

Optimizacija procesa terpolimerizacije i svojstava polimera na temelju alkil-metakrilata u otopini

KUI 25/2003
Prispjelo 8. kolovoza 2003.
Prihvaćeno 9. rujna 2003.

A. Jukić, M. Rogošić, K. Sarić i Z. Janović*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, pp 177, HR-10 000, Zagreb

Ispitan je postupak optimizacije procesa polimerizacije smjese triju monomera, metil-metakrilata, dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata i primjenskih svojstava dobivenih terpolimera – aditiva za poboljšanje reoloških svojstava mineralnih mazivih ulja. Procesi polimerizacije provedeni su u šaržnom kotlastom reaktoru uz promjenljiv sastav smjese monomera te promjenljive koncentracije *tert*-butilperoksi-2-etilheksanoata kao inicijatora i *n*-dodecil-merkaptana kao prijenosnika lančane reakcije, u otopini baznog mineralnog ulja pri adijabatskim (temperatura 95–125 °C), odnosno izotermnim uvjetima (100 °C). Pripremljenim terpolimerima određene su raspodjele molarnih masa, metodom kromatografije isključenja po veličini, te primjenska svojstva, indeks smične stabilnosti i indeks viskoznosti, standardiziranim metodama. Na temelju poznatih kinetičkih veličina izračunat je položaj azeotropne točke te pojedinačnih i binarnih azeotropnih linija. Razvijen je kinetički model prikladan za opis modificirane šaržne polimerizacije s kontinuiranim, jednolikim dodavanjem otopine inicijatora. Provedeno je testiranje modela i dobiveno je vrlo dobro slaganje s eksperimentalnim podacima. U procesu optimiranja ustanovljena je funkcijska povezanost strukturnih svojstava pripremljenih polimera, posebice parametara raspodjele molekularnih masa te primjenskih svojstava aditiva izraženih indeksima smične stabilnosti i viskoznosti. Oblik funkcijske ovisnosti, modeliran u procesu optimiranja empirijskim izrazima, upućuje na zaključak da izotermno vođen proces ima prednost pred adijabatskim jer se postižu uže raspodjele molarnih masa, koje daju bolja primjenska svojstva.

Ključne riječi: *Alkil-metakrilati, reološki aditivi, terpolimerizacija, optimizacija procesa, modeliranje procesa*

Uvod

Polimerni materijali pripadaju skupini najvažnijih tehničkih materijala današnjice s proizvodnjom višom od dvije stotine milijuna tona godišnje, udvostručenom posljednjih deset godina, koja će se predvidivo povećati na četiri stotine milijuna u idućih tridesetak godina.¹ S obzirom na vrstu monomera, zahtijevanu molekularnu građu i svojstva, polimeri se dobivaju brojnim kemijskim reakcijskim mehanizmima, proizvodnim postupcima i procesima. Uz njihova stalna unapređenja i optimizaciju odlučujuća su inovacijska rješenja i u izvedbi polimerizacijskih reaktora i uređaja.

Reakcijski procesi polimerizacije posebice su pogodni za optimizaciju, upravljanje i vođenje, budući da su polimerni materijali "proizvodi procesa" (engl.: *products by process*), a povijest reakcije polimerizacije zapisana je u molarnoj masi i raspodjeli molarnih masa, stupnju grananja, konfiguraciji i konformaciji polimernih molekula i raspodjeli sekvencija ponavljanih jedinica u kopolimerima, kao i u polimernoj morfološkoj građi. Poznavanje mehanizama međuovisnosti strukturne građe i svojstava, temelj je optimizacije i procesa i svojstava materijala primjenom meto-

da polimerizacijskog reakcijskog inženjerstva, posebice kemijske kinetike, matematičkog modeliranja reakcija i procesa i odgovarajućeg dizajniranja reaktora.^{2,3}

U najjednostavnijim slučajevima, u vrlo dobro istraženim polimerizacijskim sustavima i reaktorskim dizajnima optimiranju se može pristupiti *a priori*, tj. pretpostavlja se da su postojeća znanja dovoljna da se reakcijski sustav može detaljno opisati i da se uspješno mogu predvidjeti konačna svojstva kao funkcija procesnih parametara. Međutim, u industrijskoj proizvodnji vrlo se često susreće i druga krajnost, tj. nepotpuno definirani procesni uvjeti u kojima korelacija procesnih veličina i svojstava konačnog proizvoda nije sasvim jasna (čest slučaj u industriji polimernih premaza). U takvim se slučajevima proizvodnja osniva pretežito na empirijskim pravilima, a strateški cilj kemijskog inženjerstva postaje upravljanje svojstvima proizvoda. Svrha optimizacije tada je često tek smanjenje broja eksperimenata, odnosno ukupnog vremena potrebnog za razvoj procesa, bez razmatranja svih detalja. Naravno, između dviju krajnosti postoji cijeli niz međuslučajeva.

Primjer razmjerno kompleksnih i slabo istraženih procesa reakcije su kopolimerizacije u kojima sudjeluju više od dva monomera. Upravljanje procesom i svojstvima proizvoda znatno je teže prema binarnim reakcijama kopolimerizaci-

*Corresponding author, Tel. +385 (0) 1/45 97 125,
Fax. +385 (0) 1/45 97 142, e-mail: zjanov@marie.fkit.hr

je. Međutim, njihova praktična primjena, ponajviše u trokomponentnim sustavima za dobivanje terpolimera u zamjetnom je usponu, budući da i mali udjel trećeg monomera može imati znatan utjecaj na vrijednost određenog, željenog svojstva. Tim načinom moguće je materijalu poboljšati topljivost, hidrofilnost odnosno hidrofobnost, adhezivnost, bojivost, umreženost, smanjiti gorivost, elektrostatičnost ili povećati mješljivost s drugim polimerima.⁵

Polimerni aditivi mineralnih mazivih ulja na temelju *n*-alkil-metakrilata, najčešće smjese triju monomera, pripadaju skupini najvažnijih reoloških modifikatora, posebice poboljšivala indeksa viskoznosti i depresanata stiništa. Najčešće su dugolančani, linearni terpolimeri sastavljeni od monomera s promjenjivim udjelom bočnih alkilnih skupina, pretežito C₁–C₁₈, a njihov omjer tako je podešen da osigurava optimalna uporabna svojstva. Osim o sastavu, ta svojstva ovise o većem broju strukturnih čimbenika, posebice o topljivosti, viskoznosti otopina, molarnim masama i njihovoj raspodjeli, temperaturnim konformacijskim promjenama, veličini, udjelu i rasporedu sekvencija ponavljanih jedinica, vrsti i veličini bočnih alkilnih skupina kao i o vrsti i svojstvima otapala, baznog mineralnog ulja.^{6,7} Važnija primjenska svojstva tih aditiva jesu: viskoznost otopina, indeks viskoznosti (temperaturna ovisnost viskoznosti), stabilnost prema smičnim naprezanjima, toplinska postojanost i stinište. Za jednake koncentracije i jednake prosječne molarne mase u terpolimerima na temelju *n*-alkil-metakrilata, veća linearnost makromolekula povećava viskoznost, bočne alkilne skupine srednje veličine pretežito utječu na konformacijske promjene makromolekula s temperaturom, a dugolančane bočne skupine povoljno utječu na smanjenje stiništa otopine.^{8,9} Unatoč neposrednoj primjeni, mali je broj radova o reakcijama i procesima terpolimerizacije *n*-alkil-metakrilata, a većina se bavi samo primjenskim svojstvima i opisana je pretežito u patentnoj literaturi.^{6–8}

U ovom je radu opisan postupak utvrđivanja optimalnih značajaka i procesnih uvjeta dobivanja polimernih reoloških modifikatora mineralnih mazivih ulja na temelju terpolimera metil-/dodecil-/oktadecil-metakrilata. Ovisnost strukture i svojstava terpolimera o reakcijskim uvjetima dobivanja određena je primjenom kinetičkog modela reakcije terpolimerizacije, mehanizmom slobodnih radikala uz peroksidne inicijatore i procesom polimerizacije u otopini.

