

# Utjecaj molekulske mase poli(alkil-metakrilatnog) aditiva na viskoznost mazivog ulja

---

Fa, Dionizije

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:473156>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-16**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dionizije Fa

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dionizije Fa

**UTJECAJ MOLEKULSKE MASE POLI(ALKIL-METAKRILATNOG) ADITIVA  
NA VISKOZNOST MAZIVOG ULJA  
ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, rujan 2017.

## SAŽETAK

U ovome radu istraživana je utjecaj polimernog dodataka, poli(metil-metakrilat-*ko*-dodecil-metakrilat-*ko*-oktadecil-metakrilat) na viskoznost mineralnih baznih ulja SN 150 i YUBASE 4 pri  $0 \pm 1$  °C i 40 °C. PAMA su najčešće terpolimeri smjese alkilnih metakrilata sastavljeni od monomera s promjenjivim udjelom bočnih alkilnih skupina, pretežito s C<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>18</sub> ugljikovih atoma. Metodom kapilarne viskozimetrije dobivene su vrijednosti relativnih i reduciranih viskoznosti polimernih otopina raznih koncentracija te su na temelju toga određeni parametri Hugginsove jednadžbe, a to su Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost i nagib Hugginsova pravca. Oni nam ukazuju na molekulska međudjelovanja u otopinama polimera u baznim uljima, što je neophodno za optimalnu primjenu u mazivim uljima i formuliranje sa drugim aditivima.

**Ključne riječi:** maziva ulja, polimerni aditivi, poli(alkil-metakrilat), kapilarna viskozimetrija, Hugginsova jednadžba

## **ABSTRACT**

In this paper, the effect of a polymeric additive, poly(methyl-methacrylate-*co*-dodecyl methacrylate-*co*-octadecyl-methacrylate) on the viscosity of mineral base oils SN 150 and YUBASE 4 at  $0 \pm 1$  °C and 40 °C was investigated. PAMA are most often terpolymers of a mixture of alkyl methacrylates composed of monomers with a variable proportion of side alkyl groups, predominantly C<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>18</sub> carbon atoms. Capillary viscosimetry method was used to obtain relative and reduced viscosity of polymer solutions, and based on that viscosimetric parameters of the Huggins equation were estimated, namely Huggins constant, intrinsic viscosity and slope of Huggins line. They indicate the molecular interaction in polymer solutions in base oils, which enables us to optimally apply them in lubricating oils and to combine them with other additives.

**Key words:** lubricating oils, polymeric additives; poly(alkyl-methacrylate) ; capillary viscosimetry, Huggins equation

## SADRŽAJ:

1.	<b>UVOD</b> .....	1
2.	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	2
2.1.	MAZIVA ULJA .....	2
2.2.	MINERALNA BAZNA ULJA.....	2
2.3.	POLI(ALKIL-METAKRILATNO) POBOLJŠAVALO VISKOZNOSTI .....	4
2.4.	POLIMERNE OTOPINE .....	6
2.5.	VISKOZNOST POLIMERNIH OTOPINA .....	8
3.	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	12
3.1.	MATERIJALI.....	12
3.2.	MJERENJE VISKOZNOSTI POLIMERNIH OTOPINA .....	13
4.	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	15
4.1.	EKSPERIMENTALNI PODACI .....	15
4.2.	RELATIVNA VISKOZNOST POLIMERNIH OTOPINA .....	18
4.3.	VISKOZIMETRIJSKA SVOJSTVA POLIMERNIH OTOPINA .....	21
5.	<b>ZAKLJUČAK</b> .....	26
	<b>LITERATURA</b> .....	27
	<b>POPIS OZNAKA</b> .....	28
	<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	30

## 1. UVOD

Maziva ulja se koriste za podmazivanje tarnih površina kako bi se smanjilo trenje, nastanak topline, učestalost kvarova, gubitak energije pri radu. Sastoje se od baznog ulja i aditiva. Mogu biti sintetička ili mineralna. Polimerni dodaci dodaju se u mineralna bazna ulja kako bi se poboljšala primjenska svojstva mazivih ulja, a najvažnije od njih je viskoznost. Povećanjem viskoznosti mineralnih baznih ulja može se dodatno optimizirati rad strojeva i uređaja kako bi se smanjili operativni troškovi. Potrebno je pronaći optimalnu vrijednost viskoznosti, jer premala viskoznost utječe na povećanje utroška energije, učestalost kvarova, a samim time na operativne troškove, dok prevelike vrijednosti viskoznosti mogu dovesti do prevelike potrošnje energije kako bi se prevladala viskoznost fluida, neadekvatnog protoka ulja, dodatnim stvaranjem topline što može rezultirati oksidacijom ulja i drugim neželjenim pojavama. [1] [2]

Poli(alkil-metakrilatni) polimeri (PAMA) su najčešće terpolimeri smjese alkilnih metakrilata sastavljeni od monomera s promjenjivim udjelom bočnih alkilnih skupina, pretežito s C<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>18</sub> ugljikovih atoma i služe primarno kao poboljšavala viskoznosti, indeksa viskoznosti i temperature tečišta baznih ulja. [3]

U ovom radu su metodom kapilarne viskozimetrije određeni parametri Hugginsove jedandžbe pri 0 °C i 40 °C. Viskozimetrijski parametri su intrinzična viskoznost, Hugginsova konstanta i nagib Hugginsova pravca. Intrinzična viskoznost je proporcionalna veličini hidrodinamičkog klupka. Hugginsova konstanta se iskustveno povezuje s termodinamičkog kvalitetom otapala i predstavlja stupanj međudjelovanja polimer-otapalo. Nagib Hugginsova pravca opisuje stupanj međudjelovanja polimer-polimer. Poznavanje molekulskih međudjelovanja u otopinama polimera u baznim uljima, omogućuje njihovu optimalnu primjenu u poboljšanju svojstava mazivih ulja, kao i mogućoj kombinaciji sa drugim (polimernim) aditivima. [4]

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. MAZIVA ULJA

Maziva ulja su kapljevine koje se koriste za podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja kako bi smanjile trenje među površinama i druge štetne posljedice koje mogu biti trošenje površina, nastajanje topline, gubitak energije pri radu uređaja pa im je osnovna svrha smanjenje utroška energije, smanjenje trošenja i kvarova kako bi se smanjili ukupni troškovi. Najvažnija fizikalna svojstva mazivih ulja su viskoznost, indeks viskoznosti, stabilnost pri smičnim naprezanjima i niskotemperaturna svojstva (tečište). Od kemijskih svojstava izdvajaju se oksidacijska postojanost, toplinska postojanost i zaštita od korozije.

Maziva ulja se sastoje od uljne osnove, tj. baznog ulja i aditiva, čiji je udio obično do 20%. Aditivi poboljšavaju svojstva mazivih ulja, a to mogu biti viskoznost, indeks viskoznosti, postojanost pri visokim temperatura, poboljšanje tecivosti, povećana zaštita od korozije, povećana čvrstoća mazivog sloja prvi visokim tlakovima, itd... Prema sastavu i podrijetlu, maziva bazna ulja se dijele na mineralna bazna ulja i sintetička bazna ulja. Mineralna bazna ulja se proizvode rafinacijom teških naftnih rakcija pa se sastoje pretežito od alkiliranih naftenskih i alkiliranih hibridnih naftensko-aromatskih ugljikovodika. Sintetička bazna ulja se proizvode organskim sintezama, a najpoznatiji su oligomeri alfa-olefina, polieteri, poliesteri i drugi. [1]

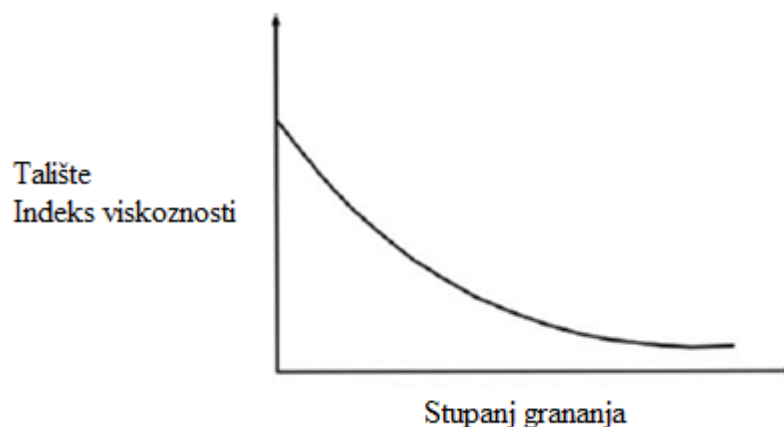
### 2.2. MINERALNA BAZNA ULJA

Mineralna bazna ulja najčešće se sastoje od alkiliranih naftena i alkiliranih hibridnih aromatsko-naftenski ugljikovodika. Zadovoljavajuća primjenska svojstva se postižu ako su mineralna ulja što bliže tom sastavu, tj. da ne sadrži veći udio aromatski ugljikovodika koji imaju niske vrijednosti indeksa viskoznosti, a niti linearne parafinske ugljikovodike jer lako kristaliziraju i tako povećavaju vrijednost stiništa. Temeljne vrste i molekularna građa ugljikovodika u mineralnim baznim uljima su: normalni parafini, izoparafini, alkilni cikloalkani(nafteni), alkilni kondenzirani aromatski ugljikovodici, hibridni spojevi. Svojstva dobivenih baznih ulja, kao i procesi njihove proizvodnje ovise o vrsti sirove nafte, o sastavu njezinih prerađevina i zahtijevanim primjenskim svojstvima. Određena svojstva zahtijevaju određenu vrstu nafte i odgovarajuće procese prerade, npr. ako je potreban visoki indeks viskoznosti mogu se ukloniti aromatski ugljikovodici procesima kapljevinske ekstrakcije



selektivnim otapalima i blagim hidrokrekiranjem. Alkani, aliciklički spojevi i aromati iste molekularna mase imaju različita kemijska i fizikalna svojstva, pa različito utječu na viskoznost maziva i kemijsku stabilnost tj. otpornost na oksidaciju i degradaciju. Alkani imaju relativno niske gustoće i viskoznosti za njihovu molekulnu masu i talište, visok indeks viskoznosti, što znači da im se viskoznost relativno malo mijenja s temperaturom, no postoji velike razlike između izomera kako se povećava stupanja grananja ugljikovodičnog lanca. [1,5]

