.



Koji će od stupnjeva terminacije dominirati ovisi o prirodi reagirajućeg monomera i o temperaturi. Terminacija kombinacijom prevladava na niskim temperaturama, a disproporcioniranje pri visokim, upravo iz razloga što zahtijeva energiju za kidanje kemijskih veza.^{5,6}

2.2. Dizelsko gorivo

Sirova nafta je smjesa ugljikovodika s vrlo širokim rasponom vrelišta.³ Sva goriva na osnovi ugljikovodika potječu iz sirove nafte koja prolazi kroz proces rafiniranja koji se naziva destilacija. Ovaj proces će dati različite vrste goriva, od teškog loživog ulja do dizela i benzina (slika 5.).⁷



Slika 5. Osnovni dijelovi frakcijske destilacije nafte.⁸

Dizelsko gorivo složena je smjesa proizvedena frakcijskim destilacijama sirove nafte na temperaturama od 200 °C do 350 °C. Sastoji se od 64% alifatskih ugljikovodika (C₉-C₂₀), 35% aromatskih ugljikovodika (uključujući benzen i policikličke aromatske ugljikovodike) i 1-2% olefinskih ugljikovodika. Ima vrelište u rasponu od 163-357 °C.⁹

Dizelskog goriva može se sastojati od 20% relativno teških parafinskih ugljikovodika, koji imaju ograničenu topljivost.¹⁰ Visoki cetanski broj dizelskog goriva posljedica je ravnolančanih parafinskih ugljikovodika. Ovi spojevi nepovoljno utječu na svojstva hladnog tečenja dizela, jer imaju visoku točku leđišta i talože se tvoreći igličaste kristale. Kristali su dovoljno veliki da

ometaju pumpanje i začepi filtre motora. Ova pojava može se spriječiti aditivima za gorivo. Standardna ispitivanja za vozila s dizelskim motorima koriste filtre s porama od 5 μm . Zato je važno primijeniti aditive koji omogućuju kontinuirani dovod goriva kroz tako male filtre za pore, pri niskim temperaturama.³

Glavni zahtjevi kvalitete dizelskog goriva su sljedeći: lako paljenje i dobro izgaranje, nizak sadržaj sumpora, odgovarajuća gustoća, dobar hladni protok - točka začepjenja hladnog filtra pogodna za različite klimatske uvjete, dobra stabilnost pri skladištenju, nizak sadržaj olefina i drugih spojeva podložnih stvaranju smole, jednostavnost miješanja s alternativnim komponentama, optimizirani sadržaj aditiva, netoksičnost, jednostavno rukovanje, niski troškovi proizvodnje, dosljedna kvaliteta.³

Dizelska goriva klasificirana su prema tipu motora koji se koriste za gorivo i domet od 1-D (motori velike brzine, česte promjene opterećenja) do 4-D (motori male brzine).⁹

Glavne namjene dizelskog goriva su: cestovni i željeznički prijevoz, pomorski transport, upotreba izvan ceste (uglavnom rudarstvo, građevinarstvo i sječa), proizvodnja električne energije, vojni prijevoz.¹¹

2.2.1. Aditivi za goriva

Aditivi imaju dugu povijest upotrebe u gorivima.¹² Koriste se u naftnoj industriji od 1920-ih. U početku su se za poboljšanje kvalitete goriva koristili poboljšivači cetanskog i oktanskog broja, poput *tetra*-etil-olova, bojila i antioksidansi. Aditivi za kontrolu naslaga, sredstva za poboljšanje protoka dizela i deemulgatori razvijeni su 1960-ih.³

Aditivi za dizelsko gorivo imaju potencijal poboljšati kvalitetu dizelskog goriva s obzirom na emisije, buku, performanse motora, istovremeno nudeći fleksibilnost u optimizaciji troškova proizvodnje rafinerija.¹⁰ Koncentracije aditiva u gorivima nisu regulirane.³

U nastavku je druga podjela u dvije klase:

1. Aditivi koji utječu na izgaranje goriva: sredstva za poboljšanje paljenja i izgaranja, katalizatori za regeneraciju uređaja i deterdženti.
2. Aditivi koji utječu na skladištenje i protok: antioksidansi, sredstva protiv korozije, sredstva protiv pjene, biocidi, aditivi za niskotemperaturne uvjete.¹⁰

U modernim automobilskim gorivima koristi se kombinacija nekoliko kemijskih aditiva kako bi gorivo moglo zadovoljiti željenu razinu učinkovitosti. Aditivi za goriva se koriste i u drugim naftnim proizvodima kao što su lož ulje, zrakoplovna goriva i maziva kako bi se poboljšala njihova učinkovitost.³

U daljnjem tekstu slijede primjeri dva aditiva za dizelsko gorivo i njihova objašnjenja.

Jedan primjer aditiva za dizelsko gorivo su aditivi protiv pjenjenja. Dizelsko gorivo pri punjenju spremnika goriva, odnosno postupku pumpanja, ima tendenciju da se pjeni. Osobni automobili imaju relativno mali spremnik i cijevi uskog promjera što može uzrokovati prelijevanje pjene. Aditivi protiv pjenjenja koriste se upravo iz navedenog razloga, odnosno protiv stvaranja pjene goriva. Ovi aditivi kao kemijske tvari smanjuju mjehuriće goriva svojom niskom površinskom apsorpcijom. To su tvari poput polisiloksana, kopolimera silicijevog dioksida i polietera, a koriste se zajedno s kootapalom.³

Aditivi za bojanje su aditivi koji se koriste za razlikovanje proizvoda iste namjene, ali različite kvalitete i karakteristike tijekom skladištenja. Bojanje je bitno, no važno je naglasiti kako boje ne mijenjaju druga svojstva goriva. Najčešće korištene boje su antrakinon (plava boja) i njegovi derivati, azospojevi (crvena boja) i ftalocijanin i njegovi derivati. Boje su vidljive tek s nekim drugim reagensom.³

2.2.2. Aditivi za niskotemperaturna svojstva

Aditivi za niskotemperaturna svojstva vrsta su kemijskih aditiva koji pripadaju raznim klasama polimera i kopolimera s različitim stupnjevima polimerizacije i molekularnih masa, a dodaju se uljima, mazivima i gorivima na bazi nafte kako bi smanjili točku tečenja. Točka tečenja je temperatura pri kojoj tekućina postaje toliko viskozna da više ne teče slobodno, što otežava pumpanje ili izlivanje. Učinkovitost aditiva ovisi o prirodi parafina, njihovoj koncentraciji, strukturi određenog polimera i molekularnim masama.