Ekperimentalni dio

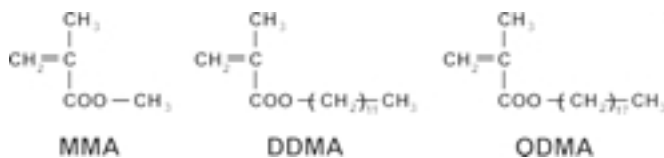
Materijali

Monomeri, metil-metakrilat (MMA), dodecil-metakrilat (DDMA), oktadecil-metakrilat (ODMA), RohMax, Chem Co., Njemačka, čišćeni su odstranjivanjem inhibitora, ispiranjem s 5 % NaOH i vodom, a zatim destilacijom pri sniženom tlaku (MMA i DDMA), odnosno prekrizacijom iz metanola (ODMA).

Inicijator, *tert*-butilperoksi-2-etilheksanoat (Trigonox 21-C70, 70 %, Akzo Chemie, Nizozemska).

Prijenosnik lančane reakcije, *n*-dodecilmerkaptan (Atochem, Francuska).

Bazno ulje (INA Rafinerija Rijeka): a) oznake SN-150, kinematička viskoznost pri 40 °C, $\nu = 25,7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, indeks viskoznosti 97 i tecište –12 °C; b) oznake SN-200, kinematička viskoznost pri 40 °C, $\nu = 40,6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, indeks viskoznosti 104 i tecište –9 °C.



Metode

Prosječne molarne mase terpolimera, \bar{M}_n i \bar{M}_w , određene su metodom kromatografije isključenja po veličini (SEC, Aerograph 8500, Varian) u tetrahidrofuranu i uz polistiren kao standard. Indeks polidisperznosti izračunat je kao odgovarajući omjer prosječnih molarnih masa:

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (1)$$

Reološka svojstva polimernog aditiva u baznom mineralnom ulju (SN-200) utvrđena su normiranim metodama: kinematička viskoznost (ASTM D-445), indeks viskoznosti (ASTM D-2270), smična stabilnost (DIN-51382) i tecište (ISO 3016). Indeks smične stabilnosti određen je prema:

$$SSI = \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} \cdot 100, \quad (2)$$

gdje su ν_1 i ν_2 vrijednosti kinematičke viskoznosti otopine prije odnosno nakon testa smične stabilnosti.

Ostatni monomer određen je ¹H NMR i IR spektroskopijom.

Proces polimerizacije

Smjesa metakrilatnih monomera u baznom mineralnom ulju SN-150, 2 mol dm⁻³ polimerizirana je u reaktoru volumena 1 dm³ s plaštem za grijanje i hlađenje, spojenim na protočni termostat, pod atmosferom dušika, kako je to opisano u našim prethodnim radovima.^{10,11} U ovisnosti o temperaturi procesa ispitani su uvjeti adijabatske i izotermne reakcije. Promjenom masenog udjela inicijatora ($w = 0,3$ – $0,6$ u odnosu na monomere) i prijenosnika ($w = 0,01$ – $0,05$ u odnosu na monomere) i postupnim dodavanjem, tako da je omjer monomera i inicijatora u tijeku procesa stalna vrijednost (slika 3), dobiveni su terpolimeri različitih molarnih masa. U adijabatskom procesu, reakcijska smjesa zagrijava se na 95 °C a zatim je temperatura naglo porasla, zbog egzotermne reakcije, u vremenu od oko 20 min na temperaturu do 130 °C. Reakcijska smjesa je ohlađena do 100 °C i nastavljeno je s reakcijom u vremenu od 3 sata, kada je došlo do potpune konverzije. U izotermnom procesu, zagrijavanjem odnosno hlađenjem reakcijske smjese preko plašta reaktora održavana je temperatura od 100 °C u vremenu od 4 sata, kada je postignuta konverzija viša od 98 %.

Rezultati i rasprava

Svojstva pripremljenih kopolimera

Reakcija kopolimerizacije smjese metil-metakrilat, dodecil-metakrilat i oktadecil-metakrilat vođena je do vrlo visokih konverzija uz peroksidni inicijator *tert*-butilperoksi-2-etilheksanoat te uz prijenosnik lančane reakcije *n*-dodecil-merkaptan u otopini baznog mineralnog ulja. Vrsta inicijatora i prijenosnika, način njihova postupna dodavanja tijekom reakcije polimerizacije (slika 3), kao i sastav smjese monomera, tako su odabrani da nastali terpolimer ima svojstva reološkog modifikatora mineralnih mazivih ulja. Ispitana su dva procesa polimerizacije, pri adijabatskim i izotermnim uvjetima.

U tablici 1 prikazana su svojstva kopolimera, zajedno sa sastavom smjese monomera, x_{M_i} , a s obzirom na potpunu pretvorbu monomera u polimer te vrijednosti su ujedno i sastavi terpolimera, x_{P_i} . Općenito, opaža se da polimeri dobiveni izotermnim postupkom imaju manji indeks polidisperznosti, dakle užu raspodjelu molarne mase kao i druga odgovarajuća svojstva.

Kinetički model reakcije terpolimerizacije

Niske konverzije (kvazi-stacionarni uvjeti)

U najjednostavnijem pristupu modeliranju terpolimerizacijskih radikalnih reakcija (terminalni model i monofunkcionalni inicijator),¹² tri temeljna makroradikala ($RM_i\cdot$, $i=1\dots 3$) mogu reagirati s trima monomerima (M_i , $i=1\dots 3$), što znači da postoji devet propagacijskih reakcija s devet kinetičkih koeficijenata. Kao posljedica različite reaktivnosti rastućih radikala prema pojedinim monomerima, sastav nastalog terpolimera u pravilu se razlikuje od sastava smjese monomera. Ova pojava u šaržnim procesima dovodi do tzv. konverzijske heterogenosti. Reaktivniji se monomeri brže iscrpljuju iz reakcijske smjese, pa se s konverzijom mijenja i sastav smjese monomera i sastav nastalog terpolimera. Samo u slučaju tzv. azeotropne kopolimerizacije, odnosno azeotropne ternarne točke, sastav terpolimera jednak je sastavu početne smjese monomera tijekom čitavog procesa.