Alkani s relativno malo razgranatim lancima pokazuju visok indeks viskoznosti i visoku temperaturu ledišta, zbog čega kristaliziraju iz otopine. Visoko razgranati alkani manje kristaliziraju, ali imaju i lošiji indeks viskoznosti, stoga je potrebno pronaći odgovarajući stupanj grananja lanca kako bi se postigla željena svojstva. Aliciklički spojevi imaju velike gustoće i viskoznosti, za svoje molekularne mase, ali male indekse viskoznosti u usporedbi s alkanima. Usto imaju dobra niskotemperaturna svojstva pa ne kristaliziraju lako iz otopine. Bolja su otapala za aditive za razliku od alkana. Aliciklički spojevi s jednim prstenom i dugačkim alkilnim lancima, slični su razgranatim alkanima i mogu biti korisne komponente u baznim uljima. Aromati imaju gustoće i viskoznosti koje su još veće od dosad navedenih spojeva. Najbolja su otapala za aditive, ali imaju najmanji indeks viskoznosti, najmanje talište i najmanju oksidacijsku stabilnost. [5]



Slika 2.1. Ovisnost tališta i indeksa viskoznosti o stupnju grananja ugljikovodičnog lanca

Prema Američkom naftnom institutu (API) bazna ulja su razvrstana u 5 grupa:

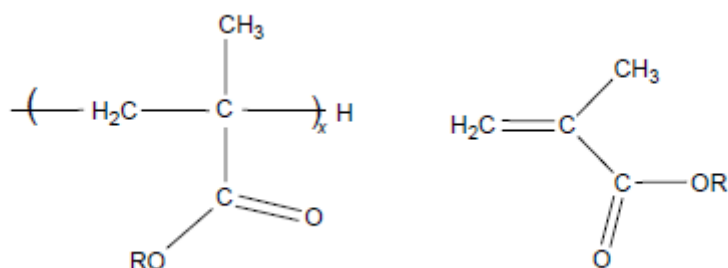
1. Grupa: mineralna bazna ulja, dobivena klasičnim rafinerijskim procesima,
2. Grupa: mineralna bazna ulja, dobivena procesom hidrokrekiranja,
3. Grupa: mineralna bazna ulja iz 2. skupine, vrlo visokog indeksa viskoznosti,

4. Grupa: skinetička bazna ulja, oligomeri alfa-olefina,
5. Grupa: sintetička bazna ulja, polieteri, poliesteri i drugi. [1]

### 2.3. POLI(ALKIL-METAKRILATNO) POBOLJŠAVALO VISKOZNOSTI

Polimerni aditivi moraju biti dobro mješivi u baznim uljima u cijelom rasponu radnih uvjeta. Razvrstavaju se u dvije temeljne skupine: na poboljšavala svojstava i dodatke koje štite metalnu površinu strojnih dijelova. Poboljšavala viskoznosti i indeksa viskoznosti spadaju u poboljšavala svojstva. Dodatkom malih koncentracija određenih aditivna mogu se znatno poboljšati viskoznost i indeks viskoznosti određenih mineralnih baznih ulja. Polimerni dodaci mogu poboljšavati viskoznost, indeks viskoznosti, sniziti temperaturu tečišta, a i dispergirati karbonizirane nastale taloge pri izgaranju goriva u motoru. Često se dodaju u koncentracijama 0,5 - 5% pa se ponašaju kao polurazrijeđene polimerne otopine. Najčešće se upotrebljavaju kopolimeri na temelju etilena i propilena (ECP) i poli(alkil-metakrilati) - PAMA, koji su najčešće terpolimeri smjese alkilnih metakrilata sastavljeni od monomera s promjenjivim udjelom bočnih alkilnih skupina, pretežito s C<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>18</sub> ugljikovih atoma. [1]

Općenito, metakrilatno poboljšavalo indeksa viskoznosti je linearni alkil-metakrilatni kopolimer sastavljen od tri različite duljine bočnih alkilnih lanaca. To su kratki, srednji i dugački lanci. Kratki lanci alkil-metakrilata sastoje se od jednog do sedam atoma ugljika u nizu i utječu na veličinu polimernog klupka posebice na nižim temperaturama i tako utječu na indeks viskoznosti otopine polimera u baznim uljima. Karakteristika srednje dugih lanaca, koji imaju osam do trinaest ugljikovih atoma je to što čine polimer topljivijim u ugljikovodičnim otopinama. Lanci od četrnaest ili više atoma se svrstavaju pod dugolančane alkil-metakrilate i važno svojstvo im je što stupaju u interakciju s voskom tijekom kristalizacije i na taj način snižavaju temperaturu stiništa. [3]



Slika 2.2. a) Općenita struktura poli(alkil-metakrilata); b) Alkil-metakrilatni monomer

Navedeni monomeri se kombiniraju u određenom omjeru kako bi dali zahtijevana primjenska svojstva. Nakon polimerizacije dobivena je kopolimerna struktura slična općem prikazu na slici 2.2.a) gdje R predstavlja različite alkilne grupe a x stupanj polimerizacije. Osnovna struktura metakrilatnog monomera je prikazana na slici 2.2.b). Dvostruka veza između dva ugljika je reaktivno mjesto u reakcijama adicijske polimerizacije. U reakcijama polimerizacije aktivirana je dvostruka veza koje je polarizirana prisustvom esterske funkcionalne skupine. Na lancu vezanom na ester (označen sa R) može biti čisti ugljikovodični lanac ili složenije strukture sa heteroatomima. Bočne skupine imaju značajan utjecaj na djelotvorne osobine PAMA polimera. Prisustvo metilne skupine susjedne esterskoj funkcionalnoj skupini zasjenjuje ester od kemijskog napada te ga čini hidrolitički stabilnim. [3]

U umjerenim i relativno oštrim uvjetima PAMA polimeru su stabilni materijali i obično ne stupaju u kemijske reakcije. PAMA polimeri se koriste za modifikaciju fizikalnih svojstava otopina pa je su i dizajnirani sa namjerom izbjegavanja reaktivnih mjesta u njihovoj strukturi. Uslijed postojanja esterske funkcionalne skupine dovodi se u pitanje hidrolitička stabilnost, ali je esterska skupina zasjenjena okružujućim polimerima, bočnim alkilnim lancima i ranije navedenom metilnom skupinom. Termalne reakcije su zapažene s PAMA, ali su potrebni izrazito oštri uvjeti, što znači da ne postoji značajnih posljedica njihovog korištenja kao aditiva u mazivim uljima. Najvažnija reakcija PAMA polimera do koje dolazi u uobičajenim uvjetima primjene je mehanička degradacija uzrokovana smičnim naprezanjem, što dovodi do smanjenja viskoznosti otopine. Molekularna veličina polimera utječe na povećanje viskoznosti baznog ulja pri svim temperaturama, tj. što je veće polimerno klupko veća je i viskoznost. PAMA aditivi značajno doprinose viskoznosti na višim temperaturama, ali relativno malo doprinose viskoznosti pri niskim temperaturama, što je uzrokovano

esterskom funkcionalnom skupinom koja polarizira polimer u nepolarnom ugljikovodičnom otapalu, zbog čega je polimernom klupko relativno malo pri niskim temperaturama. [3,6]

