

prikazi i priopćenja iz prakse

Znanstveni projekt “Nova tehnologija dobivanja molekularski tiskanih polimernih materijala”

A. Erceg Kuzmić,¹ G. Bogdanić¹ i I. Wichterle²

¹ INA-Industrija nafte, d. d., Sektor razvoja rafinerija i marketinga, Zagreb

² Institute of Chemical Process Fundamentals, E. Hála Laboratory of Thermodynamics, Prag

Uvod

“Nova tehnologija dobivanja molekularski tiskanih polimernih materijala” (Projekt No. 061–0000000–3029) je projekt INA-Industrije nafte d. d., Sektora razvoja rafinerija i marketinga (ranije INA-Industrija nafte d. d., Razvoj i istraživanje), kojeg sufinancira MZOŠ RH. Projekt je istraživačka cjelina u skladu s osnovnim djelatnostima Ine. Nastavak je prethodnih istraživanja koja je također sufinancirao MZOŠ kroz projekte “Novi polimeri za posebne namjene” (1997.–2001.) i “Reaktivni polimeri za specijalne namjene (2002.–2006.)”, a realizirat će se kroz tri godine, 2007.–2010. Ističemo da je Ina jedina profitabilna tvrtka u Hrvatskoj čija su istraživanja sufinancirana od strane MZOŠ-a i jedina tvrtka čiji su istraživači u kontinuitetu, putem natječaja Ministarstva, dobivali financijsku potporu za znanstvene projekte. Prema vrednovanju izvješća znanstvenih projekata iz srpnja ove godine projekt je svrstan u skupinu projekata koji su u dosadašnjem tijeku postigli najviši stupanj izvrsnosti (A), na temelju čega mu je sufinanciranje produljeno do 31. prosinca 2010.

Projektom je omogućena suradnja Institute of Chemical Process Fundamentals (ICPF), E. Hála Laboratory of Thermodynamics, Prag i INA-Industrije nafte – Sektora razvoja rafinerija i marketinga, Zagreb, na području od zajedničkog interesa. Od 2008. suradnici na projektu su dr. sc. Ana Erceg Kuzmić, znanstveni savjetnik (glavni istraživač), dr. sc. Grozdana Bogdanić, znanstveni savjetnik, dr. sc. Tatjana Tomić i dr. sc. Ivan Wichterle, znanstveni savjetnik.

Svrha istraživanja na projektu je vlastitim pristupom, tj. toplinskom razgradnjom umreženih češljastih kopolimera na osnovi (met)akrilata s difunkcionalnim monomerima, različite strukture i svojstava, dobiti nove polimerne materijale koji u umreženoj polimernoj matrici sadrže tiskane prostore (šupljine) definiranog oblika, pogodne za prepoznavanje specifičnih molekula. Polimeri su visokog stupnja umreženja, toplinski stabilni i netopljivi u većini organskih otapala, primjenljivi u više područja, posebno u separacijskim procesima, npr. za priređivanje stacionarne faze u kromatografskoj analizi.

Pregled istraživanja

Cilj predloženih istraživanja je sinteza i polimerizacija novih češljastih monomera s različitim skupinama u bočnom lancu, posebno polimera na osnovi N-supstituiranih maleimida. Istraživanja su dijelom nastavak istraživanja sinteze novih (met)akrilnih monomera s dicikloheksilureom [(MA)A-DCU],¹ odnosno diizopropilureom (MA-DiPrU)² u bočnom lancu. Namjera je bila prirediti molekularski tiskane polimere kontroliranom toplinskom razgradnjom umreženih kopolimera (MA)A-DCU³ i MA-DiPrU⁴ s etilen-

glikol dimetakrilatom (EDMA). Polimerizacijom s peroksidnim inicijatorima u otapalu, do visoke konverzije, dobiveni su umreženi kopolimeri, netopljivi u organskim otapalima, stabilni pri temperaturama do 200 °C. U temperaturnom području od 200 – 450 °C, u inertnoj atmosferi, kopolimeri se razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom. U prvom stupnju 200 – 250 °C izdvaja se cikloheksilzocijanat, odnosno izopropilzocijanat. Ostatak je identificiran kao umrežen kopolimer (met)akril-cikloheksilamida, (MA)A-CHA ili metakril-izopropilamida, MM-iPrA, s bifunkcionalnim monomerom, EDMA, koji sadrži molekularski tiskane prostore s aktivnim –CO–NH– skupinama pogodnim za prepoznavanje komplementarnih spojeva. Ovim istraživanjima područje polimera s molekularski tiskanim prostorima prošireno je novim postupkom pripreme i novim polimerima. Glavna je prednost postupka izbjegavanje problema u primjeni do kojih dolazi zbog nemogućnosti potpunog uklanjanja molekula analita iz umrežene polimerne matrice, a susreću se kod drugih postupaka dobivanja takovih materijala. U nastavku istraživanja očekuje se napredak u objašnjenju mehanizma sinteze i toplinske razgradnje umreženih kopolimera na osnovi rezultata dobivenih različitim metodama analize: toplinske metode, difrakcija rendgenskih zraka, porozimetrija, elektronska mikroskopija, spektroskopske metode, ponajprije NMR za krute uzorke i dr.