Primjenom pretpostavke o stalnoj koncentraciji radikala dobiva se izraz za ovisnost trenutnog sastava terpolimera o sastavu smjese monomera, poznat kao Alfrey-Goldfingerova jednadžba ili jednadžba terpolimerizacije:⁵

$$x_{P_1} : x_{P_2} : x_{P_3} =$$

$$\left\{ \frac{x_{M_1}}{r_{31}r_{21}} + \frac{x_{M_2}}{r_{21}r_{32}} + \frac{x_{M_3}}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ x_{M_1} + \frac{x_{M_2}}{r_{12}} + \frac{x_{M_3}}{r_{13}} \right\} :$$

$$\left\{ \frac{x_{M_1}}{r_{12}r_{31}} + \frac{x_{M_2}}{r_{12}r_{32}} + \frac{x_{M_3}}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ x_{M_2} + \frac{x_{M_1}}{r_{21}} + \frac{x_{M_3}}{r_{23}} \right\} :$$

$$\left\{ \frac{x_{M_1}}{r_{13}r_{21}} + \frac{x_{M_2}}{r_{23}r_{12}} + \frac{x_{M_3}}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ x_{M_3} + \frac{x_{M_1}}{r_{31}} + \frac{x_{M_2}}{r_{32}} \right\} , \quad (3a)$$

Tablica 1 – Sastav smjese monomera, odnosno sastav kopolimera, ($x_{M_i} = x_{P_i}$) / %; kinematička viskoznost pri 100 °C, ν_{100} ; indeks viskoznosti *IV*, indeks smične stabilnosti *SSI*, brojčani prosjek molarnih masa \bar{M}_n i indeks polidisperznosti *IP* za terpolimere metil-metakrilata (*MMA*), dodecil-metakrilata (*DDMA*) i oktadecil metakrilata (*ODMA*) u baznom mineralnom ulju

Table 1 – Monomer feed and terpolymer composition, ($x_{M_i} = x_{P_i}$) / %; kinematic viscosity at 100 °C, ν_{100} ; viscosity index, *IV*, shear stability index, *SSI*, number average molar mass, \bar{M}_n and polydispersity index, *IP* for terpolymers of methyl methacrylate (*MMA*), dodecyl methacrylate (*DDMA*) and octadecyl methacrylate (*ODMA*) in base mineral oil

Adijabatska terpolimerizacija / Adiabatic terpolymerization							
x_{MMA}	x_{DDMA}	x_{ODMA}	ν_{100}	<i>IV</i>	<i>SSI</i>	\bar{M}_n /kg mol ⁻¹	<i>IP</i>
7,8	71,7	20,5	970	183	28,6	89,2	3,7
7,8	71,7	20,5	661	176	17,9	63,6	3,6
7,8	71,7	20,5	638	170	16,2	62,6	3,5
7,8	71,7	20,5	622	171	16,6	62,2	3,6
7,8	71,7	20,5	600	170	16,3	67,0	3,3
7,8	71,7	20,5	527	167	14,3	55,8	3,3
7,8	71,7	20,5	516	172	17,7	65,7	3,5
7,8	71,7	20,5	502	167	13,4	59,3	3
7,8	71,7	20,5	454	166	10,7	56,9	2,9
7,8	71,7	20,5	416	166	11	52,1	3,4
7,8	71,7	20,5	435	166	9,3	44,4	3,2
7,8	71,7	20,5	393	165	9,1	43,9	3,1
7,8	71,7	20,5	372	167	12	50,6	3,3
Izotermna terpolimerizacija / Isothermal terpolymerization							
x_{MMA}	x_{DDMA}	x_{ODMA}	ν_{100}	<i>IV</i>	<i>SSI</i>	\bar{M}_n /kg mol ⁻¹	<i>IP</i>
7,8	71,7	20,5	1108	187	28,3	76,1	3,6
7,8	71,7	20,5	889	177	21	74,2	3,6
7,8	71,7	20,5	833	176	21	75,7	3,5
7,8	71,7	20,5	813	174	22	75,7	3,5
7,8	71,7	20,5	710	173	15,4	63,6	3,3
7,8	71,7	20,5	672	176	16	73,1	2,9
7,8	71,7	20,5	658	167	15	74,3	2,8
7,8	71,7	20,5	637	173	13,8	82,0	2,5
7,8	71,7	20,5	622	167	14	78,5	2,6
7,8	71,7	20,5	611	174	15	78,8	2,6
7,8	71,7	20,5	608	175	14	81,6	2,5
7,8	71,7	20,5	587	170	13,1	72,0	2,5
7,8	71,7	20,5	538	166	11,9	73,3	2,4
7,8	71,7	20,5	436	165	8	62,3	2,6
7,8	71,7	20,5	433	165	8	60,4	2,7
7,8	71,7	20,5	427	167	8	62,7	2,6
7,8	71,7	20,5	424	163	8,6	63,2	2,5
7,8	71,7	20,5	413	160	6	52,6	2,7
7,8	71,7	20,5	431	165	8,9	51,4	2,8
10,3	69,8	19,9	499	167	8,3	63,0	2,7
12,9	67,7	19,4	604	172	12,2	70,8	2,6
15	66,1	18,9	533	170	9,6	63,3	2,7
17	64,6	18,4	536	171	11,1	61,8	2,8
21,0	61,4	17,6	478	168	10,0	59,3	2,9
27,0	56,8	16,2	563	174	9,5	55,7	3,1

gdje je x_{M_i} molarni udio monomera M_i u smjesi monomera, a x_p molarni udio monomernih jedinica $-M_i-$ u terpolimeru. Omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti r_{ij} definiraju se kao omjeri koeficijenata brzina homo- i kopolimerizacije ($r_{ij} = k_{ii} / k_{ij}$).

Za praktične svrhe, vrlo je važno dobiti polimer ujednačenog sastava, jer se samo na taj način osiguravaju dobra i ujednačena fizikalna i mehanička svojstva. Zbog toga su posebice važni tzv. azeotropni sastavi, u kojima je sastav nastalog terpolimera jednak sastavu smjese monomera ($x_p = x_{M_i}$ za $i = 1, 2, 3$) i ne mijenja se s konverzijom. Pravi azeotropni sastavi pronađeni su tek u rijetkim slučajevima. Također, prikladno je definirati još i pojedinačne te binarne azeotropne sastave. Kod pojedinačnih azeotropnih sastava molarni udjel jednog od monomera u reakcijskoj smjesi jednak je molarnom udjelu u terpolimeru ($x_{M_i} = x_{P_i}$). Kod binarnih azeotropnih sastava molarni omjer dvaju monomera u reakcijskoj smjesi jednak je njihovom molarnom omjeru u nastalom terpolimeru ($x_{M_i}/x_{M_j} = x_{P_i}/x_{P_j}$). Pravi azeotropni sastavi mogu se grafički prikazati kao točke u trokutnom (trokomponentnom) dijagramu sastava. Točke pojedinačnih, odnosno binarnih azeotropnih sastava u takvom su dijagramu međusobno povezane i tvore tzv. krivulje pojedinačnih i binarnih azeotropa. Postoji li u sustavu prava azeotropna točka, tada se ona nalazi u sjecištu krivulja pojedinačnih ili binarnih azeotropa. Važno je napomenuti da već i male promjene omjera kopolimerizacijske reaktivnosti mogu uzrokovati znatne promjene teorijskih vrijednosti sastava terpolimera. Stoga je iz praktičnih razloga važno ustanoviti postoje li za pojedini kopolimerni sustav tzv. pseudoazeotropna područja, u kojima sastav terpolimera neznatno odstupa od sastava smjese monomera.