## 2.4. POLIMERNE OTOPINE

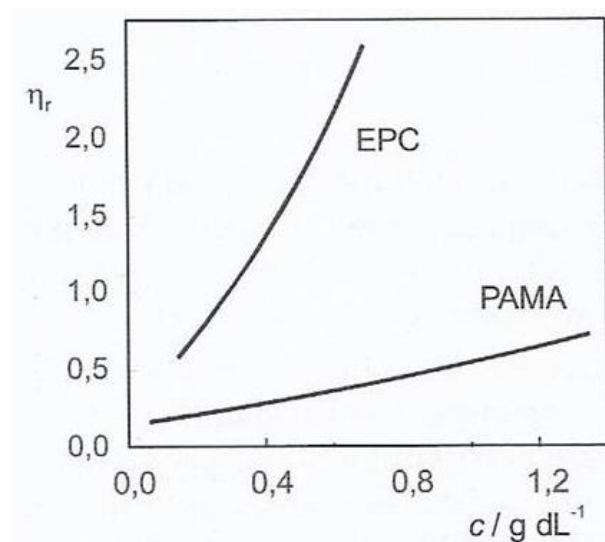
U realnim sustavima zbog zauzimanja energetske položaja i steričkih ometanja među makromolekularnim segmentima, posebice međumolekularnim utjecajima, svaka molekula zauzima takav konformacijski oblik u kojem se postiže maksimalna entropija. To je obično statistički najvjerojatniji, neodređeni oblik koji se naziva statistička konformacija, a zbog svojstvenog oblika naziva se i statističko klupko. Veličina bitna za oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanca makromolekula te se uobičajno označava slovom  $r$ . Za istu vrstu makromolekula ona određuje njihovu veličinu, tj. volumen koji je karakteriziran i polumjerom vrtnje statističkog klupka koji se označuje slovom  $s$ . U realnim sustavima, zbog molekulskog gibanja, koje se osobito javlja pri višim temperaturama i u otopinama govori se o prosječnim vrijednostima polumjera vrtnje i udaljenosti krajeva lanca. Veličina klupka, tj. hidrodinamički volumen je proporcionalan drugom korijenu kvadrata prosječnih vrijednosti udaljenosti krajeva lanca.[3]

Segmenti polimernih molekula ispunjavaju rupe u rešetci (sačinjenoj od svih okružujućih molekula) i na taj način ograničavaju mogućnost manjih molekula da sudjeluju u gibanju kroz rešetku. Povećanje u stupnju viskoznosti ovisi o veličini klupa pa stoga polimeri većih molekularnih masa više povećavaju viskoznost. Ukupna viskoznost polimerne otopine ovisi o koncentraciji polimera i molekularnoj masi polimera prema Stambaughovoj jednadžbi (2.1.).

$$\ln \eta = KM_v^a c - k''(M_v^a)^2 c^2 + \ln \eta_0 \quad (2.1.)$$

gdje je  $M_v$  viskozni prosjek molekulske mase polimera;  $c$  koncentracija polimera,  $\eta_0$  dinamička viskoznost otapala, a eksponent  $a$  karakteristika specifičnih svojstava polimera, otapala i temperature. [4]

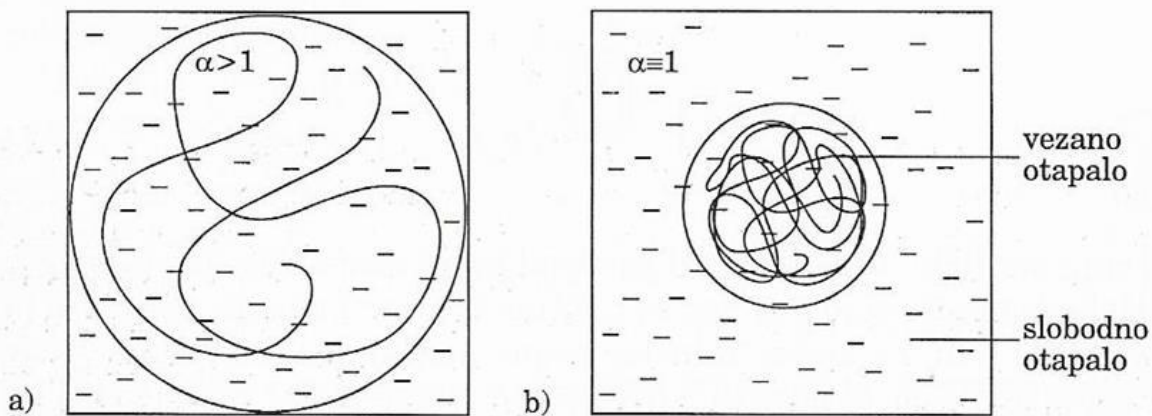
Snizavanjem temperature polimerno klupko PAMA polimera se smanjuje. Smanjuje se i njegova topljivost u ulju, a samim time je i smanjen njegov doprinos na viskoznost otopine. Porastom temperature polimerno klupko eventualno ekspandira do maksimalne veličine, povećava se njegova topljivost i više pridonosi viskoznosti otopine. Proces ekspanzije i kontrakcije klupka je u potpunosti reverzibilan. [3]



Slika 2.3. Ovisnost relativne viskoznosti o koncentraciji polimera EPC i PAMA

Slika 2.3. prikazuje utjecaj koncentracije na viskoznost za dva najviše upotrebljavana polimerna aditiva. Veći porast viskoznosti EPC polimera prema PAMA s povećanjem masene koncentracije ukazuje na njegovu bolju topljivost (veće polimerno klupko) u mineralnom baznom ulju. [4]

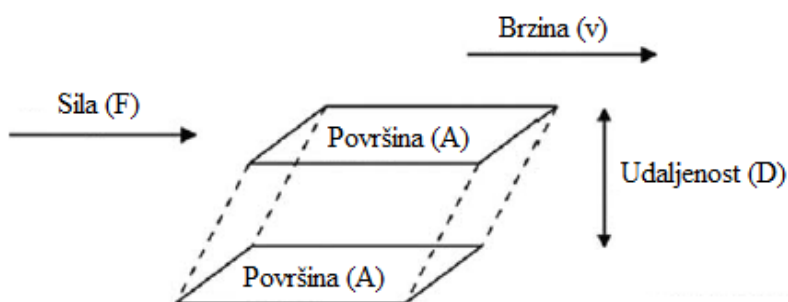
Ukoliko je razlika kemijski potencijala negativna vrijednost, dolazi do otapanja polimera pa se prema tome otapala mogu razvrstati u termodinamički dobra i loša otapala. Dobra otapala, termodinamički gledano, imaju velike vrijednosti  $\Delta\mu_i$  i  $\Delta G_i$ , a loša otapala male vrijednosti. Te vrijednosti su i mjerilo interakcije polimer-otapalo. Iz Hildebrandovog parametra topljivosti mogu se utvrditi topljivost i interakcije otopljene tvari i otapala, te se može predvidjeti vrsta otapala za određeni polimer. Hildebrandov parametar topljivosti je drugi korijen molne topline isparavanja po jedinici volumena. Dobro otapalo za određeni polimer mora imati istu vrijednost parametra topljivosti kao i sam polimer koji je otopljen u njemu.[4,7]



Slika 2.4. Prikaz konformacije makromolekule u (a) dobrom otapalu i (b) lošem otapalu;  $\alpha$  predstavlja stupanj bubrenja – u dobrom otapalu molekule povećavaju vlastiti volumen, dok se lošem otapalu ne mijenja

## 2.5. VISKOZNOST POLIMERNIH OTOPINA

Viskoznost je mjera unutarnjeg trenja unutar kapljevine, odražavajući način na koji molekule stupaju u interakciju kako bi se opirale gibanju. Ključno je svojstvo maziva, tako što utječe na mogućnost formiranja mazivog filma ili minimiziranje trenja i smanjenje trošenja. Prema Newtonu dinamička (apsolutna) viskoznost kapljevine je omjer primijenjene smične sile i smične brzine (2.2.).



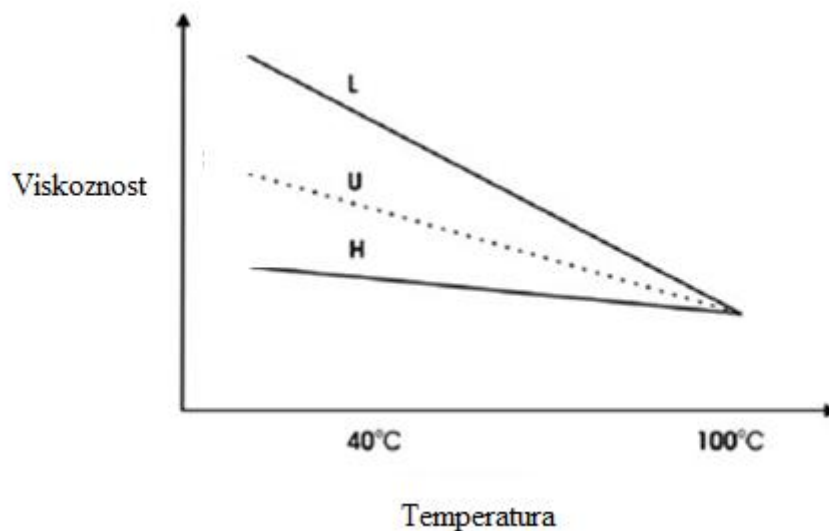
Slika 2.5. Dinamička viskoznost

$$\eta = (F/A)/(v/D) \quad (2.2.)$$

Fizikalna jedinica dinamičke viskoznosti je Pa s. Dinamička viskoznost je važna mjera mazivih svojstava korištenih ulja, ali ne može biti mjerena na jednostavan način kao kinematička viskoznost, koja je definirana kao mjera protjecanja kapljevine kroz kapilaru pod utjecajem gravitacije. Fizikalna jedinica kinematičke viskoznosti je  $m^2/s$  i lako se mjeri s velikom preciznošću kapilarnim viskozimetrima uronjenima u termostatirane kupke. [3]