Razlog potrebe za aditivima i ponašanja dizela pri niskim temperaturama leži u prirodi, količini i raspodjeli *n*-parafina u frakcijama dizela. Postoje različiti *n*-parafinski spojevi koji mogu biti sastavljeni od C₁₀-C₂₂ ugljikovodika, a ovise o izvoru sirove nafte i procesima rafiniranja.^{3,12}

Polimeri koji se u današnje vrijeme koriste su polimetilarilati, kopolimeri etilen vinil acetata, kopolimeri fumarat vinil acetata, alkilirani i acilirani polistireni, poliolefini, alifatski amin oksidi i oksidirani voskovi.³

Postoje razna istraživanja na temu aditiva za niskotemperaturna svojstva dizela.

Xue i suradnici istraživali su utjecaj polimera alkil-metakrilata (R_nMC), benzil-metakrilata (MB) i N-vinil-2-pirolidona (NVP) kao aditive za niskotemperaturna svojstva dizela. Istraživanje je pokazalo kako je dodatak terpolimera C₁₄MC-MB-NVP (15:1:1) u koncentraciji od 2000 ppm bio najneučinkovitiji pri smanjenju točke prestanka tečenja goriva, terpolimer C₁₆MC-MB-NVP (5:1:1) koncentracije 2000 ppm je pokazao najnižu točku filtrabilnosti, a njihovi kombinirani aditiv najbolji učinak na obje karakteristike istovremeno. Pri praćenju morfologije kristala zaključili su kako dodatak 2000 ppm C₁₆MC-MB-NVP (5:1:1) u dizel najpovoljnije utječe na smanjenje točke tečenja. Kristali su bili ravnomjerno raspoređeni i oblikovani u kuglaste čestice, a snižavanjem temperature količina taloženih kristala voska se postupno povećavala. Formulacija dizela i kombinacije aditiva (C₁₆MC-MB-NVP (5:1:1) i C₁₄MC-MB-NVP (15:1:1)) pokazala je najbolji utjecaj na niskotemperaturna svojstva. Dodatkom sintetiziranih polimernih aditiva u dizel pozitivno se odvijaju slijedeće promjene: smanjenje viskoznosti, poboljšanje morfologije kristala, odgoda temperature taloženja kristala voska te agregacije kristala voska i dizela.¹³

Han i suradnici istraživali su sintezu i svojstva alkil-metakrilata (R_nMC) i benzil-metakrilat kopolimera kao aditiva za niskotemperaturna svojstva goriva. Rezultati su pokazali kako je formulacija aditiva MB- $C_{14}MC$ (1:10) pri 3000 ppm u dizelu najviše snizio temperaturu prestanka tečenja goriva i točku filtrabilnosti, efikasno odgodio nastanak kristala voska pri nižim temperaturama i povoljno utjecao na morfologiju, veličinu i aglomeraciju kristala voska čime je donesen zaključak kako je sintetizirani aditiv izvrsno djeluje na niskotemperaturna svojstva dizela.¹⁴

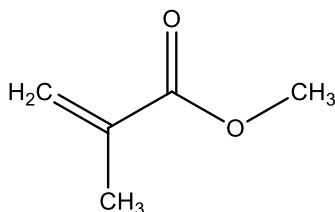
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali za sintezu polimera

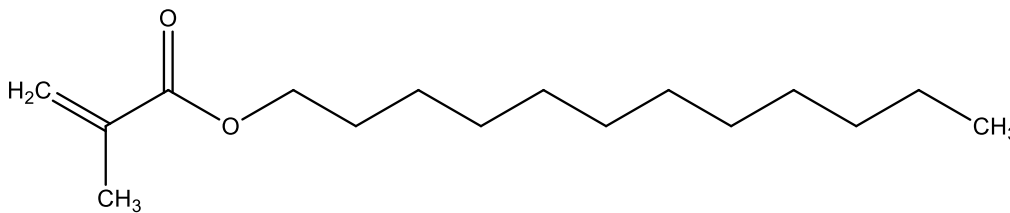
3.1.1. Monomeri

Za sintezu polimernog aditiva korištena su četiri različita metakrilatna monomera.

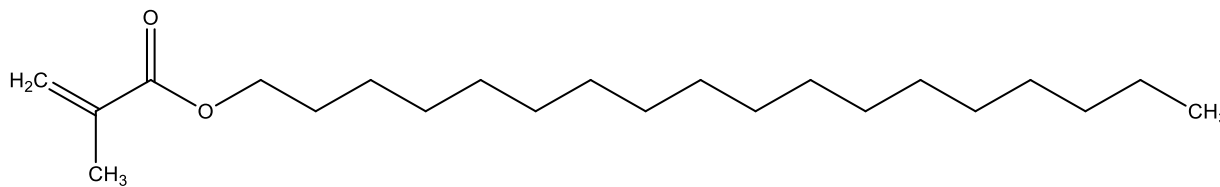
- Metil-metakrilat (MMA): $M = 100,12 \text{ g/mol}$, $t_v = 101 \text{ }^\circ\text{C}$



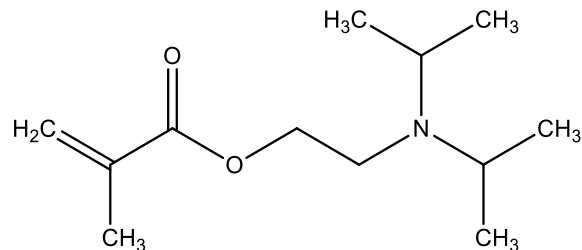
- Dodecil-metakrilat (DDMA): $M = 254,41 \text{ g/mol}$, $t_v = 307 \text{ }^\circ\text{C}$



- Oktadecil-metakrilat (ODMA): $M = 338,57 \text{ g/mol}$, $t_v = 414,3 \text{ }^\circ\text{C}$

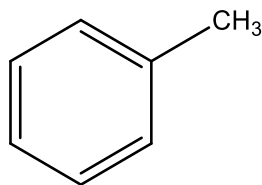


- 2-(Diisopropilamino)etil-metakrilat (DIPOAEMA): $M = 213,32 \text{ g/mol}$, $t_v = 226,7 \text{ }^\circ\text{C}$

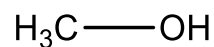


3.1.2. Otapala

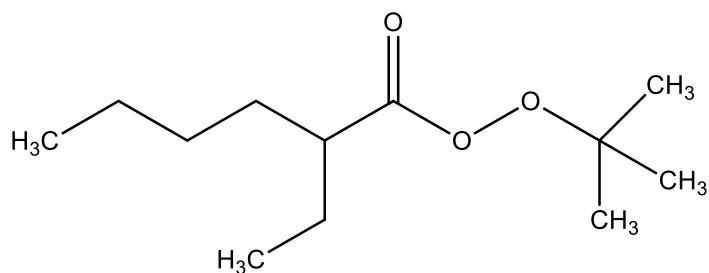
- Kao otapalo u kojem se provodila reakcija radikalne polimerizacije koristio se toluen: $M = 92,14 \text{ g/mol}$, $t_v = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$