Češljasti polimeri zanimljivi su i kao aditivi za poboljšanje tećišta nafte i derivata. Kopolimeri na osnovi (met)akril-alkil estera pripadaju skupini najdjelotvornijih aditiva. Djelotvornost im ovisi o duljini glavnog i sporednog alkilnog lanca, polarnosti molekule aditiva, molekularskoj masi i raspodjeli molekularskih masa, sastavu nafte i derivata te raspodjeli ugljikovodika.^{5–8} U sklopu ranijeg projekta realiziran je vlastiti postupak dobivanja polimernih aditiva na osnovi (met)akrilnih estera, koji se upotrebljavaju za poboljšanje tečenja plinskog kondenzata.⁹ U okviru ovih istraživanja planirana je razrada vlastitih receptura za sintezu češljastih polimera (met)akrilnog tipa kopolimerizacijom s vinil-funkcionalnim, vinil-aromatskim i vinil-cikličkim monomerima, uz pretpostavku da će sintetizirani polimeri biti djelotvorni aditivi za poboljšanje tećišta nafte i derivata.

Sastavni dio istraživanja na razradi postupka dobivanja polimernih materijala uporabnih svojstava je i ispitivanje utjecaja kemijske strukture na svojstva makromolekula s teorijskog stajališta, posebno, jer se radi o materijalima koji trebaju imati točno definirana svojstva. Primijenjena tehnologija i suvremena znanost zahtijevaju multidisciplinarni pristup istraživanju, pa modeliranje procesa postaje sve važnije. U našem radu naglasak je na izradi modela za koreliranje i predviđanje ravnoteže na granici faza kapljevine-kapljevine i kapljevine-krutina, kao i za opisivanje faznog ponašanja nafte i derivata u prisutnosti polimernih aditiva. Pretpostavljalo se da će primjena semiempirijskih postupaka, koji uključuju aproksimacije i zanemarivanje nekih interakcija pri izradi termodinamičkih modela, rezultirati uspješnim modeliranjem realnih sustava i njihovom izravnom primjenom u praksi. Izrada novih teorijskih modela temelji se na opisanim postupcima i metodama u referencijama 10 – 15.



Slika 1 – Suradnici na projektu 2007. godine (slijeva nadesno stoje dr. sc. N. Šegudović, dr. sc. I. Wichterle, dr. sc. R. Vuković, N. Vraneša, kem. tehn.; sjede dr. sc. A. Erceg Kuzmić, dr. sc. G. Bogdanić)

Realizacija Projekta i rezultati

Mehanizam toplinske razgradnje kopolimera (met)akril-dicikloheksiluree i razlike u strukturi između nanoporoznih i neporoznih kopolimera

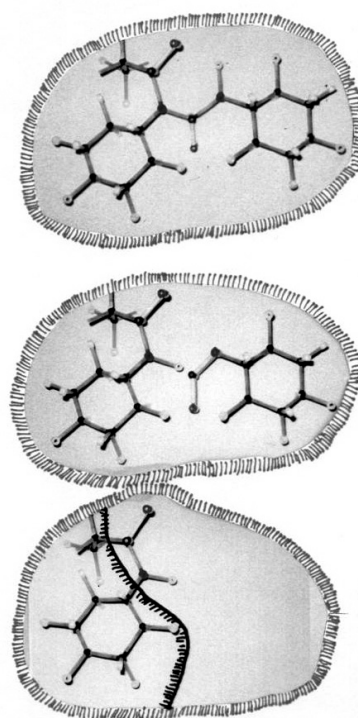
Istraživanjima u okviru projekta područje polimera s molekulski tiskanim šupljinama prošireno je novim pristupom i novim polimerima. Priređeni su umreženi češljasti kopolimeri na osnovi akril-di-*terc*-butiluree (A-DitBuU). Primjenom nove tehnologije, toplinskom razgradnjom, dobiveni su molekulski tiskani polimeri akril-*terc*-butilamida (A-tBuA) s EDMA. Shematski prikaz nastajanja nanoporoznih poli(akril-cikloheksilamida) prikazan je na slici 2.