Kinematička viskoznost se najčešće mjeri tako da se mjeri vrijeme potrebno da volumen kapljevine prođe djelovanjem gravitacije kroz dvije oznake na kalibriranom staklenom viskozimetru, a namijenjena je za primjenu na Newtonovskim kapljevima, tj. kod kojih je proporcionalan odnos između smične sile i smične brzine. [3]

Viskoznost je temperaturno zavisna veličina i s porastom temperature se smanjuje. Indeks viskoznosti opisuje odnos viskoznosti i temperature. Kinematička viskoznost uzorka ulja se mjeri pri dvama različitim temperaturama, npr. pri 100 °C i 40 °C te se promjena viskoznosti uspoređuje s referentnom empirijskom skalom. Veća vrijednost indeksa viskoznosti predstavlja manji utjecaj temperature na viskoznost uzorka. [3]



Slika 2.6. Slika prikazuje indeks viskoznosti (VI) za uzorak ulja U, koje se uspoređuje sa referentnim vrijednostima ulja L i H koja imaju indeks viskoznosti 0 i 100. Iz slike je vidljivo

$$\text{da viskoznost opada s temperaturom; } VI = \frac{L-U}{L-H} * 100$$

Viskoznost suspendiranih sferičnih ili koloidnih čestica ( $\eta$ ) prema Albertu Einsteinu ovisi samo o volumnom udjelu disperzne faze  $\phi$ .

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (2.3.)$$

gdje je  $\eta_0$  viskoznost otapala, a  $\phi$  za polimerne otopine sastoji se od Avogardrova broja, koncentracije u g/mL, hidrodinamičkog volumena otopljenih molekula i njihove prosječne molekularne mase. Viskoznost se određuje mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilarni viskozimetar, a može se prikazati kao relativna viskoznost ( $\eta_r$ )

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (2.4.)$$

gdje su:  $t$  vrijeme protjecanja otopine,  $t_0$  vrijeme protjecanja otapala,  $\eta$  viskoznost otopine i  $\eta_0$  viskoznost otapala, odnosno kao specifična ili reducirana viskoznost

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta / \eta_0 - 1 \quad (2.5.)$$

Hidrodinamički volumen koji zauzimaju polimerne molekule mnogo je veći od onoga jednake koncentracije niskomolekularnih tvari pa je i njihova viskoznost veća. Mjerenja se provode pri konačnim koncentracijama te se njihov utjecaj uklanja određivanjem granične viskoznosti:

$$[\eta] = \eta_{sp} / c = \ln \eta_r / c \quad (2.6.)$$

$[\eta]$  je granični viskozni broj ili intrinzična viskoznost. Jednadžba (2.3.) uvrštavanjem intrinzične viskoznosti poprima oblik

$$[\eta] = 2,5 \times \frac{N \times V_h}{M} \quad (2.7.)$$

gdje izraz  $N \times V_h / M$  označuje hidrodinamički volumen po gramu, s tim da se uz  $V_h = 4/3 \times \pi \times s_e^3$ , a prema jednadžbi:  $s_e = \epsilon \times \langle s \rangle$  dobiva

$$[\eta] = \frac{10\pi \times N \times \epsilon \times \alpha^3 \times \beta^3 \times M^{1/2}}{(6M_0)^{3/2}} \quad (2.8.)$$

Zbrajanjem svih konstanata taj izraz poprima jednostavniji oblik:

$$[\eta] = \phi \times \alpha^3 \times \beta^3 \times \frac{M^{1/3}}{M_0^{3/2}} \quad (2.9.)$$

gdje je  $\phi$  Floryjeva univerzalna konstanta viskoznosti,  $M_0$  i  $\beta$  su također konstante, a  $\alpha$  je funkcija molekularne mase, dobiva se Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžba

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a \quad (2.10.)$$

gdje su  $K$  i  $a$  konstante za odgovarajući polimer, otapalo i temperaturu. Intrinzična viskoznost se određuje mjerenjem viskoznosti nekoliko koncentracija s početnom oko 1g/100mL otapala, a zatim pri nižim koncentracijama i prikazuje se grafički na osnovi jednadžbe

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 \times c \quad (2.11.)$$



gdje je  $k_H$  Hugginsova konstanta, koja ovisi o obliku otopljenih makromolekula, dobiva se iz nagiba pravca jednadžbe (2.11.), a predstavlja stupanj međudjelovanja polimer-otapalo. Zato i ovisnost viskoznosti otopina polimera o koncentraciji naglo raste s ovisnošću o obliku otopljenih makromolekula, od sferičnog oblika do statističkog klupka. Hugginsova konstanta se iskustveno poistovjećuje sa kvalitetom termodinamičkog otapala, odnosno sa već spomenutim vrijednostima  $\Delta\mu_i$  i  $\Delta G_i$ . Za većinu polimera u dobrom otapalu iznosi 0,045-0,055, iako su kod poli(alkil-metakrilatnih) polimera opažene vrijednosti veće od 1, jer su to sustavi koji su skloni asocijaciji. Vrijednost intrinzične viskoznost je proporcionalna volumenu hidrodinamičkog klupka polimernih molekula. Nagib Hugginsova pravca  $b = k_H \times [\eta]^2$  predstavlja stupanj interakcije polimer polimer. [3,7]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Korišteni polimerni dodatak je poli(metil-metakrilat-*ko*-dodecil-metakrilat-*ko*-oktadecil-metakrilat) koji je sintetiziran radikalskom polimerizacijom u kotlastom reaktoru u toluenu kao otapalu i uz monofunkcionalni peroksidni inicijator, pri izotermnim uvjetima (95 °C). Monofunkcionalni proksidni inicijator korišten za inicijaciju reakcije je tert-butil-peroksi-2-etilheksanoat. Toluenu je korišten kao otapalo, Metanol je korišten kao neotapalo za pretaloživanje polimera, a 1-dodecilmerkaptan kao prijenosnik lanca. [8]

Tablica 3.1. Molarni udjeli komonomera u polimeru te zaostalih monomera određeni <sup>1</sup>H NMR metodom [8]

Uzorak	MDOP1	MDOP2	MDOP5
$X_{\text{MMA}} / \%$	34,30	34,15	34,39
$X_{\text{DDMA+ODMA}} / \%$	65,70	65,85	65,61
$X_{\text{M}} / \%$	2,43	2,53	6,19

Tablica 3.2. Brojčana, masena i prosječna molekulska masa, disperznost, stupanj polimerizacije terpolimera [8]

Uzorak	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	$M_z / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / M_n$	$DP_n$
MDOP1	19,74	37,61	64,94	1,90	86
MDOP2	12,26	19,49	29,22	1,66	52
MDOP5	5,58	8,00	11,15	1,43	26

Korištena bazna ulja su SN150 i YUBASE 4.

Tablica 3.3. Svojstva mineralnih baznih ulja SN 150 i YUBASE 4

Ulje	Točka tečenja/ °C	Kinematička viskoznost pri 0 °C / $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Kinematička viskoznosti pri 40 °C / $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
SN 150	-8	320,631	32,481
YUBASE 4	-12	131,694	20,111

Pripremljene su početne 10 mas. % otopine polimera u baznom ulju, ukupne mase 25 g, koje su miješane 48 h. Masa dodanog ulja je korigirana s obzirom na udio zaostalih monomera u terpolimeru.

Tablica 3.4. Potrebne odvage otopine za pripravu otopina zadanih masenih koncentracija

Masena koncentracija/ g mL <sup>-1</sup>	Masa otopine / g
0,001	0,100
0,005	0,500
0,010	1,000
0,015	1,500
0,020	2,000
0,030	3,000
0,050	5,000
0,070	7,000
0,080	8,000

Potom su iz početnih otopina pripremljene otopine masenih koncentracija 0,001, 0,005, 0,010, 0,015, 0,030, 0,050, 0,070, 0,080 g mL<sup>-1</sup>. Nakon određivanja relativnih viskoznosti otopina, odabrane su one koju su se nalazile u području relativne viskoznosti 1,05-1,5. Miješanje pripremljenih otopina provedeno je na magnetnoj miješalici u trajanju od 48 h pri sobnoj temperaturi..