- Kao neotapalo za pročišćivanje polimernih aditiva koristio se metanol: $M = 32,04 \text{ g/mol}$, $t_v = 64,7 \text{ }^\circ\text{C}$



- Inicijator reakcije je Peroxan PO 70 - 70% *tert*-butil-peroksi-2-etilheksanoat: $M = 216,30 \text{ g/mol}$, $t_{1/2} = 1 \text{ h}$ pri $91 \text{ }^\circ\text{C}$

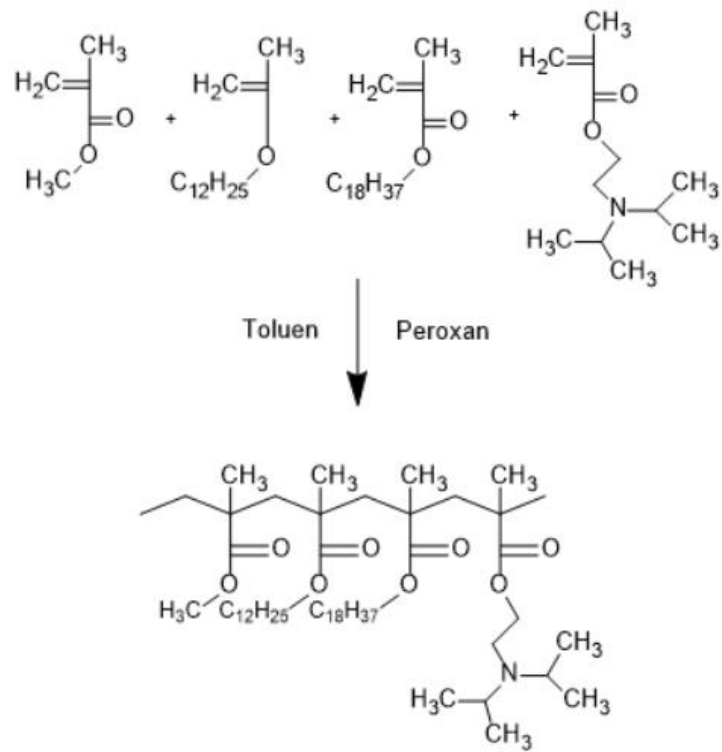


- Neaditivirani dizel se koristio kao formulacija s polimernim aditivima za ispitivanje niskotemperaturnih svojstava aditiviranog dizela. Svojstva neaditiviranog dizela prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva neaditiviranog dizela.

Svojstvo	Vrijednost	Metoda
Cetanski broj	53,4	EN ISO 4264
Temperatura tečišta	-18 °C	ASTM D5950
Sadržaj sumpora	7,0 mg/kg	EN ISO 20846
Gustoća pri 15 °C	826,1 kg/m ³	EN ISO 12185

Reakcija sinteze polimernog aditiva prikazana je na slici 6.



Slika 6. Reakcija sinteze polimernog aditiva.

U tablicama 2. i 3. prikazani su molarni udjeli sintetiziranih polimera.

Tablica 2. Sastav sintetiziranih polimernih aditiva s 35% udjelom metil-metakrilata

Monomer	Molarni udjeli, %		
Metil-metakrilat (MMA)	35	35	35
Dodecil-metakrilat (DDMA)	30	45	15
Oktadecil-metakrilat (ODMA)	30	15	45
2-(Diisopropilamino)etil-metakrilat (DIPOAEMA)	5	5	5

Tablica 3. Sastav sintetiziranih polimernih aditiva s 45% udjelom metil-metakrilata

Monomer	Molarni udjeli, %		
Metil-metakrilat (MMA)	45	45	45
Dodecil-metakrilat (DDMA)	25	37,5	12,5
Oktadecil-metakrilat (ODMA)	25	12,5	37,5
2-(Diisopropilamino)etil-metakrilat (DIPOAEMA)	5	5	5

3.2. Radikalska polimerizacija polimernih aditiva

3.2.1. Sinteza polimernih aditiva

Prije same sinteze polimernog aditiva potrebno je pripremiti reakcijsku smjesu. Određivanje udjela odabranih monomera, izračun mase željenih monomera i polimera, otapala toluena i odabir odgovarajućeg inicijatora su prvi koraci pripreme za sintezu polimernog aditiva. Slijedi vaganje i sjedinjavanje svih komponenata u bočicu od 25 mL u koju se stavi magnetič te je bočicu potrebno dobro zatvoriti.

Reakcija sinteze polimernog aditiva, prikazana na slici 7., odvija se u bočici od 25 mL koja je uronjena u posudu s uljnom kupelji na grijaču, koji je ujedno i magnetska mješalica. Temperatura reakcije je $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), a sinteza je prekinuta nakon 4 sata.



Slika 7. Aparatura za sintezu polimernog aditiva.

3.2.2. Pročišćavanje polimernih aditiva

Reakcijska smjesa se nakon sinteze pročišćava postupkom pretaloživanja u metanolu, prikazan na slici 8., u kojemu su topljivi potencijalno neizreagirali monomeri dok se željeni produkt, sintetizirani polimer, ne otapa u metanolu te zaostaje kao bijeli talog. U čašu se ulije 150 mL metanola, a paralelno, uz brzo miješanje staklenim štapićem, se ulijeva reakcijska smjesa. Nakon pretaloživanja metanol se izlijeva u kemijski otpad predodređen za odlaganje alkohola. Ponavlja se još jedno ispiranje s 50 mL metanola. Nakon pretaloživanja polimer se prebaci u teflonski kalup i nosi u vakuum sušionik.

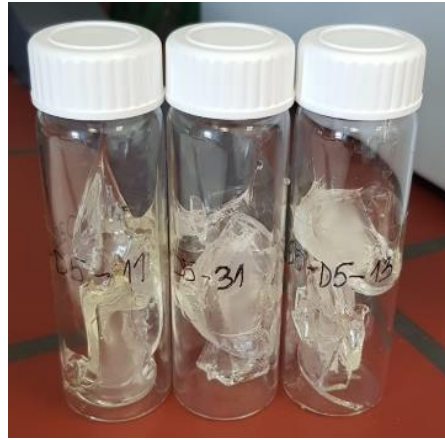


Slika 8. Proces pretaloživanja polimera u metanolu.