Krivulje pojedinačnih i binarnih azeotropa te prave azeotropne točke mogu se izračunati, uz poznate omjere kopolimerizacijske reaktivnosti, numeričkom integracijom diferencijalnog oblika Alfrey-Goldfingerove jednadžbe:

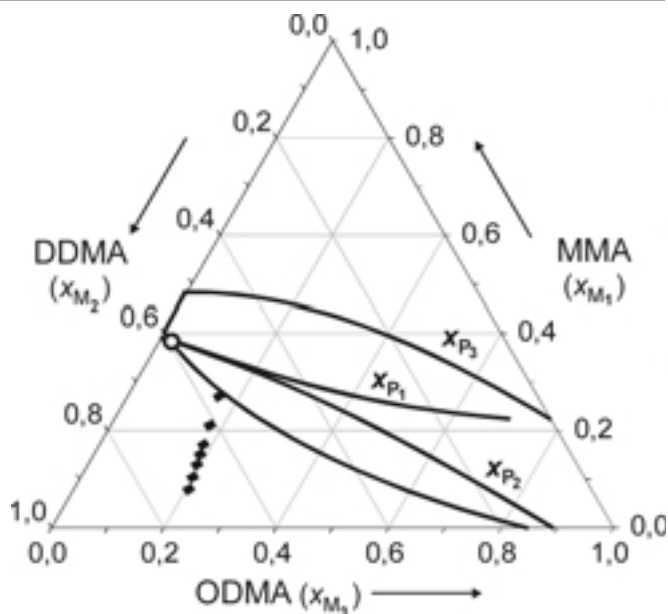
$$dc_{M_1} : dc_{M_2} : dc_{M_3} =$$

$$c_{M_1} \left\{ \frac{c_{M_1}}{r_{31}r_{21}} + \frac{c_{M_2}}{r_{21}r_{32}} + \frac{c_{M_3}}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ c_{M_1} + \frac{c_{M_2}}{r_{12}} + \frac{c_{M_3}}{r_{13}} \right\} :$$

$$c_{M_2} \left\{ \frac{c_{M_1}}{r_{12}r_{31}} + \frac{c_{M_2}}{r_{12}r_{32}} + \frac{c_{M_3}}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ c_{M_2} + \frac{c_{M_1}}{r_{21}} + \frac{c_{M_3}}{r_{23}} \right\} :$$

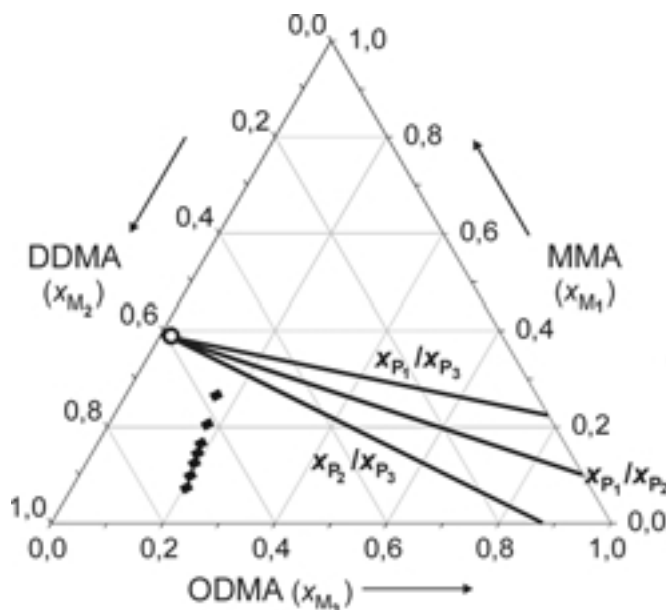
$$c_{M_3} \left\{ \frac{c_{M_1}}{r_{13}r_{21}} + \frac{c_{M_2}}{r_{23}r_{12}} + \frac{c_{M_3}}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ c_{M_3} + \frac{c_{M_1}}{r_{31}} + \frac{c_{M_2}}{r_{32}} \right\}, \quad (3b)$$

npr. metodom Runge-Kutta IV. c_{M_i} su koncentracije monomera i u reakcijskoj smjesi. Na slici 1 prikazane su izračunate krivulje pojedinačnih azeotropnih sastava za terpolimerizacijski sustav metil-metakrilat (MMA, 1), dodecil-metakrilat (DDMA, 2) i oktadecil-metakrilat (ODMA, 3), a na slici 2 krivulje binarnih azeotropnih sastava. Omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti primijenjeni u proračunu dani su u tablici 2, a određeni su nezavisnim eksperimentima, kopolimerizacijama monomernih parova u toluenu, pri 60 °C.¹³ Kao što je vidljivo na slici 1, tri krivulje pojedinačnih azeotropnih sastava imaju zajedničko sjecište, što ukazuje na postojanje pravog ternarnog azeotropa pri sastavu monomerne smjese: $x_{MMA} = 0,385 \pm 0,005$, x_{DDMA}



Slika 1 – Izračunate krivulje pojedinačnih azeotropnih sastava za terpolimerizacijski sustav metil-metakrilat / dodecil-metakrilat / oktadecil-metakrilat; ○ – azeotropna točka; ◆ – eksperimentalni sastavi smjese monomera

Fig. 1 – Calculated azeotropic lines of unique composition for the terpolymerization system methyl methacrylate / dodecyl methacrylate / octadecyl methacrylate; ○ – azeotropic point; ◆ – experimental monomer feed compositions



Slika 2 – Izračunate krivulje binarnih azeotropnih sastava za terpolimerizacijski sustav metil-metakrilat / dodecil-metakrilat / oktadecil-metakrilat; ○ – azeotropna točka; ◆ – eksperimentalni sastavi smjese monomera

Fig. 2 – Calculated azeotropic lines of binary composition for the terpolymerization system methyl methacrylate / dodecyl methacrylate / octadecyl methacrylate; ○ – azeotropic point; ◆ – experimental monomer feed compositions

$= 0,59 \pm 0,01$ i $x_{ODMA} = 0,025 \pm 0,015$. S obzirom da je reaktivnost svih monomera vrlo slična zbog slične kemijske strukture (što se odražava i u vrijednostima omjera kopolimerizacijske reaktivnosti bliskima jedinici), očekuje se postojanje vrlo velikog pseudoazeotropnog područja. Drugim

Tablica 2 – Binarni azeotropni sastavi x_{az} i omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti r za sustav metil-metakrilat (MMA) / dodecil-metakrilat (DDMA) / oktadecil metakrilat (ODMA)

Table 2 – Binary azeotropic compositions, x_{az} , and copolymerization reactivity ratios, r , for the system methyl methacrylate (MMA) / dodecyl methacrylate (DDMA) / octadecyl methacrylate (ODMA)

Monomer (1)	Monomer (2)	r	x_{az}
MMA-1	DDMA-2	(r_{12}) 0,709 (r_{21}) 0,812	(x_{12}) 0,39/0,61
MMA-1	ODMA-3	(r_{13}) 0,827 (r_{31}) 0,951	(x_{13}) 0,22/0,78
DDMA-2	ODMA-3	(r_{23}) 0,897 (r_{32}) 0,986	(x_{23}) 0,12/0,88

riječima, čak i u točkama znatno udaljenim od prave azeotropne točke konverzijska heterogenost je neznatna. Na slikama 1 i 2 naznačeni su eksperimentalni sastavi smjese monomera iz tablice 1. Sastavi su tako odabrani da su u području odgovarajućih primjenskih svojstava i relativno blizu azeotropnoj točki.

Visoke konverzije (dinamički uvjeti)

Kako je već naglašeno, konverzijska heterogenost u istraživanom sustavu minimalna je, jer je reaktivnost svih triju monomera prema trima vrstama rastućih radikala približno jednaka. Terpolimerizacija se stoga u ovom slučaju može aproksimirati homopolimerizacijom, što znatno pojednostavljuje odgovarajući kinetički model.

Za opis i predviđanje koncentracije molekularnih vrsta (sastava smjese) te strukturnih svojstava dobivenog polimera (kinetičke duljine lanca, raspodjele i prosjeka molarnih masa polimera) kao funkcije vremena provedbe polimerizacije primijenjen je Villermauxov i Blavierov model izotermne šaržne homopolimerizacije.^{14–16} U ovom je radu provedena modifikacija modela koja je omogućila njegovu primjenu na reakcijske sustave s kontinuiranim, jednolikim dodatkom otopine inicijatora.