### 3.2. MJERENJE VISKOZNOSTI POLIMERNIH OTOPINA

Viskoznost polimernih otopina određivana je metodom kapilarne viskozimetrije pomoću Cannon-Fenske viskozimetara pri temperaturama  $0 \pm 1$  °C i 40 °C u termostatiranim kupeljima. Pri  $0 \pm 1$  °C viskozimetar je bio uronjen u vodenu kupelj hladenu ledom čija je temperatura morala biti ručno korigirana vađenjem vode i dodavanjem novog leda, što je razlog postojanja mjerne nesigurnosti i navedenog raspona temperature. Pri 40 °C korištena je vodena kupelj sa grijačem. Mjerenje se provodi tako da se u čisti i suhi viskozimetar ulije kapljevina te se viskozimetar sa otopinom termostatira 10-ak minuta kako bi se postigla temperatura ispitivanja. Nakon termostatiranja, kapljevina se uz pomoću propipete podigne iz

spremišnog prostora viskozimetra, nakon čega se pusti kapljevinu da proteče od jedne do druge oznake na viskozimetru, koje se odabiru na temelju konstante kapilare viskozimetra i viskoznosti ulja. Štopericom se mjeri vrijeme koje je potrebno da ispitane otopine i čista ulja prijeđu put između odabranih oznaka na viskozimetru. Za svaki uzorak provedena su najmanje 3 mjerenja, a koristi se srednja vrijednost tih mjerenja. [7]

Tablica 4. Konstante korištenih viskozimetara

Ulje	Konstanta viskozimetra / mm <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
SN 150 0 °C	2,47630
SN 150 40 °C	0,23766
YUBASE 40 °C	0,5345
YUBASE 0 °C	0,09034

Iz izmjerenih vremena protjecanja baznih ulja i otopine polimera u baznim uljima, izračunata je relativna viskoznost prema jednadžbi (2.4.).

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$$

Reducirana viskoznost je izračunata prema jednadžbi (2.5.).

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta / \eta_0 - 1$$

Primjenom Hugginsove jednadžbe (2.11.) izračunati su viskozimetrijski parametri: intrizična viskoznost, nagib pravca Hugginsove jednadžbe (*b*) i Hugginsova konstanta.

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 \times c$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. EKSPERIMENTALNI PODACI

Metodom kapilarne viskozimetrije izmjerena su vremena protjecanja polimera najveće molekulske mase MDOP1 ( $M_w = 37,61 \text{ kg mol}^{-1}$ ) otopljenog u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , kao i u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Iz izmjerenih vremena protjecanja i srednje vremena, izračunate su intrinzična viskoznost, reducirana viskoznost i omjer reducirane viskoznosti i masene koncentracije. Iz masene koncentracije i omjera reducirane viskoznosti i masene koncentracije izračunati su viskozimetrijski parametri.

Tablica 4.1. Otopina polimera MDOP1 u mineralnim baznim uljima SN 150 i YUBASE 4 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bazno ulje	$T / ^\circ\text{C}$	$c / \text{g cm}^{-3}$	$t_{sr} / \text{s}$	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} / c$
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	145,573	1,124	0,124	8,286
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	162,310	1,254	0,254	8,452
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	184,970	1,429	0,429	8,571
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,020	151,043	1,167	0,167	8,327
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	145,780	1,114	0,114	7,570
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	152,187	1,256	0,256	8,526
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	171,623	1,543	0,543	10,855
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	210,847	1,161	0,161	8,048
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	261,933	1,063	0,063	6,310
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	271,483	1,102	0,102	6,791
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	295,990	1,201	0,201	6,711
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	386,960	1,571	0,571	8,151
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	237,393	1,066	0,066	6,639
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	243,423	1,093	0,093	6,232
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	271,440	1,219	0,219	7,311
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	318,707	1,432	0,432	8,633
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	383,303	1,722	0,722	10,312

Postupak je ponovljen za otopinu polimera srednje molekulske mase MDOP2 ( $M_w = 10,49 \text{ kg mol}^{-1}$ ) otopljenog u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , kao i u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tablica 4.2. Otopina polimera MDOP2 u mineralnim baznim uljima SN 150 i YUBASE 4 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$

Bazno ulje	$T / ^\circ\text{C}$	$c / \text{g cm}^{-3}$	$t_{sr} / \text{s}$	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} / c$
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	136,323	1,053	0,053	5,285
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	140,747	1,087	0,087	5,801
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	153,683	1,187	0,187	6,231
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	171,127	1,322	0,322	6,433
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	192,460	1,486	0,486	6,949
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	144,173	1,055	0,055	5,492
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	162,717	1,191	0,191	6,353
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	188,950	1,383	0,383	7,651
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	212,517	1,555	0,555	7,928
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	260,617	1,058	0,058	5,775
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	267,040	1,084	0,084	5,588
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	291,387	1,183	0,183	6,088
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	332,378	1,349	0,349	6,980
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	232,253	1,043	0,043	4,330
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	238,010	1,069	0,069	4,611
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	257,983	1,159	0,159	5,296
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	283,943	1,276	0,276	5,510
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	331,907	1,491	0,491	7,014

Naposljetku su iste veličine određene za polimer najmanje molekulske mase MDOP5 ( $M_w = 8,00 \text{ kg mol}^{-1}$ )

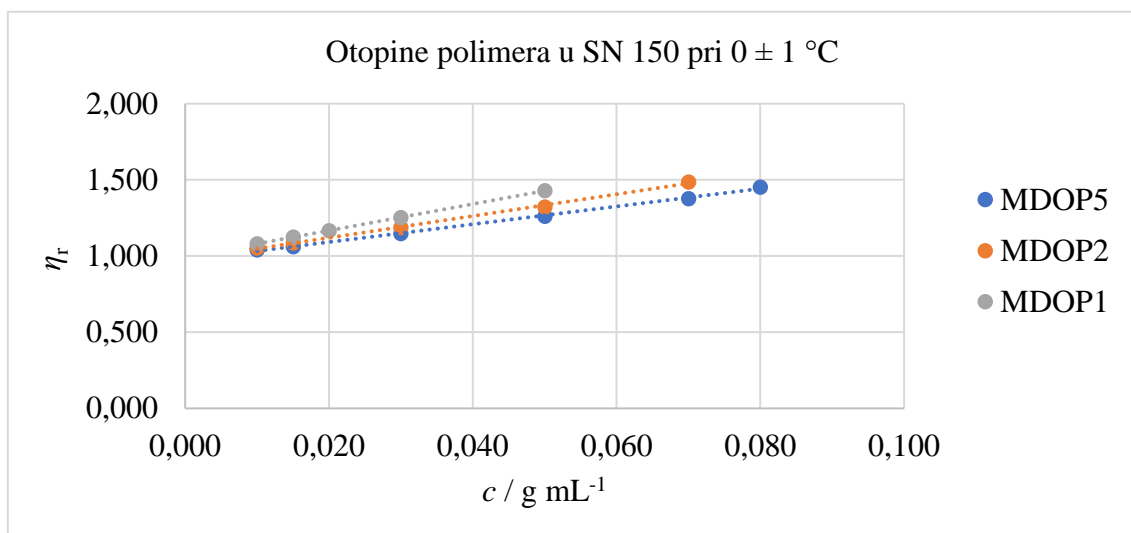
Tablica 4.3. Otopina polimera MDOP2 u mineralnim baznim uljima SN 150 i YUBASE 4 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bazno ulje	$T / ^\circ\text{C}$	$c / \text{g cm}^{-3}$	$t_{sr} / \text{s}$	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp} / c$
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	134,680	1,040	0,040	4,016
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	137,380	1,061	0,061	4,068
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	148,550	1,147	0,147	4,909
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	163,410	1,262	0,262	5,241
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	178,300	1,377	0,377	5,386
SN150	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,080	188,033	1,452	0,452	5,653
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	144,723	1,059	0,059	3,929
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,030	154,097	1,128	0,128	4,251
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	167,373	1,225	0,225	4,493
SN150	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,080	192,517	1,409	0,409	5,108
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,010	258,233	1,048	0,048	4,808
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	311,507	1,264	0,264	5,286
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	341,290	1,385	0,385	5,503
YUBASE 4	$0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,080	357,620	1,451	0,451	5,643
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,015	232,653	1,045	0,045	3,007
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,050	262,550	1,179	0,179	3,588
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,070	296,593	1,332	0,332	4,748
YUBASE 4	$40 \text{ }^\circ\text{C}$	0,080	309,283	1,389	0,389	4,867

## 4.2. RELATIVNA VISKOZNOST POLIMERNIH OTOPINA

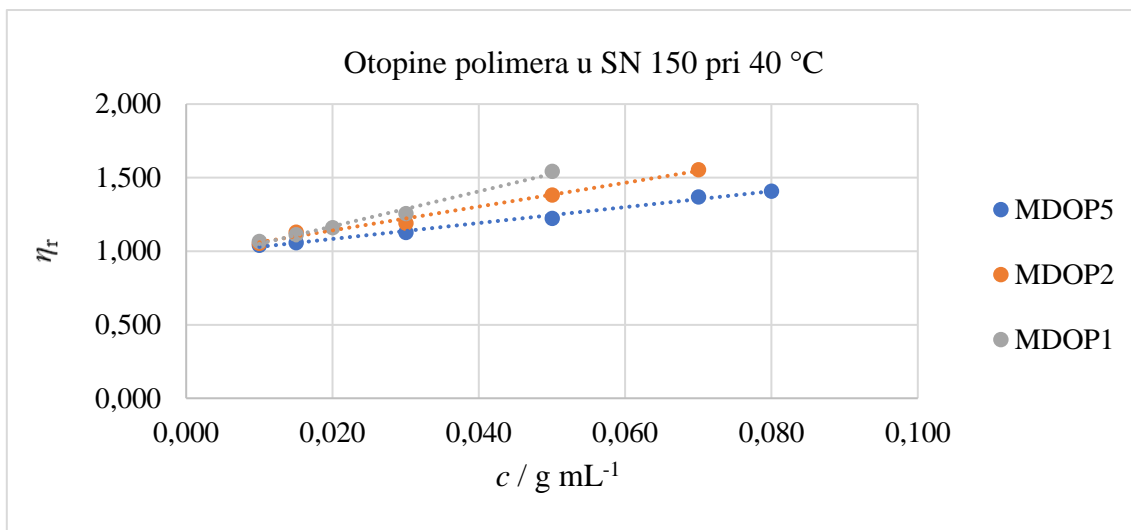
Iz dobivenih eksperimentalnih podataka moguće je dobiti uvid u topljivost polimera MDOP5, MDOP2, MDOP1 iz odnosa relativne viskoznosti, koncentracije i temperature. U odabranom području koncentracija postoji linearna ovisnost relativne viskoznosti i koncentracije, te se to koncentracijsko područje obično nalazi u području relativne viskoznosti 1,05-1,5 viskoznosti baznog ulja.