Vakuum sušionik (slika 9.) Colo CVDC25E podešava se na temperature vrelišta metanola i toluena kako bi zaostali metanol i toluen isparili, a polimer ostao zadanog sastava bez nečistoća. Nakon određenog vremena na površini polimerne taline više ne izlaze mjehurići što ukazuje da su otapala isparila. Sušenjem polimer iz bijele boje prelazi u prozirn, gumenu, ljepljivu masu i prebacuje se u bočice (slika 10.) u kojima se čuva.



Slika 9. Vakuom sušionik Colo CVDC25E.



Slika 10. Sintetizirani polimeri u bočicama.

3.2.3. Priprema formulacija dizelskog goriva i polimernih aditiva

Prvi korak u pripremu formulacija je odvaga čistog polimernog aditiva između 10-30 mg. Zatim se računa masa dizela da se dobije maseni udio 2000 ppm te važe. Polimer i dizel se pomiješaju ručno kružnim pokretima u bočice od 25 mL i ostave preko noći kako bi se sa sigurnošću sav polimer otopio u dizelu.

3.3. Metode analize

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom – FTIR

FTIR je kratica za Infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom, poželjnu metodu infracrvene (IR) spektroskopije. Uzorak apsorbira dio IC zračenja, a dio ga propušta (prenosi). Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju, stvarajući molekularni otisak uzorka. FTIR je analitička tehnika koja analizira različite materijale, a budući da svaki materijal ima jedinstven sastav i prema tome različit raspored atoma, dva spoja ne proizvode potpuno isti IC spektar.

FTIR spektroskopija ima prednost nad ostalim metodama IC spektralne analize iz nekoliko razloga: nedestruktivna tehnika, precizna metoda koja ne zahtijeva vanjske kalibracije, velika optička propusnost, mehanički jednostavan, može povećati brzinu prikupljajući skeniranje svake sekunde.¹⁶ U ovom radu provodila se FTIR ATR metoda.

Analiza se provodila na FTIR spektrometru Perkin-Elmer model Spectrum One prikazan na slici 11., a korišteni program je *Spectrum*. Prvi korak prije paljenja programa je skidanje poklopca na uređaju i čišćenje površine kristala ZnSe acetonom. Snimanjem uzorka "0", referentni uzorak, provjerava se čistoća površine, a nakon što je ustanovljeno da je površina čista može se početi s analizom. Za mjerenje spektra bilo je potrebno 10-15 mg uzorka koji se direktno stavio na kristal uređaja. FTIR ATR tehnikom analizirala se čistoća polimernih aditiva, odnosno zaostali alkohol i monomeri.



Slika 11. FTIR spektrometar Perkin-Elmer model Spectrum One.

3.3.2. Nuklearna magnetska rezonancija - ^1H NMR

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je spektroskopska tehnika u analitičkoj kemiji koja detektira energiju apsorbiranu promjenama u stanju spina jezgre. Pobuda jezgri potaknuta je radiovalnim zračenjem, a za stvaranje osnovnog i pobuđenog stanja potrebno je postojanje vanjskog magnetskog polja.¹⁷

Primjenjuje se za određivanje strukture, sastava, konformacije, grananja te za određivanje prosječne molekulske mase topivih polimernih aditiva. Podaci o raspodjeli vodika, odnosno ugljika, po funkcijskim skupinama dobivaju se izravnim mjerenjima spektara ^1H i ^{13}C NMR.¹⁸

NMR analiza provodila se na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu na NMR spektrometru Bruker Avance Neo 600 MHz / 54 mm Ascend (slika 12.). Snimljeni ^1H NMR spektri obrađeni su u programu *TopSpin*. Za ^1H NMR analizu bilo je potrebno odvagati kruti uzorak od 40-50 mg. Nuklearnom magnetskom rezonancijom cilj je bio odrediti čistoću i sastav uzoraka.



Slika 12. NMR spektrometru Bruker Avance Neo 600 MHz / 54 mm Ascend.

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija – DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. DSC analizom moguće je pratiti fazne transformacije i termodinamičke parametre tijekom kontroliranog zagrijavanja/hlađenja materijala. Ovom tehnikom toplinske analize može se odrediti temperatura staklastog prijelaza polimera, temperatura kristalizacije, temperatura taljenja, postotak kristalnosti polimera, specifični toplinski kapacitet, kinetika i brzina reakcije, termička i termooksidativna stabilnost materijala, čistoća...¹⁵

Kalorimetar na kojem su analizirani polimerni aditivi je uređaj DSC823 MettlerToledo, koji je prikazan na slici 13. DSC metoda kojom su analizirani uzorci sastojala se od početnog izotermnog koraka na 45 °C (1 min), zatim hlađenja od 45 °C do -80 °C (10 °C/min) te zagrijavanja do 25 °C (25 °C/min).

Odvaga uzorka za mjerenje bila je između 10-20 mg. Uzorak se stavlja u aluminijsku lađicu koja se poklopi i zatvori u preši. Slika 14. prikazuje prešu za prešanje aluminijskih lađica za potrebe DSC mjerenja. Lađica s uzorkom se stavlja na mjesto namijenjeno za uzorak, a pokraj njega se nalazi referentni uzorak. Sva mjerenja provedena su u atmosferi dušika. DSC analizom i odabranom metodom željeli smo odrediti temperaturu i entalpiju kristalizacije.



Slika 13. DSC823 MettlerToledo uređaj.



Slika 14. Preša za prešanje aluminijskih lađica za DSC mjerenje.

3.3.4. Optička mikroskopija s polarizacijom

Za potrebe ispitivanja morfologije kristala korišten je optički mikroskop s polarizacijom Olympus BX53M uz kameru Olympus SC50 prikazan na slici 15. Na mikroskop je postavljeno postolje za hlađenje Microptik MHCS120-XY, a na njega je povezan kriostat Julabo FP80. Program korišten za fotografiranje je Olympus Stream Essentials. Snimanje uzorka je na tamnom polju, a uvećanje 100x. Uzorak otopljenog polimernog aditiva u dizelu stavi se na stakalce i postavi na mikroskop. Ispitivanjem uzorka na optičkom mikroskopu cilj je bio promatrati morfologiju kristala.



Slika 15. Optički mikroskop s polarizacijom Olympus BX53M.