Integriranjem bilančnih jednadžbi za kopolimerizaciju u šaržnom reaktoru Villermaux i Blavier dobili su izraze koji opisuju promjenu koncentracija molekularnih vrsta i svojstva nastalih makromolekula u vremenu:

$$c_A = c_{A_0} \exp(-k_d t) \quad (4)$$

$$c_R = \left(\frac{f k_d c_A}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$c_M = c_{M_0} \exp \int_0^t (-k_p c_R) dt \quad (6)$$

$$c_P = c_{P_0} + \int_0^t (k_t c_R^2 + k_{tm} c_M c_R) dt \quad (7)$$

$$L = \frac{k_p c_M c_R}{2f k_d c_A + k_{tm} c_M c_R} \quad (8)$$

$$\mu_{1C_P} = (\mu_{1C_P})_0 + \int_0^t k_p c_M c_R dt \quad (9)$$

$$\bar{M}_n = \bar{M}_M \frac{\mu_{1C_P}}{c_P} \quad (10)$$

$$\mu_{2C_P} = (\mu_{2C_P})_0 + \int_0^t (6k_t c_R^2 L^2 + 2k_{tm} c_M c_R L^2) dt \quad (11)$$

$$\bar{M}_w = \bar{M}_M \frac{\mu_{2C_P}}{\mu_{1C_P}} \quad (12)$$

c_A , c_R , c_M i c_P koncentracije su inicijatora, slobodnih radikala, monomera, odnosno makromolekula. L je kinetička duljina lanca, μ_{1C_P} i μ_{2C_P} prvi su i drugi kinetički moment, veličine povezane sa statističkom raspodjelom dimenzija makromolekula,¹⁷ a \bar{M}_n i \bar{M}_w su brožani, odnosno maseni prosjek molarnih masa. Veličine označene indeksom 0 iznosi su varijabli na početku reakcije, \bar{M}_M je srednja molarna masa monomera, f je stupanj djelotvornosti inicijatora.

Preinakom literaturnih^{14–16} bilančnih jednadžbi za slučaj polimerizacije s kontinuiranim dodatkom inicijatora (s ciljem održavanja konstantnog omjera koncentracija inicijatora i monomera) dobiveni su izrazi:

$$c_A = \frac{c_{A_0} V_0 + c_{A_1} Q_1 t}{V_0 + Q_1 t} \exp(-k_d t) \quad (13)$$

$$c_M = \frac{c_{M_0} V_0}{V_0 + Q_1 t} \exp \int_0^t (-k_p c_R) dt \quad (14)$$

$$c_P = \frac{1}{V_0 + Q_1 t} \left[c_{P_0} V_0 + \int_0^t (k_t c_R^2 + k_{tm} c_M c_R) (V_0 + Q_1 t) dt \right] \quad (15)$$

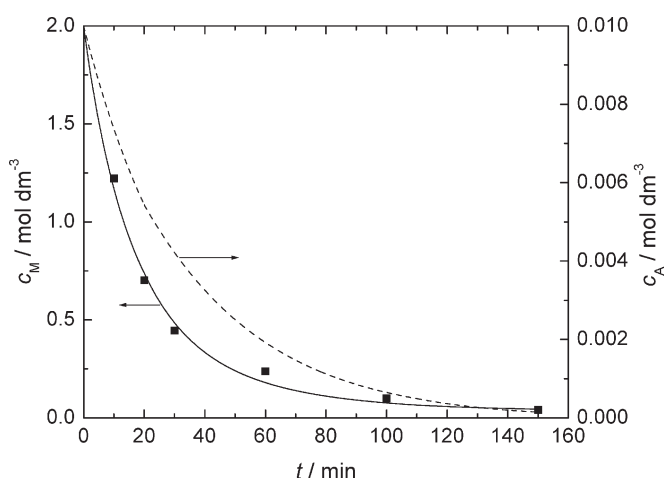
$$\mu_{1C_P} = \frac{1}{V_0 + Q_1 t} \left[(\mu_{1C_P})_0 V_0 + \int_0^t k_p c_M c_R (V_0 + Q_1 t) dt \right] \quad (16)$$

$$\mu_{2C_P} = \frac{1}{V_0 + Q_1 t} \left[(\mu_{2C_P})_0 V_0 + \int_0^t (6k_t c_R^2 L^2 + 2k_{tm} c_M c_R L^2) (V_0 + Q_1 t) dt \right] \quad (17)$$

V_0 je početni obujam reakcijske smjese. Ostale veličine označene indeksom 0 iznosi su varijabli u trenutku početka kontinuiranog dodavanja otopine inicijatora. c_{A_1} je koncentracija otopine inicijatora, a Q_1 protok iste otopine pri njenom dodavanju u reaktor [obujam/vrijeme].

Model je testiran za sljedeće uvjete terpolimerizacije u baznom mineralnom ulju: $c_{M_0} = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_{A_0} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$; $x_{MMA} / x_{DDMA} / x_{ODMA} = 0,085 / 0,712 / 0,203$ ($\bar{M}_M = 257 \text{ g mol}^{-1}$); $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Početni obujam reakcijske smjese iznosio je $V_0 = 0,288 \text{ dm}^3$. Nakon početnih 20 min reakcije, u reakcijsku je smjesu kontinuirano dodavana otopina inicijatora u baznom ulju, koncentracije $c_{A_1} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, protokom od $Q_1 = 0,634 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Nakon 90 minuta dodavanje inicijatora je prekinuto i reakcija je nastavljena još 40 minuta. Od kinetičkih veličina, iz literature je koeficijent dekompozicije inicijatora,¹⁸ $k_d = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ te terminacijski koeficijent,¹⁹ $k_t = 3,23 \cdot 10^7$. Pretpostavljeni su stupanj djelotvornosti inicijatora, $f = 0,50$ te koeficijent prijenosa rasta lanca na mono-

mer, tri reda veličine manji od propagacijskog koeficijenta, $k_{tm} = k_p \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Koeficijent propagacije promatran je kao ugodiva veličina pri postupku minimiziranja srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih i računskih koncentracija monomera. Minimiziranje je provedeno metodom sekante. Prosudba vrijednosti propagacijskog koeficijenta je $k_p = 3,43 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na slici 3 uspoređene su eksperimentalne i računске koncentracije monomera u ovisnosti o trajanju reakcije terpolimerizacije. Rezultati pokazuju dobro slaganje eksperimenta s modelom. K tome, slika sadrži i računsku promjenu koncentracije inicijatora s vremenom. Vremenski profili koncentracije inicijatora i monomera su slični, što osigurava približna svojstva terpolimera nastalih u svakom trenutku reakcije.