Prikazana je relativna viskoznost otopina polimera MDOP5, MDOP2, MDOP1 u SN 150 pri temperaturi  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zatim je prikazana relativna viskoznost otopina polimera MDOP5, MDOP2, MDOP1 u YUBASE 4 pri temperaturi  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40 \text{ }^\circ\text{C}$

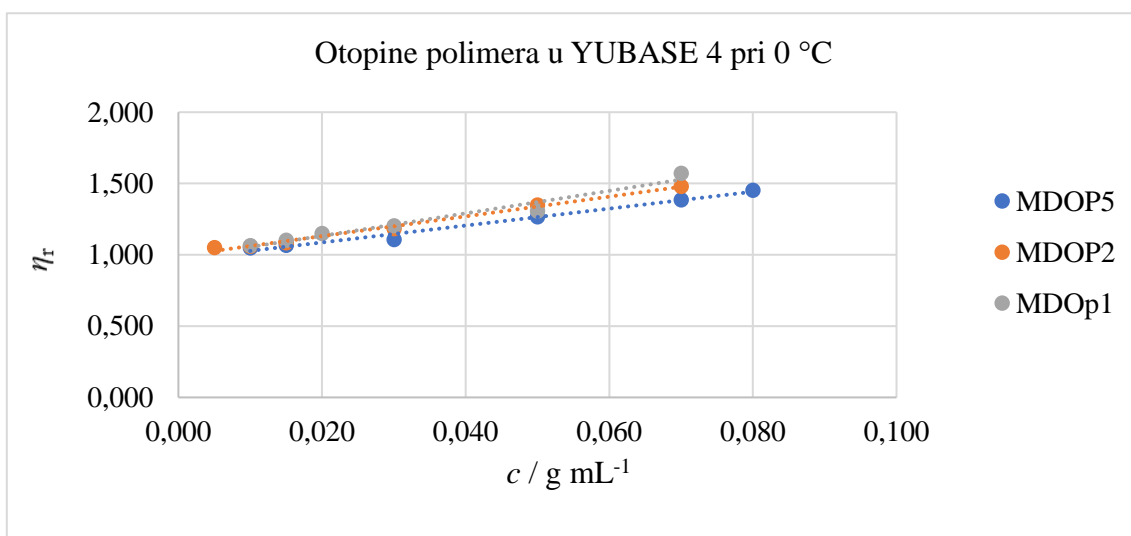


Slika 4.1. Ovisnost relativne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera za polimere MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

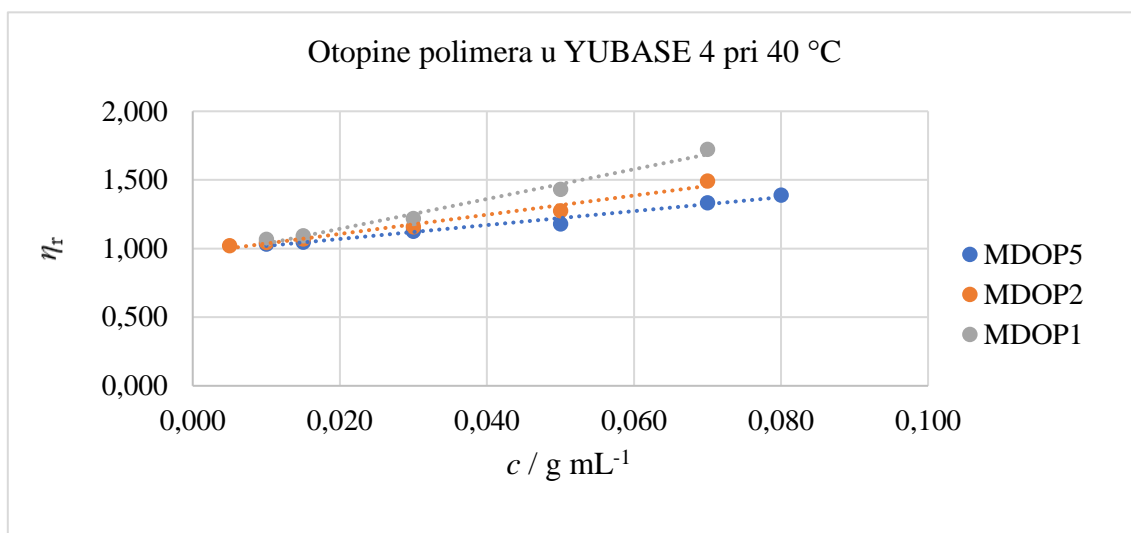




Slika 4.2. Ovisnost relativne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera za polimere MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri 40°C.



Slika 4.3. Ovisnost relativne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera za polimere MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri  $0 \pm 1$  °C.

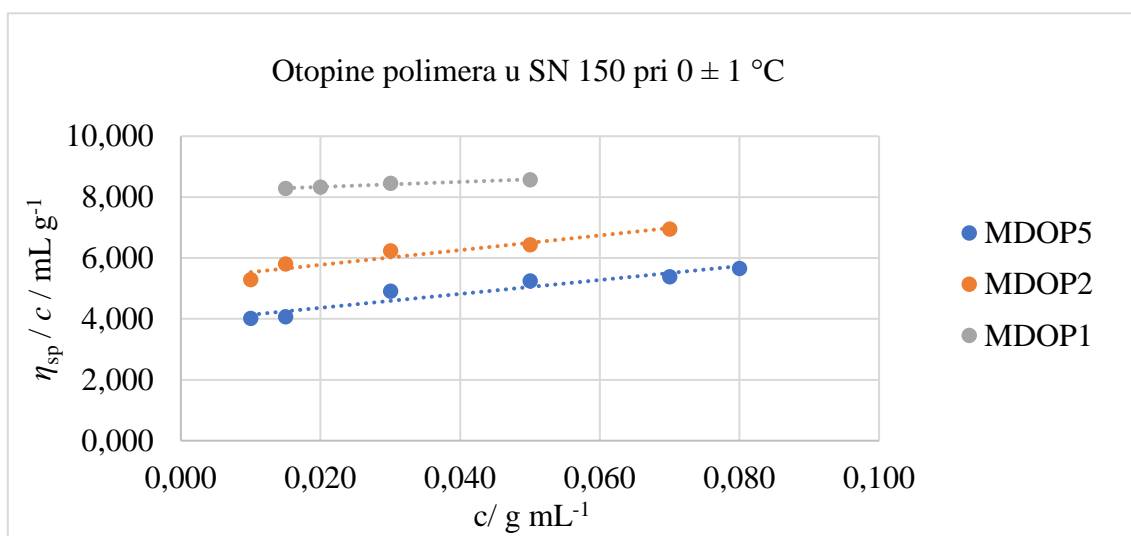


Slika 4.4. Ovisnost relativne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera za polimere MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 40 °C.

Iz grafičkog prikaza ovisnosti relativne viskoznosti o masenoj koncentraciji polimera vidljivo je da se s povećanjem molekulske mase i koncentracije polimera povećava relativna viskoznost, a time i kinematička viskoznost otopine. Pri niskim koncentracijama polimera manja je razlika relativnih viskoznosti između polimera različitih molekulskih masa te utjecaj molekulske mase na relativnu viskoznost dolazi do izražaja kod otopina s većim koncentracijama polimera. Relativna viskoznost pri jednakim koncentracijama polimera jednake molekulske mase veća je pri višoj temperaturi, što je rezultat veće topljivosti polimera pri višim temperaturama. Točke u kojima polimer manje molekulske mase pri relativnom višim koncentracija polimera pokazuje veću vrijednost relativne viskoznosti od polimera veće molekulske masu najvjerojatnije su rezultat eksperimentalne pogreške.