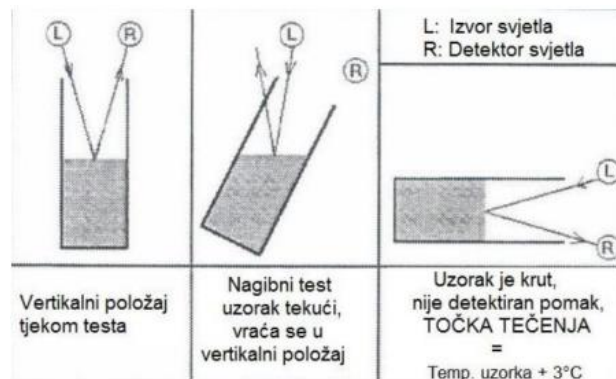
3.3.5. Određivanje točke tečenja

Formulacija polimernog aditiva i dizela ulije se 45 mL uzorka u staklenu kivetu od 100 mL te postavi u uređaj za određivanje točke tečenja. Hlađenje uzorka se odvija u intervalu od 3 °C. Kiveta se na određenoj temperaturi pomiče iz vertikalnog u vodoravni položaj i time provjerava je li došlo do temperature tečenja svakih 3 °C.

Prvi nagib se događa pri -9 °C, a za očekivanu vrijednost tecišta je zadano na -18 °C zbog izmjerenih svojstva neaditiviranog dizela. Ispitivanje je prekinuto kada se nakon 5 sekundi stajanja u vodoravnom položaju uzorak ne pomiče. Jedno mjerenje je trajalo otprilike 3 sata. Uređaj za određivanje točke tečenja je Koehler K77000 (slika 16.) prema standardu ASTM D5950. Na slici 17. prikazan je princip određivanja točke tečenja.



Slika 16. Uređaj za određivanje točke tečenja Koehler K77000.

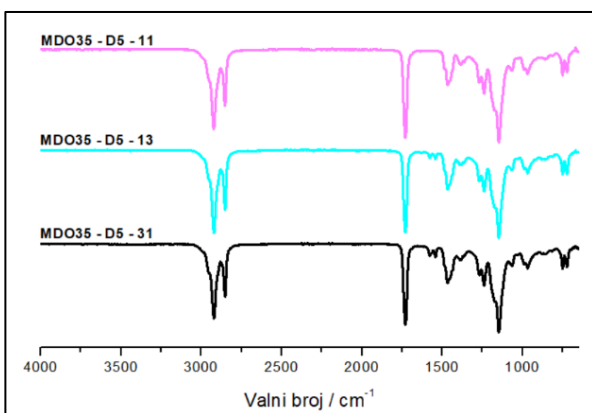


Slika 17. Princip određivanja točke tečenja.

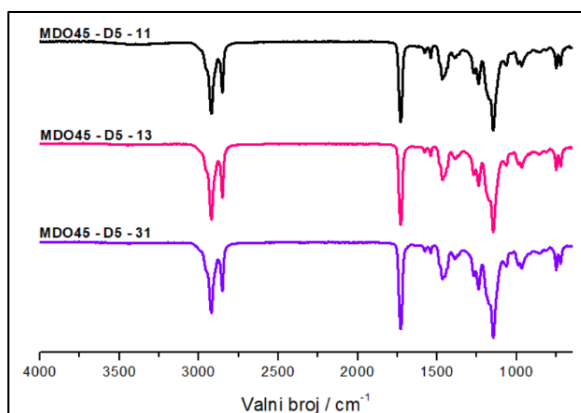
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje čistoće i sastava polimernog aditiva

Prije samog miješanja polimernih aditiva s dizelom, provelo se ispitivanje sintetiziranih polimernih aditiva metodom FTIR ATR. Cilj analize bio je preliminarno provjeriti čistoću polimera, odnosno da nema zaostalih monomera i alkohola. Na slikama 18. i 19. prikazani su FTIR spektri svih sintetiziranih polimernih aditiva. Slika 18. sadrži spektre polimernog aditiva sustava MDO35 s 35% udjelom metil-metakrilata i 5% udjelom 2-(diisopropilamino)etil-metakrilata te različitim udjelima monomera dodecil-metakrilat i oktadecil-metakrilat. Slika 19. prikazuje spektre sustava MDO45 s 45% udjelom metil-metakrilata i 5% udjelom 2-(diisopropilamino)etil-metakrilata, a različitim udjelima monomera dodecil-metakrilat i oktadecil-metakrilat.



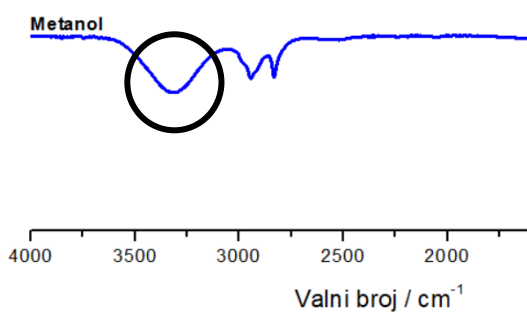
Slika 18. FTIR spektar polimernog aditiva s molarnim udjelom MMA 35.



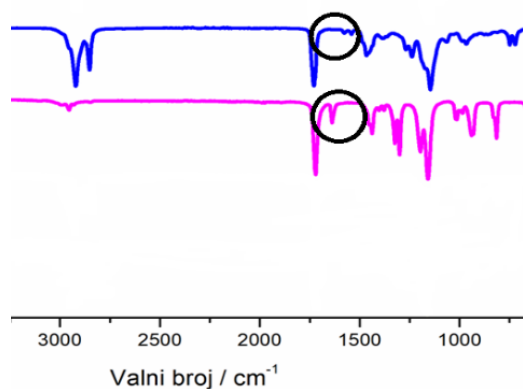
Slika 19. FTIR spektar polimernog aditiva s molarnim udjelom MMA 45.

Provedbom FTIR ATR metode bila su karakteristična dva signala kojima se može analizirati čistoća polimernog aditiva u vidu zaostalih monomera i alkohola. Signal pri 3700-3584 cm⁻¹ je O-H signal, odnosno prikaz zaostalog alkohola. Kao što se vidi na grafovima u polimernim aditivima nema zaostalog alkohola. Drugi karakteristični signal je pri 1620-1566 cm⁻¹ koji označava C=C skupinu, odnosno monomere. Na slici 20. prikazan je primjer karakterističnog

signala pri $3700\text{-}3584\text{ cm}^{-1}$, što označava OH skupinu. Slika 21. uspoređuje monomer (ljubičasta boja) s karakterističnim signalom pri $1620\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$, koji označava C=C skupinu, i sintetizirani polimer koji gubi signal točnije prikazuje da nema zaostalih monomera. Provedenom FTIR ATR analizom preliminarno smo potvrdili uspješnost sinteze i pročišćavanja polimernog aditiva, a analizom ^1H NMR izračunat je točan udio zaostalih monomera.