Slika 3 – Promjena koncentracije monomera c_M (puna linija), odnosno inicijatora c_A (isprekidana linija) s vremenom polimerizacije t ; simboli – eksperimentalne koncentracije monomera

Fig. 3 – Monomer (c_M) and initiator (c_A) concentration vs. polymerization time (t) – solid and dashed line, respectively; symbols – experimental monomer concentration

Optimizacija uvjeta terpolimerizacije

Prema literaturnim podacima,^{5,6,20,21} osnovna primjenska svojstva mineralnog mazivog ulja s polimernim aditivom funkcija su strukturnih značajaka: prosječne molarne mase \bar{M}_n , raspodjele molarnih masa izražene indeksom polidisperznosti IP te udjela metil-metakrilata u reakcijskoj smjesi x_{MMA} , (udjeli metil-metakrilata u terpolimeru i u reakcijskoj smjesi približno su jednaki). Nepoznata funkcijska ovisnost opisuje se polinomom:

$$P_i = a_i \left(\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n0}} \right)^{b_i} \left(\frac{IP}{IP_0} \right)^{c_i} \left(\frac{1+x_{MMA}}{1+x_{MMA0}} \right)^{d_i} \quad (18)$$

Za $i = 1$ primjensko svojstvo je indeks smične stabilnosti, engl. *shear stability index*, $P_1 = SSI$; za $i = 2$, primjensko svojstvo je indeks viskoznosti, engl. *viscosity index*, $P_2 = IV$. Prethodni se izraz logaritmiranjem prevodi u linearni oblik:

$$\ln P_i = \ln a_i + b_i \left(\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n0}} \right) + c_i \left(\frac{IP}{IP_0} \right) + d_i \left(\frac{1+x_{MMA}}{1+x_{MMA0}} \right) \quad (19)$$

Parametri polinoma određeni su linearnom regresijom, istodobno s obzirom na oba skupa podataka, izotermne i adijabatske (vidi tablicu 1). \bar{M}_{n0} , IP_0 i x_{MMA0} su normalizacijske konstante, u ovom slučaju odabrane kao srednje vrijednosti za cijeli niz eksperimentalnih podataka. Izračunati parametri, zajedno s koeficijentima linearne regresije prikazani su u tablici 3. Rezultati pokazuju da je postignuta znatno bolja korelacija za indeks smične stabilnosti nego za indeks viskoznosti. Isto tako, može se zaključiti da je eksperimentom pokriveno područje x_{MMA} (8–27 %) premalemo za pouzdano određivanje parametara d_i (primjenom većih udjela metil-metakrilata u terpolimeru došlo bi do taloženja polimera iz mineralnog ulja). Uspješnost primjenjenih korelacija ilustrirana je slikama 4 i 5.

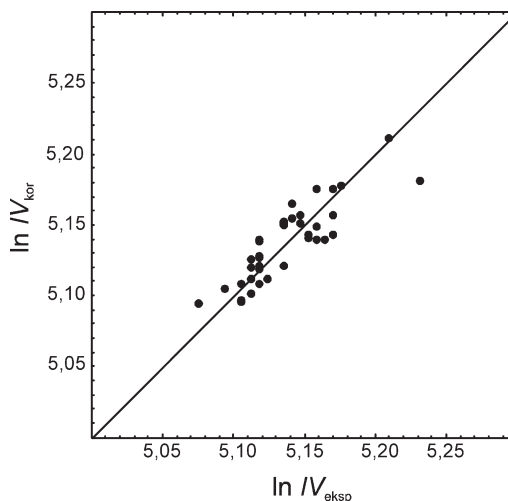
Za definiranje optimalnih primjenskih svojstava mineralnih mazivih ulja *Salaün* i suradnici²⁰ predložili su sljedeću funkciju, tzv. indeks primjenskih svojstava:

$$J = 1 + 0,1 \frac{t_p}{t_{pn}} + 0,45 \left(\frac{\kappa}{\kappa_n} + \frac{SSI}{SSI_n} \right) \quad (20)$$

Tablica 3 – Parametri funkcijske ovisnosti indeksa smične stabilnosti SSI , odnosno indeksa viskoznosti IV o prosječnoj molarnoj masi \bar{M}_n , indeksu polidisperznosti IP , i udjelu metil-metakrilata u reakcijskoj smjesi x_{MMA} . R_i^2 je koeficijent korelacije.

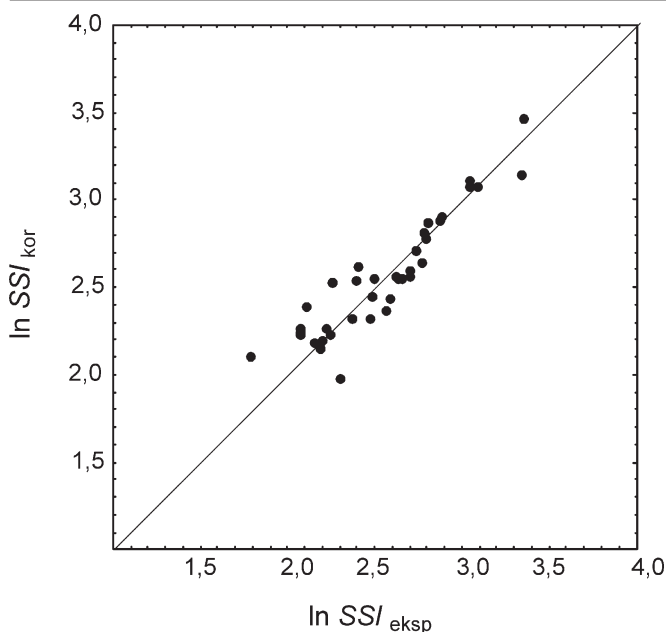
Table 3 – Parameters of the functional dependence of the shear stability index, SSI , and viscosity index, IV , respectively, on the number of average molar mass, \bar{M}_n , polydispersity index, IP , and methyl methacrylate feed mole fraction, x_{MMA} . R_i^2 is the correlation coefficient.

Svojstvo / Property	$SSI (i = 1)$	$IV (i = 2)$
$\ln a_i$	$-0,914 \pm 0,574$	$4,820 \pm 0,064$
b_i	$1,248 \pm 0,266$	$0,121 \pm 0,296$
c_i	$1,922 \pm 0,364$	$0,142 \pm 0,020$
d_i	$0,298 \pm 0,156$	$0,054 \pm 0,017$
R_i^2	0,8479	0,7497



Slika 4 – Usporedba eksperimentalnih i koreliranih vrijednosti indeksa viskoznosti (IV)

Fig. 4 – Experimental vs. correlated viscosity index (IV) values



Slika 5 – Usporedba eksperimentalnih i koreliranih vrijednosti indeksa smične stabilnosti (SSI)

Fig. 5 – Experimental vs. correlated shear stability index (SSI) values

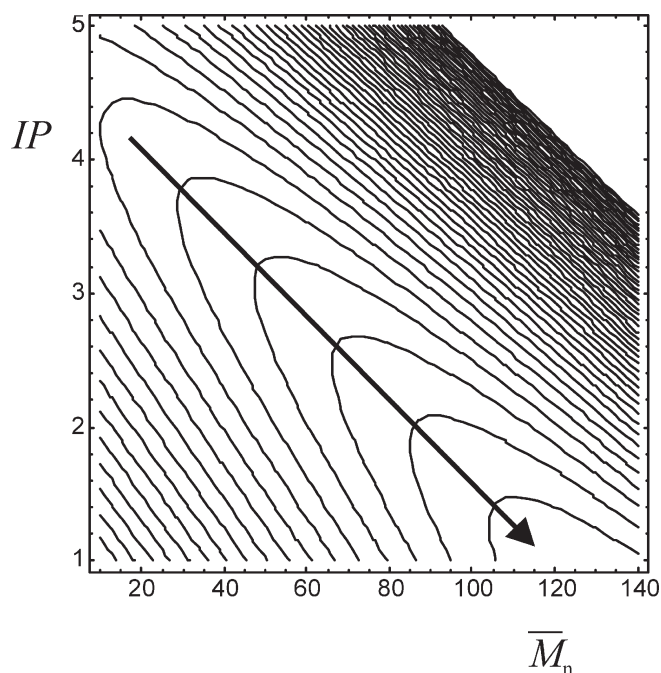
Indeks primjenskih svojstava kombinira ekonomske čimbenike industrijskog procesa polimerizacije. Drugi član na desnoj strani opisuje utjecaj vremena polimerizacije t_p na cijenu proizvoda. Treći član opisuje kvalitetu proizvoda: κ je koeficijent smjera pravca koji daje ovisnost dvostrukog logaritma viskoznosti o logaritmu temperature, a SSI je indeks smične stabilnosti. Cilj je optimizacije parametara polimerizacije postići minimalnu vrijednost indeksa primjenskih svojstava, dakle što bolju kvalitetu uz što nižu cijenu. Da bi funkcija bila bezdimenzijska, primjenjuju se odgovarajuće normalizacijske konstante, t_{pn} , κ_n i SSI_n . Relativni doprinosi pojedinih čimbenika prikazani su odgovarajućim brojčanim koeficijentima. U okviru eksperimenata opisanih u ovom radu, vrijeme polimerizacije nije mijenjano jer je utvrđeno da ne utječe bitno na cijenu proizvoda. Dakle, odlučujući je čimbenik kvaliteta proizvoda. K tome, umjesto koeficijenta m , za opis temperaturne promjene viskoznosti primijenjen je indeks viskoznosti IV . Manje vrijednosti $1/IV$ i SSI znače bolja primjenska, u ovom slučaju maziva svojstva, kada je učinkovitost podmazivanja najveća, a viskoznost ulja manje ovisna o temperaturi i mehaničkom smicanju. Stoga se u ovom radu predlaže modificirani oblik gornje jednadžbe:

$$J = z \frac{IV_n}{IV} + \frac{SSI}{SSI_n}, \quad (21)$$

gdje je z faktor koji ujednačuje relativni doprinos pojedinih čimbenika kvaliteti proizvoda. Oba čimbenika normalizirana su odgovarajućom srednjom eksperimentalnom vrijednošću. U tako normaliziranom obliku, brojčani raspon eksperimentalnih IV -vrijednosti približno je deset puta manji od raspona SSI -vrijednosti, pa se za z -faktor uzima 10.

Indeksi IV i SSI funkcije su triju eksperimentalnih varijabli, \bar{M}_n , IP i x_{MMA} , prema polinomima prikazanim izrazom (19). Parametri polinoma dobiveni su u prethodnom koraku

proračuna. Optimizacija funkcije J , tj. traženje eksperimentalnih varijabli koje daju minimalni iznos J provedeno je metodom strmog spusta. Rezultati pokazuju da funkcija J nema pravi ekstrem u fizikalno smislenom području parametara, već se minimum nalazi u rubu područja definicije funkcije. Da bi pojednostavili grafički prikaz funkcije J , odabrana je konstantna, srednja vrijednost eksperimentalne varijable $x_{MMA} = 9,28\%$. J je tada funkcija dviju varijabli, i može se prikazati konturnim dijagramom na slici 6. Uočava se postojanje doline nagnute prema području manjih IP .



Slika 6 – Indeks primjenskih svojstava aditiva J kao funkcija brojčanog prosjeka molarnih masa \bar{M}_n i indeksa polidisperznosti IP , uz konstantan udio metil-metakrilata u reakcijskoj smjesi $x_{MMA} = 9,28\%$; konturni dijagram. Strjelicom je naznačen padajući smjer funkcije.

Fig. 6 – Polymer additive performance index, J , as a function of the number average of molar mass, \bar{M}_n , and polydispersity index, IP , with constant methyl methacrylate feed mole fraction ($x_{MMA} = 9.28\%$); a contour plot. Descending direction is indicated by an arrow.

Funkcija J u rubnoj točki dijagrama ($IP = 1$, monodisperzni polimer) poprima najmanju vrijednost. Fiksiranjem vrijednosti IP J postaje funkcija jedne varijable \bar{M}_n . Točke minimuma te funkcije za različite vrijednosti IP mogu se povezati pravcem:

$$(\bar{M}_n)_{opt} = 157 - 31,6 \cdot IP. \quad (22)$$

Postojanje takve ovisnosti znači da \bar{M}_n i IP nisu nezavisne varijable pri određivanju svojstava produkta. Tako za monodisperzni polimer ($IP = 1$) postoji molekularna masa $\bar{M}_n = 115 \text{ kg mol}^{-1}$, koja daje optimalna svojstva produkta. Za veće indekse polidisperznosti dopušten je manji brojčani prosjek, jer veće molekule potrebne za održavanje optimalnih svojstava dolaze iz svojstvene polidisperznosti uzorka. Obje varijable govore zapravo o istom svojstvu, tj. raspodjeli molekularnih masa polimera, pa se u izrazima za P_i mogu zamijeniti npr. parametrima neke dvoparametar-

ske raspodjele, poput Schultz-Floryjeve ili Tungove.²² Kako je već rečeno, indeks primjenskih svojstava J poprima minimalnu (optimalnu) vrijednost za monodisperzni polimer. Stoga izotermni proces polimerizacije koji daje manju vrijednost IP ima prednost pred adijabatskim procesom.

Zaključci

U radu je opisan optimizacijski postupak određivanja procesnih i molekularnih strukturnih značajaka dobivanja željenih primjenskih svojstava polimernog aditiva mineralnih mazivih ulja na temelju terpolimera metil-metakrilata, dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata. Terpolimeri su pripremljeni radikalnom, modificiranom šaržnom kopolimerizacijom u otopini, u izotermnim, odnosno adijabatskim uvjetima.

Utvrđeno je da u istraživanom sustavu postoji veliko tzv. pseudoazeotropno područje u kojem se sastav nastalog kopolimera ne razlikuje znatno od sastava smjese monomera, što je omogućilo pojednostavljenje kinetičkog modela polimerizacijske reakcije.

Literaturni kinetički model reakcije polimerizacije prilagođen je za opis šaržne polimerizacije s kontinuiranim, jednolikim dodavanjem otopine inicijatora. Model je testiran za određene provedbene uvjete procesa, izračunate su koncentracije reakcijskih vrsta i dobiveno je vrlo dobro slaganje s eksperimentalnim podacima.

Ustanovljena je funkcijska povezanost strukturnih svojstava polimernog aditiva, \bar{M}_n , \bar{M}_w i IP i primjenskih svojstava, izraženih indeksima viskoznosti i smične stabilnosti. Utvrđena je prednost izoternog pred adijabatskim procesom zbog mogućnosti postizanja užih raspodjela molekularnih masa, kojima se postižu bolja primjenska svojstva.