### 4.3. VISKOZIMETRIJSKA SVOJSTVA POLIMERNIH OTOPINA

Iz eksperimentalnih podataka, i izračunatih vrijednosti specifične viskoznosti, grafički je prikazana Hugginsova jednadžba te su izračunati viskozimetrijski parametri koji nam govore o interakcijama u polimernim otopinama. Prikazane su ovisnosti reducirane viskoznosti o koncentraciji otopina polimera MDOP5, MDOP2 i MDOP1 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1$  °C i  $40$  °C i u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri  $0 \pm 1$  °C i  $40$  °C

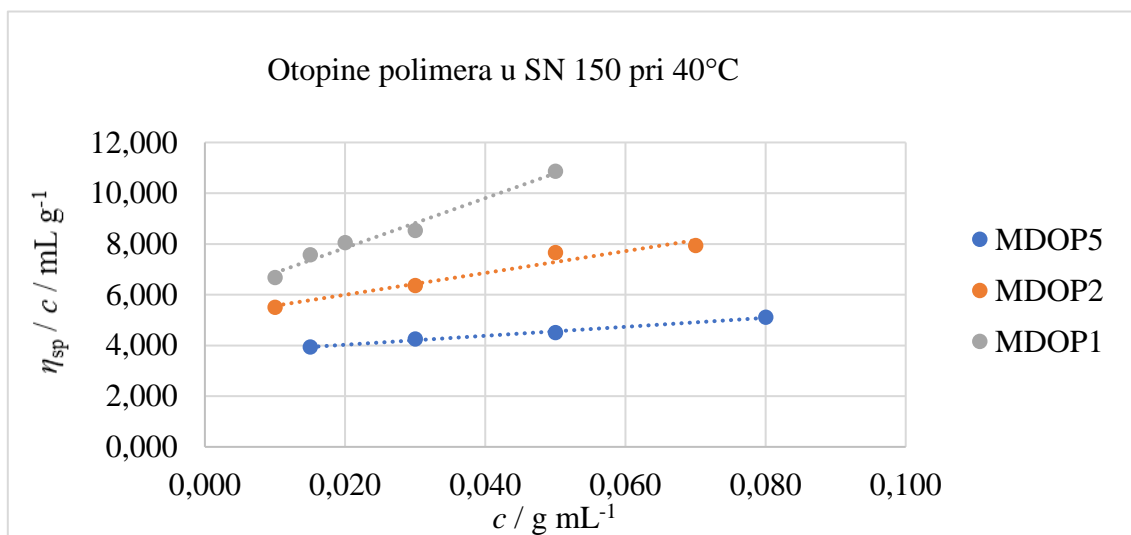


Slika 4.5. Reducirana viskoznost u ovisnosti o masenoj koncentraciji otopine polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1$  °C .

Tablica 4.4. Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost, nagib pravca, koeficijent determinacije otopina polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri  $0 \pm 1$  °C.

SN 150 0°C	MDOP1	MDOP2	MDOP5
$k_H$	0,123	0,862	1,496
$[\eta]$	8,173	5,294	3,908
$b$	8,220	24,157	22,845
$R^2$	0,972	0,916	0,914

U mineralnom baznom ulju SN 150 pri 0°C Hugginsova konstanta raste sa smanjenjem molekulske mase, što upućuje na asocijaciju manjih polimernih molekula u otopini, koja je karakteristična za poli(alkil-metakrilatne) otopine. Iz ovoga se iščitava da je SN 150 pri 0 °C termodinamički dobro otapalo za MDOP1 ( $M_w = 37,61 \text{ kg mol}^{-1}$ ) polimer, jer u termodinamički dobrim otapalima vrijednost Hugginsove konstante iznosi 0,045 - 0,055. Intrinzična viskoznost raste s povećanjem molekulske mase u otopini, što znači da polimeri veće molekulske mase imaju veći hidrodinamički volumen klupka polimerne molekule u otopini te zbog toga i njihove otopine imaju veću viskoznost. Nagib Hugginsova pravca je veći kod polimera manjih molekulskih masa. Koeficijent determinacije je veći od 0,9 što ukazuje na značajnu korelaciju regresijske analize mjernih točaka. [4]

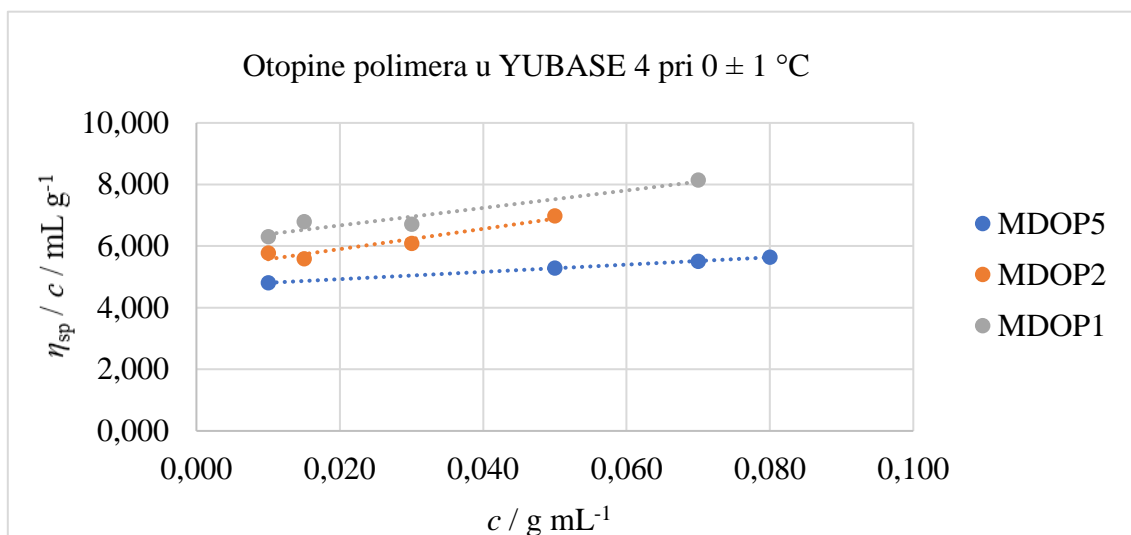


Slika 4.6. Reducirana viskoznost u ovisnosti o masenoj koncentraciji otopine polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri 40°C.

Tablica 4.5. Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost, nagib pravca, koeficijent determinacije otopina polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150 pri 40°C.

SN 150 40°C	MDOP1	MDOP2	MDOP5
$k_H$	2,835	1,633	1,309
$[\eta]$	5,882	5,135	3,673
$b$	98,061	43,039	17,660
$R^2$	0,978	0,951	0,991

U mineralnom baznom ulju SN 150 pri 40 °C Hugginsova konstanta raste sa povećanjem molekulske mase, za razliku od otopina polimera pri 0 °C gdje se vrijednost Hugginsove konstante smanjivala sa povećanjem molekulske mase. Intrinzična viskoznost, kao i nagib pravca, raste s povećanjem molekulske mase polimera. Koeficijent determinacije je veći od 0,95 što ukazuje na značajnu korelaciju regresijske analize mjernih točaka.



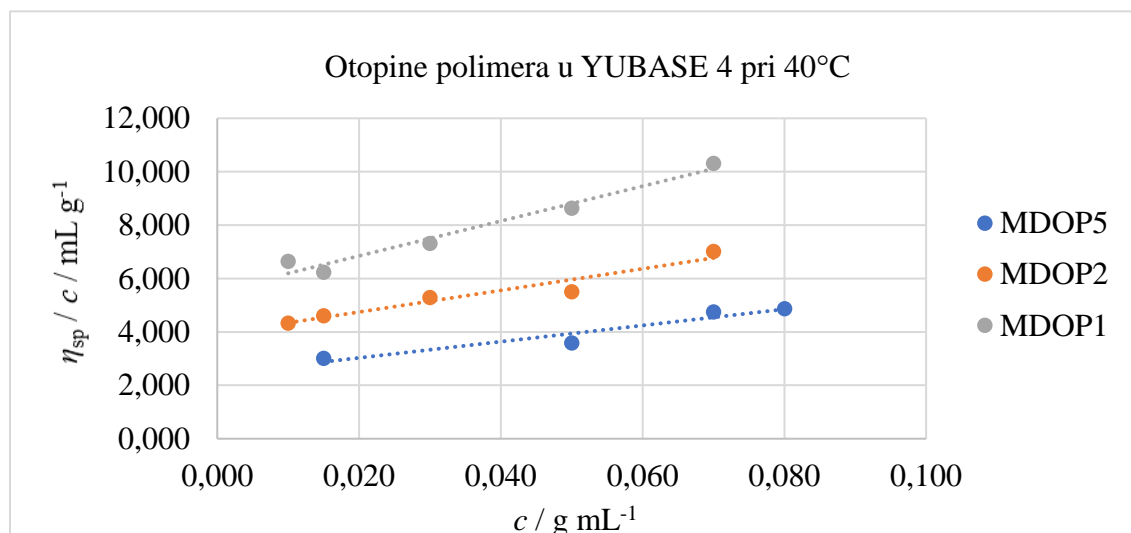
Slika 4.7. Reducirana viskoznost u ovisnosti o masenoj koncentraciji otopine polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 0 ± 1 °C.