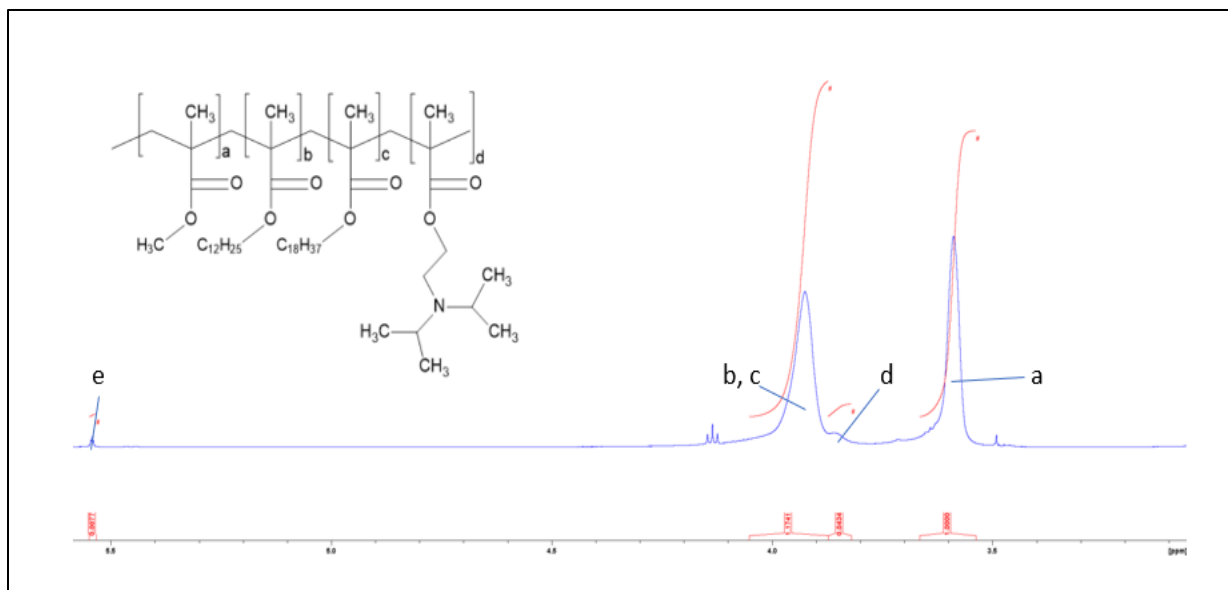


Slika 20. Prikaz signala OH skupine pri $3700\text{-}3584\text{ cm}^{-1}$.



Slika 21. Usporedba signala monomera (ljubičasta boja) i polimera (plava boja) pri $1620\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR analizom cilj je bio potvrditi uspješnost sinteze i pročišćavanja te kvantitativno potvrditi sastav polimernih aditiva te na slici 22. možemo vidjeti primjer ^1H NMR spektar jednog od sintetiziranih polimernih aditiva.



Slika 22. ^1H NMR spektar polimera MDO35-D5-31.

Signal označen slovom e je signal monomera, točnije dvostruke $\text{C} = \text{C}$ veze pri 5,53 ppm. Monomeri ODMA i DDMA su pod slovom b i c pri 3,92 ppm s CH_2 vezom. Slovo d je signal DIPOAEMA (CH_2 veza) na 3,85 ppm. Metil-metakrilat je na 3,6 ppm pod slovom a (CH_3 veza).

Nakon identificiranja svih potrebnih signala, integriranjem se određuje površina ispod tih signala. Sljedeći korak je dijeljenje dobivenih površina (p_{MMA}) s njihovim brojem protona. Kao konačan rezultat dobije se molarni udio komonomera u strukturi polimernog aditiva. Primjer izračuna udjela metil-metakrilata (x_{MMA}) u strukturi polimernog aditiva prikazan je izrazom:

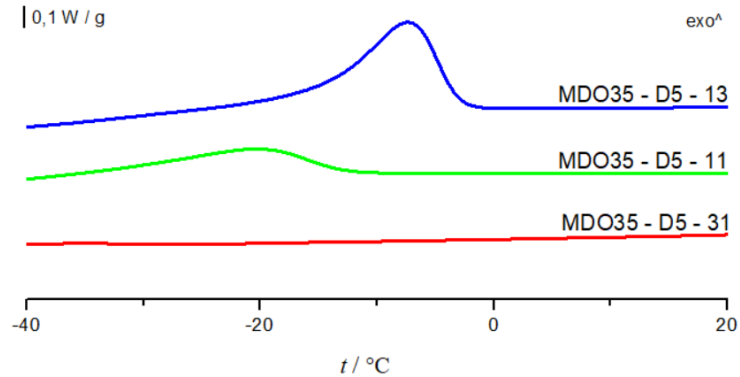
$$x_{\text{MMA}} = \frac{\frac{p_{\text{MMA}}(\text{CH}_3)}{3}}{\frac{p_{\text{MMA}}(\text{CH}_3)}{3} + \frac{p_{\text{ODMA+DDMA}}(\text{CH}_2)}{2} + \frac{p_{\text{DIPOAEMA}}(\text{CH}_2)}{2}}$$

Teorijski molarni udjeli pojedinih komonomera u strukturi MDO35-D5-31 polimernog aditiva su MMA 35%, DDMA+ODMA 60% i DIPOAEMA 5%.

Interpretacijom NMR spektra utvrđeno je da ovaj polimerni aditiv ima 0,81% zaostalih monomera (ZM), MMA 35,09%, DDMA+ODMA 61,81% i DIPOAEMA 2,28%.

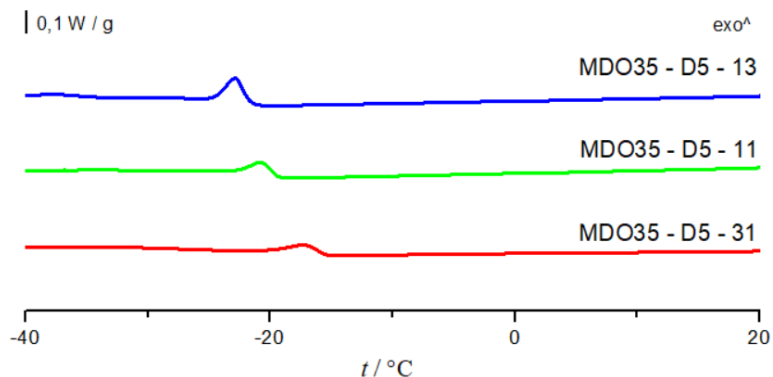
4.2. Ispitivanje toplinskih karakteristika polimernog aditiva i formulacije aditiva u dizelu

DSC toplinskom analizom čistog polimera i formulacije polimera u dizelu određena je temperatura kristalizacije, a rezultati su prikazani na grafovima 23. i 24.



Slika 23. DSC analiza polimera MDO35-D5 sustava.