Popis simbola

List of symbols

- c_A – koncentracija inicijatora u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– molar concentration of the initiator in the feed, mol dm⁻³
- c_{A_0} – početna koncentracija inicijatora u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– initial molar concentration of the initiator in the feed, mol dm⁻³
- c_M – ukupna koncentracija monomera u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– molar concentration of all monomers in the feed, mol dm⁻³
- c_{M0} – početna ukupna koncentracija monomera u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– initial molar concentration of all monomers in the feed, mol dm⁻³
- c_{M_i} – koncentracija komonomera i u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– molar concentration of the comonomer i in the feed, mol dm⁻³
- c_P – koncentracija polimera u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– molar concentration of the polymer in the feed, mol dm⁻³
- c_{P0} – početna koncentracija polimera u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– initial molar concentration of the polymer in the feed, mol dm⁻³
- c_R – koncentracija radikala u reakcijskoj smjesi, mol dm⁻³
– molar concentration of the radicals in the feed, mol dm⁻³
- f – stupanj djelotvornosti inicijatora
– initiator efficiency factor
- IP – indeks polidisperznosti
– polydispersity index
- J – indeks primjenskih svojstava
– polymeric additive performance index
- k_d – koeficijent brzine dekompozicije inicijatora, s⁻¹
– initiator decomposition rate coefficient, s⁻¹
- k_p – propagacijski koeficijent, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
– propagation rate coefficient, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
- k_t – terminacijski koeficijent, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
– termination rate coefficient, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
- k_{tm} – koeficijent brzine prijenosa rasta lanca na monomer, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
– transfer-to-monomer rate coefficient, dm³ mol⁻¹ s⁻¹
- L – kinetička duljina lanca, 1
– kinetic chain length, 1
- \bar{M}_M – srednja molarna masa komonomera, kg mol⁻¹
– average molar mass of comonomers, kg mol⁻¹
- \bar{M}_n – brojčani prosjek molarnih masa, kg mol⁻¹
– number average of molar mass, kg mol⁻¹
- \bar{M}_w – maseni prosjek molekularnih masa, kg mol⁻¹
– mass average of molecular weight, kg mol⁻¹
- Q_1 – protok pri dodavanju otopine inicijatora, cm³ min⁻¹
– flow rate of the addition of initiator solution, cm³ min⁻¹
- r_{ij} – omjer kopolimerizacijske reaktivnosti
– copolymerization reactivity ratio
- SSI – indeks smične stabilnosti
– shear stability index
- t – vrijeme polimerizacije, s
– polymerization time, s
- V_0 – početni obujam reakcijske smjese, dm³
– initial volume of the feed
- w – maseni udjel, %
– mass fraction, %
- x_{M_i} – molarni udjel komonomera i u reakcijskoj smjesi, –, %
– molar fraction of the comonomer i in the feed, –, %
- x_{P_i} – molarni udjel komonomerne jedinice i u kopolimeru, –, %
– molar fraction of the comonomer unit i in the copolymer, –, %
- μ_{1c_p} – prvi kinetički moment raspodjele molarnih masa, mol dm⁻³
– first kinetic moment of the molar mass distribution, mol dm⁻³
- $(\mu_{1c_p})_0$ – početna vrijednost prvog kinetičkog momenta raspodjele molarnih masa, mol dm⁻³
– initial value of the first kinetic moment of molar mass distribution, mol dm⁻³
- μ_{2c_p} – drugi kinetički moment raspodjele molarnih masa, mol dm⁻³
– second kinetic moment of the molar mass distribution, mol dm⁻³
- $(\mu_{2c_p})_0$ – početna vrijednost drugog kinetičkog momenta raspodjele molarnih masa, mol dm⁻³
– initial value of the second kinetic moment of molar mass distribution, mol dm⁻³
- ν – kinematička viskoznost, mm s⁻¹
– kinematic viscosity, mm s⁻¹

Literatura References

- O. Vogl, *J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem.*, A **35** (1998) 1017.
- K. H. Reichert, *Polymer Reaction Engineering*, Technische Universität, Berlin, 1998.
- C. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 1637.
- J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.* **48** (1993) 2525.
- Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- R. M. Mortimer, S. Y. Orszulik (ur.), *Chemistry and Technology of Lubricants*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1997, str. 144–180.
- G. Ver Strate, M. J. Struglinski, u: D. N. Schulz, J. E. Glass (ur.), *Polymers as Rheology Modifiers*, American Chemical Society, Washington, 1991, 256.
- C. Neveu, F. Huby, *Lubr. Sci.* **1** (1988) 27.
- A. Jukić, Lj. Tomašek, Z. Janović, *Lubr. Engng*, u tisku.
- Z. Janović, K. Sarić, K. Sertić-Bionda, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **12** (1998) 19.
- Z. Janović, Lj. Tomašek, E. Vidović, K. Sarić, A. Jukić, J. Romano, A. Barišić, M. Picek, *Goriva i maziva* **41** (2002) 1.
- S. I. Kuchanov, *Adv. Polym. Sci.* **103** (1992) 1.
- E. Vidović, K. Sarić, Z. Janović, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 769.
- J. Villermaux, L. Blavier, *Chem. Eng. Sci.* **39** (1984) 87.
- L. Blavier, J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.* **39** (1984) 101.
- C. Filippi-Bossy, J. Bordet, J. Villermaux, S. Marchal-Brassely, *Comp. Chem. Eng.* **13** (1989) 35.
- C. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.* **51** (1996) 1637.
- K. W. Dixon u *Polymer Handbook*, 4th ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, (ur.), Wiley, N.Y., 1999., str. II/1.
- M. Buback, C. Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 1764.
- P. Salaün, J.-L. Houzelot, J. Villermaux, S. Marchal, *Chem. Eng. J.* **63** (1996) 19.
- P. Neudörfl, u 5th International Colloquium, Additives for Lubricants and Operational Fluids, Vol 2., W. Bartz (ur.), Technische Akademie Esslingen, 1986, 8.2, str. 1–15.
- M. Rogošić, H. J. Mencer, Z. Gomzi, *Eur. Polym. J.* **32** (1996) 1337.

SUMMARY

Optimization of Alkyl Methacrylate Terpolymerization Process and Polymer Properties in Solution

A. Jukić, M. Rogošić, K. Sarić, and Z. Janović

The optimization procedure of the long chain methacrylic acid esters terpolymerization reactions and processes by the free radical initiation under homogeneous conditions, as well as the properties of the obtained terpolymers as lubricating oil rheology modifiers, has been described. The examined monomers were: methyl methacrylate (MMA), dodecyl methacrylate (DDMA) and octadecyl methacrylate (ODMA). The relationship between monomer mixture and terpolymer composition was displayed by a graphic method, and lines of unique and binary azeotropic compositions were established (Figs. 1 and 2). Also, the azeotropic ternary point was observed at a molar ratio for MMA/DDMA/ODMA of 0.385/0.590/0.025. However, regarding the similarity in values of copolymerization reactivity ratio of binary monomer pairs, the wide pseudo-azeotropic region having homogeneous terpolymer composition, could be estimated.

The polymerization reactions were performed in 2 mol dm⁻³ base mineral oil solutions, in a 1 dm³ reactor, under controlled temperature of the adiabatic and isothermal procedure, at 95–125 °C and at 100 °C, respectively. By changing the concentrations of Trigonox-S70 (initiator), as well as of n-dodecyl mercaptan (chain transfer agent), the set of terpolymers of different molar masses was obtained. By changing the feed monomer mixture ratio, the terpolymer composition was varied, too. The properties of the additives, such as kinematic viscosity, viscosity index, and shear stability in mineral oil solutions were determined and correlated to their molecular mass (Table 1).

A kinetic model of Salaün and coworkers²⁰ was developed to account for the continuous, uniform addition of initiator solution during the polymerization process. The model was successfully tested against the experimental data (Fig. 3).

Considering the optimization procedure, correlations of the polynomial form (eq. 18) between the structural properties, i.e., number average molar mass, polydispersity index and terpolymer (monomer feed) composition and the application properties of the additives, i.e., shear stability index and viscosity index, was found. The correlations are shown in Figs. 4 and 5, with parameters given in Table 3. We reformulated the so-called polymeric additive performance index of Salaün and coworkers²⁰ to take the form of eq. 21. In an attempt to find the optimum reaction conditions (as given by the minimum of eq. 21, we fixed the feed monomer composition and searched for the best values of number average molar mass and polydispersity index. The minimum was found for the monodisperse terpolymer (Fig. 6). Since the adiabatic copolymerization process produced, in general, broader molar mass distributions in comparison to the isothermal one, the latter process was found to be in preference over the former, giving lower values of performance index (better rheological properties of products) under similar experimental conditions.