Tablica 4.6. Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost, nagib pravca, koeficijent determinacije otopina polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 0 ± 1 °C.

YUBASE 4 0°C	MDOP1	MDOP2	MDOP5
$k_H$	0,763	1,197	0,536
$[\eta]$	6,103	5,244	4,691
$b$	28,401	32,918	11,799
$R^2$	0,929	0,919	0,999

U mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 0°C Hugginsova konstanta ne pokazuje pravilnost u ponašanju. Najveću vrijednost Hugginsove konstante pokazuje otopina polimera sa srednjom vrijednosti molekulske mase MDOP2 ( $M_w = 10,49 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Intrinzična viskoznost raste s povećanjem molekulske mase, a nagib pravca je opet najveći za polimer sa

srednjom molekulskom masom MDOP2 ( $M_w = 10,49 \text{ kg mol}^{-1}$ ). Koeficijent determinacije je veći od 0,9 što ukazuje na značajnu korelaciju regresijske analize mjernih točaka.



Slika 4.7. Reducirana viskoznost u ovisnosti o masenoj koncentraciji otopine polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 40°C.

Tablica 4.7. Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost, nagib pravca, koeficijent determinacije otopina polimera MDOP1, MDOP2, MDOP5 u mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 40°C.

YUBASE 4 40°C	MDOP1	MDOP2	MDOP5
kH	2,127	2,612	5,179
$[\eta]$	5,540	3,936	2,421
b	65,294	40,468	30,352
$R^2$	0,965	0,934	0,926

U mineralnom baznom ulju YUBASE 4 pri 40°C Hugginsova konstanta raste sa smanjenjem molekulske mase polimera. Intrinzična viskoznost raste s povećanjem molekulske mase, kao i nagib pravca. Koeficijent determinacije je veći od 0,9 što ukazuje na značajnu korelaciju regresijske analize mjernih točaka.

Tablica 4.8. Hugginsova konstanta, intrinzična viskoznost, nagib pravca i koeficijent determinacije za otopine polimera u mineralnim baznim uljima SN 150 i YUBASE 4 pri temperaturama  $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $40^\circ\text{C}$ .

$k_H$			
	MDOP1	MDOP2	MDOP5
SN 150 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,123	0,862	1,496
SN 150 pri $40^\circ\text{C}$	2,835	1,633	1,309
YUBASE 4 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,763	1,197	0,536
YUBASE 4 pri $40^\circ\text{C}$	2,127	2,612	5,179
$[\eta]$			
	MDOP1	MDOP2	MDOP5
SN 150 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	8,173	5,294	3,908
SN 150 pri $40^\circ\text{C}$	5,882	5,135	3,673
YUBASE 4 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	6,103	5,244	4,691
YUBASE 4 pri $40^\circ\text{C}$	5,540	3,936	2,421
$b = k_H \times [\eta]^2$			
	MDOP1	MDOP2	MDOP5
SN 150 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	8,220	24,157	22,845
SN 150 pri $40^\circ\text{C}$	98,061	43,039	17,660
YUBASE 4 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	28,401	32,918	11,799
YUBASE 4 pri $40^\circ\text{C}$	65,294	40,468	30,352
$R^2$			
	MDOP1	MDOP2	MDOP5
SN 150 pri $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,972	0,916	0,914
SN 150 pri $40^\circ\text{C}$	0,978	0,951	0,991
YUBASE pri 4 $0 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	0,929	0,919	0,999
YUBASE 4 pri $40^\circ\text{C}$	0,965	0,934	0,926

## 5. ZAKLJUČAK

Intrinzična viskoznost raste s povećanjem molekulske mase otapala, što je u skladu s očekivanjima. U otopinama PAMA polimera volumen klupka je veći pri nižoj temperaturi, što se očituje većim vrijednostima intrinzične viskoznosti. Otopine polimera pokazuju veće vrijednosti intrinzične viskoznosti u mineralnom baznom ulju SN 150 nego u YUBASE 4, pri istim temperaturama, uz iznimku da polimer najmanje molekulske mase MDOP5 pri 0 °C ima veću intrinzičnu viskoznost u YUBASE 4, nego u SN 150. Iz dobivenih vrijednosti Hugginsove konstante ne može se iščitati pravilnost s obzirom na molekulsku masu polimera ili na korišteno mineralno bazno ulje kao otapalo. Očituje se određena pravilnost Hugginsove konstante s obzirom na različite temperature u istom mineralnom baznom ulju. Na nižoj temperaturi u određenom mineralnom baznom ulju Hugginsova konstanta ima manje vrijednosti, što bi značilo da su pri višoj temperaturi polimerne molekule sklonije asocijaciji. Iznimka se nalazi kod otopine polimera MDOP5 u mineralnom baznom ulju SN 150, gdje je Hugginsova konstanta veća pri nižoj temperaturi. Nagib Hugginsova pravca,  $b$ , tj. faktor međudjelovanja polimer-polimer ne pokazuje pravilno vladanje s obzirom na molekulsku masu polimera, temperaturu niti na korišteno mineralno bazno ulje. Svi viskozimetrijski parametri su određeni iz jednadžbi pravaca dobivenih regresijskom analizom s koeficijentom determinacije većim od 0.9.



## LITERATURA

1. Janović, Z., Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb (2011).
2. Alexander, D. L., "Change of High-Shear Rate Viscosity of Engine Oils During Use: A Review," in High-Temperature, High-Shear (HTHS) Oil Viscosity: Measurement and Relationship to Engine Operation, ASTM STP 1068, James A. Spearot, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, str. 60-73.
3. Rudnick, L. R., Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition, CRC Press, Boca Raton (2009).
4. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb (1997).
5. Mortier, R. M., Fox, M. F., Orszulik, S.T. Chemistry and Technology of Lubricants 3<sup>rd</sup> edition, Springer, Dordrecht (2010).
6. Mihaljuš-Sklepić, M., Pdobnik, M., Bambić, J., Ponašanje poboljšavala indeksa viskoznosti motornih ulja pri produženom testu smične stabilnosti, Goriva i maziva, 47, 2 : 107-128, 2008.
7. Jukić, A., Kraguljac, K., Šoljić Jerbić, I., Vidović, E., Barišić, A., Viskoznost i reološka svojstva mineralnih mazivih ulja s disperzantnim polimetakrilatnim aditivima, Goriva i maziva, 49, 3 : 229-249, 2010.
8. Blazinić, P., Marković M., Utjecaj molekulske mase metakrilatnog polimernog aditiva na niskotemperaturna svojstva motornog ulja, Zagreb (2016).
9. Šoljić Jerbić, I., Laboratorijske vježbe iz kolegija kemija prirodnih i sintetski polimera, dio III. Kemija sintetskih polimera, *Interna skripta za studente*, Zagreb (2013).

## POPIS OZNAKA

$\alpha$  – stupanj bubrenja

$\beta$  – konstanta ovisnosti udaljenosti krajeva molekule, svojstvena vrsti polimera

$\varepsilon$  – produljenje ispitka

$\Delta\mu_i$  – promjena kemijskog potencijala

$\eta$  – dinamička viskoznost otopine

$\eta_r$  – relativna viskoznost

$\eta_{sp}$  – specifična ili reducirana viskoznost

$\eta_0$  – dinamička viskoznost otapala

$[\eta]$  – intrinzična viskoznosti

$\phi$  - volumni udio disperzne faze

$a$  – karakteristika specifičnih svojstava polimera, otapala i temperature

$A$  – površina

$b$  – nagib Hugginsova pravca

$c$  – masena koncentracija

$D$  – udaljenost segmenata fluida

$DP_N$  – stupanj polimerizacije

$F$  – sila

$\Delta G_i$  – promjena Gibbsove energije

$K$  – konstanta Stambaughove jednadžbe

$k''$  – konstanta Stambaughove jednadžbe

$k_H$  – Hugginsova konstanta

$M_n$  – brojčani prosjek molekulske mase

$M_v$  – viskozni prosjek molekulske mase

$M_z$  – z-prosjek molekulske mase

$M_w/M_n$  - disperznost

$M_w$  – maseni prosjek molekulske mase

$M_0$  – relativna molekulska masa polimera

$N$  – Avogadrov broj

$\langle s_e \rangle$  – prosječan polimer vrtnje klupčaste konformacije polimerne molekule

$\langle s \rangle$  – prosječan polimer vrtnje hidrodinamički ekvivalentne sfere polimerne molekule

$t$  – vrijeme protjecanja otopine

$t_0$  – vrijeme protjecanja otapala

$v$  – brzina

$X_{\text{MMA}}$  – množinski udio metil-metakrilata

$X_{\text{ODMA+DDMA}}$  – množinski udio oktadecil-metakrilata i dodecil-metakrilata

$X_{\text{M}}$  – množinski udio monomera

## ŽIVOTOPIS

Dionizije Fa [REDACTED] Završio je OŠ Ivana Mažuranića, a potom i Opću gimnaziju u Vinkovcima. 2013. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Trenutno je student treće godine.