Na DSC termogramu polimera sustava MDO35 prikazano je kako se polimer s najvećim udjelom monomera ODMA prvi kristalizira pri višim temperaturama, dok polimeri s manjim udjelom ODMA kristaliziraju pri nižim temperaturama.



Slika 24. DSC analiza otopine 2000 ppm polimera MDO35-D5 u dizelu.

Formulacija polimera pri koncentraciji 2000 ppm-a u dizelu prati obrnuti trend s obzirom na čisti polimer. Polimerna formulacija s najmanjim udjelom ODMA komonomera kristalizira pri višim temperaturama, dok onaj s najvećim udjelom ODMA kristalizira pri nižim temperaturama.

U tablici 4. prikazane su temperature kristalizacije i entalpija kristalizacije čistog polimera i formulacije polimera u dizelu ispitivani DSC analizom koji se poklapaju s gore navedenim termogramima.

Tablica 4. Vrijednosti temperature kristalizacije i entalpije kristalizacije mjerene DSC analizom.

Ime polimera	$t_{\text{početak}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{vrhunac}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{kraj}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
MDO35-D5-31	-33,59	-50,99	-63,92	4,85
MDO35-D5-11	-12,95	-21,03	-40,93	12,01
MDO35-D5-13	-3,13	-7,67	-16,32	22,34
MDO35-D5-31 dizel 2000 ppm	-15,66	-17,54	-21,25	1,94
MDO35-D5-11 dizel 2000 ppm	-19,46	-20,99	-23,85	2,41
MDO35-D5-13 dizel 2000 ppm	-21,71	-22,99	-25,06	3,17

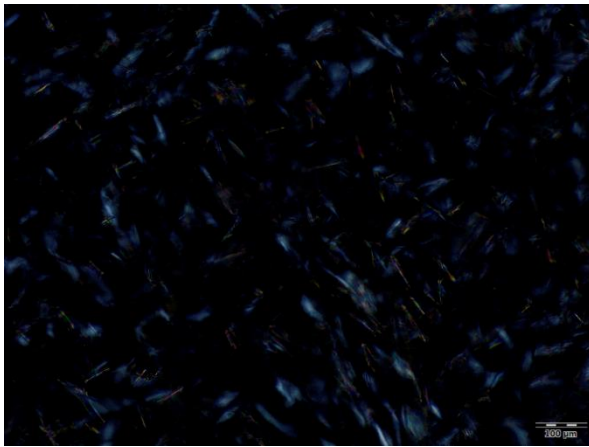
Tablica 4. prikazuje kako se porastom udjela ODMA komonomera povećava temperatura kristalizacije odnosno temperatura se povećava. Kod formulacija polimera s dizelom, pri koncentraciji 2000 ppm, porastom udjela ODMA komonomera smanjuje se temperatura kristalizacije odnosno temperatura kristalizacije pada prema nižim temperaturama.

Rezultati provedene toplinske analize pokazuju da se dodatkom aditiva u neaditivirani dizel smanjuje temperatura kristalizacije.

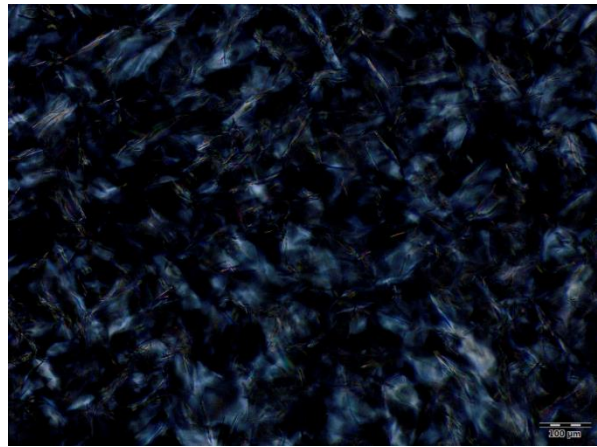
4.3. Određivanje morfologije kristalizacije formulacija aditiva s dizelskim gorivom

Optičkim mikroskopom s polarizacijom pratila se morfologija kristalizacije parafina u dizelskome gorivu. Cilj ispitivanja bio je vidjeti kako dodatak polimernog aditiva u dizelsko gorivo utječe na oblik, veličinu i broj parafinskih kristala.

Na slikama 25. i 26. prikazani su kristali neaditiviranog dizela pri temperaturama od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

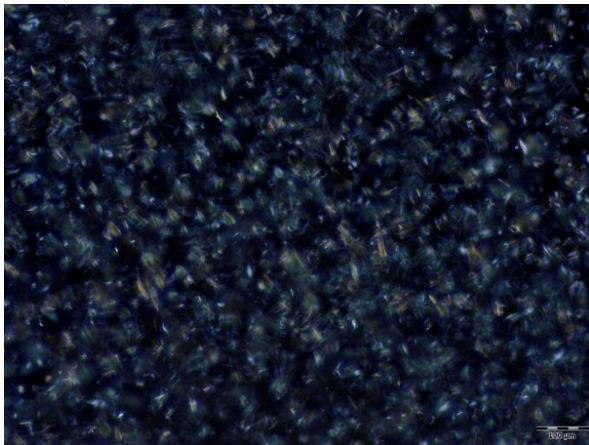


Slika 25. Kristali neaditiviranog dizela pri $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

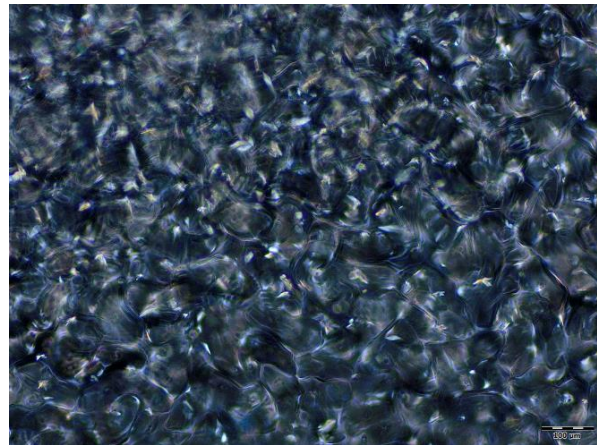


Slika 26. Kristali neaditiviranog dizela pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nadalje, na slikama 27. i 28. su slikani kristali ispitivanog polimera MDO35-D5-31 pri temperaturama $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 27. Kristali polimera MDO35-D5-31 pri $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 28. Kristali polimera MDO35-D5-31 pri $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Usporedbom slika može se primijetiti kako su kristali neaditiviranog dizela veliki i igličasti. Aglomeracijom u 3D strukturu, takvi kristali čine nakupine koje ne mogu proći kroz pore filtra na motoru. Dok su kristali aditiviranog dizela manji, ima ih više i više su sferičnijeg oblika, čime će lakše prolaziti kroz pore na filtru.

Zadnja u nizu metoda karakterizacija formulacija dizelskoga goriva s polimernim aditivima bilo je određivanje točke tecišta po metodi ASTM D5950. Kao očekivana vrijednost točke tecišta otopina zadana je vrijednost neaditiviranog dizelskog goriva -18 °C. U tablici 5. prikazani su rezultati mjerenja točke tecišta.

Tablica 5. Rezultati točke tecišta po metodi ASTM D5950.

Polimerni aditiv (2000ppm) u dizelu	Točka tecišta / °C
MDO35-D5-31	-42
MDO35-D5-11	-42
MDO35-D5-13	-39
MDO45-D5-31	-36
MDO45-D5-11	-33
MDO45-D5-13	-36

Rezultati pokazuju kako su polimerni aditivi značajno snizili točku tecišta dizelskog goriva. Najveće sniženje postigli su polimeri MDO35 sustava. Formulacije aditiva sustava MDO35 u dizelu s najmanjim udjelom oktadecil-metakrilata pokazuju sniženje do -42 °C, što je ujedno i najveće izmjereno sniženje točke tecišta. Polimeri sustava MDO45 također pokazuju dobro sniženje točke tecišta do -36 °C.

5. ZAKLJUČAK

Svrha ovog rada bila je sinteza polimernih aditiva na osnovi alkil-metakrilata te ispitivanje njihovog utjecaja na niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva. U ovom radu je radikalnom polimerizacijom sintetizirano ukupno šest polimernih aditiva. Komonomeri od kojih su sintetizirani polimeri bili su metil-metakrilat (MMA), dugolančani alkil-metakrilati, oktadecil-metakrilat (ODMA) i dodecil-metakrilat (DDMA) te 2-(diizopropilamino)etil-metakrilat (DIPOAEMA). Sastav polimera razlikovao se u udjelima metil-metakrilata (35% i 45%), omjerima udjela dugolančanih komonomera oktadecil-metakrilat i dodecil-metakrilat: 1:1, 1:3, 3:1, sastav diizopropilaminoetil-metakrilata uvijek je bio 5%.

Rezultati provedenih ispitivanja:

- Prema FTIR ATR analizi polimerni aditivi su zadovoljavajuće čistoće.
- ^1H NMR analiza dodatno je potvrdila čistoću polimera, točnije početni sastav smjese monomera približno odgovara sastavu sintetiziranog polimernog aditiva s 0,81% zaostalih monomera.
- Toplinskom analizom, diferencijalno pretražnom kalorimetrijom, utvrđeno je da najnižu temperaturu kristalizacije ima polimer s najmanjim udjelom oktadecil-metakrilata MDO35 sustava, dok u formulaciji s dizelskim gorivom najnižu temperaturu kristalizacije ima formulacija s 2000 ppm MDO35-D5-13 aditiva, odnosno polimer s najvećim udjelom oktadecil-metakrilata.
- Porastom udjela ODMA komonomera povećava se temperatura kristalizacije čistog monomera, dok kod formulacija polimera pri 2000 ppm u dizelu temperatura kristalizacije prati obrnuti redoslijed.
- Optičkim mikroskopom za praćenje morfologije rasta kristala uočena je promjena kristala formulacija polimernog aditiva MDO35-D5-31 koncentracije 2000 ppm u dizelu. Kristali su manji i sferičnog oblika.
- Ispitivanjem točke tečenja po ASTM D5950 metodi pokazano je da je dodatak aditiva znatno smanjio tečište neaditiviranog dizelskog goriva. Najveći odmak od tečišta neaditiviranoga dizelskog goriva pri temperaturi od $-18\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje dodatak polimera MDO35-D5-31 i MDO35-D5-11 s tečistima od $-42\text{ }^\circ\text{C}$.

6. LITERATURA

1. Sutlović, I., Upravljanje energijom - Povijest korištenja energije, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2022., 1 – 3
2. Dietsche, K.-H., History of the diesel engine, Fundamentals of Automotive and Engine Technology : Standard Drives, Hybrid Drives, Brakes, Safety Systems, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014., 8–17.
3. Srivastava SP, Hancsók J., Fuels and fuel-additives, John Wiley & Sons, Inc Hoboken, NJ, 2014., 11–47
4. Hrnjak-Murčić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2004., 1 – 35
5. Ebewele, Robert O., Polymer science and technology, CRC press, Boca Raton, 2000.
6. Fried, Joel R., Polymer science and technology, treće izdanje, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2014.
7. <https://axi-international.com/types-of-diesel-fuel-what-makes-them-all-different/> (Pristup 8.5.2023.)
8. <https://www.ceneje.si/Izdelek/3076809/dom-in-vrt/gradbenistvo-montaza/elektro-material/posoda-za-destilacija-etericnega-olja> (Pristup 31.5.2023.)
9. Gad, S. C., Diesel Fuel, Encyclopedia of Toxicology, Elsevier Inc., 2014., 115–118
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00837-X>
10. Zvirin, Y., Gutman, M., Tartakovsky, L., Fuel Effects on Emissions, Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines, Academic Press, 1998., 547–651
<https://doi.org/10.1016/B978-012639855-7/50055-7>
11. Lois, E., Keating, E. L., Gupta, A. K., Fuels, Encyclopedia of Physical Science and Technology, treće izdanje, 2003., 275–314
<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00268-4>
12. Bennett, J., Advanced fuel additives for modern internal combustion engines, Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance, Afton Chemical Limited, UK, 2014., 165–194.

13. Lin, H., Xie, M., Yin, S., Yang, T., Su, B., Chen, F., Han, S., Xue, Y., Influence of methacrylate-benzyl methacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone as pour point depression on cold flow properties of diesel fuel, *Energy & Fuels*, 2020., 34, 1514-1523
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.9b03603?ref=pdf>
14. Xie, M., Chen, F., Liu, J., Yang, T., Yin, S., Lin, H., Xue, Y., Han, S., Synthesis and evaluation of benzyl methacrylate-methacrylate copolymers as pour point depressant in diesel fuel, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115880>
15. Grgurić, T.H., *Struktura i svojstva materijala*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
16. Dutta, A., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier Inc., 2017., 73–93.
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
17. https://www.structbio.pitt.edu/images/sbl2014/notes/nmr_ref_notes_2011.pdf
(Pristup 1.5.2023.)
18. Parlov Vuković, J., Srića, V., Novak, P., Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda, *Kem. Ind.* 61 (11-12) 513-522, 2012.