Provedena su ispitivanja toplinskih svojstava nanoporoznih i neporoznih kopolimera. TGA-termogrami kopolimera vrlo su slični, što pokazuje da nanošupljine nemaju bitan utjecaj na toplinsku stabilnost tiskanih kopolimera. Međutim DSC-ispitivanja ukazuju na strukturne različitosti kopolimera. Neporozni kopolimeri, osim slabo izraženog staklišta, pokazuju i temperaturni prijelaz pri višim temperaturama, što upućuje na moguću mezostrukturnu sredenost u amorfnoj matrici. Nanoporozni kopolimeri pokazuju samo karakterističan staklasti prijelaz amorfne faze.

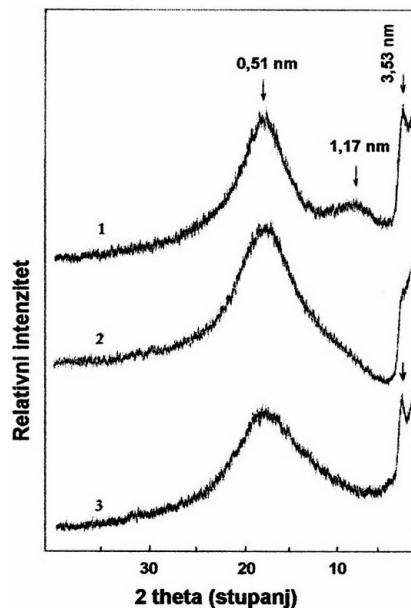
U svrhu boljeg uvida u strukturne razlike ishodnih, nanoporoznih i neporoznih kopolimera provedena su ispitivanja rendgenskom difrakcijom kopolimera na osnovi akril-dicikloheksiluree (A-DCU). Usporedba difraktograma ova tri uzorka ukazuje na razlike u strukturnoj sredenosti kao i različitost mikrostrukture (slika 3).

Difraktogram ishodnog uzorka pokazuje dva izrazita difuzna maksimuma, koja odgovaraju amorfnoj fazi te jedan oštar difrakcijski maksimum, koji nastaje difrakcijom na kristalnoj ili mezostrukturnoj plohi te upućuje na mezostrukturnu, tj. na mezofazni karakter uzorka. Nestanak oštrog difrakcijskog maksimuma kod nanoporoznog polimera upućuje na gubitak mezofazne sredenosti. Očito je grijanjem ishodnog uzorka došlo do restrukturiranja u smislu gu-

bitka mezofazne sredenosti zbog kemijske degradacije. Difraktogram neporoznog kopolimera razlikuje se od difraktograma nanoporoznog, ali i od difraktograma ishodnog kopolimera. Karakterizira ga oštri difrakcijski maksimum kao i kod ishodnog uzorka, tj. sadrži mezostrukturnu sredenost naizgled istog karaktera. Uzorak nanoporoznog kopolimera, za razliku od neporoznog, ne pokazuje mezofaznu sredenost.



Slika 2 – Shematski prikaz mehanizma nastajanja nanoporoznih poli(akril-cikloheksilamida), stabiliziranih u umreženoj polimernoj matrici



Slika 3 – Difraktogrami: 1) poli(A-DCU-ko-EDMA); 2) poli(A-CHA-ko-EDMA) – dobiven kontroliranom toplinskom razgradnjom kopolimera 1); 3) poli(A-CHA-ko-EDMA) – modelni kopolimer

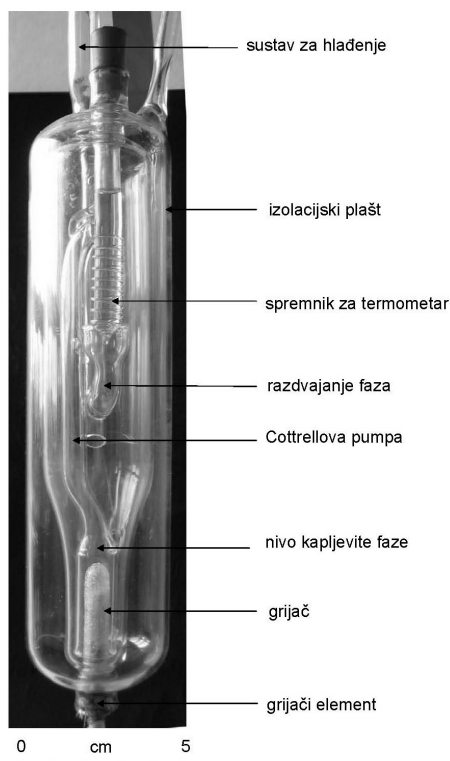
Polimerni aditivi za poboljšanje tećišta nafte i plinskog kondenzata

Češljasti polimeri interesantni su i kao aditivi za poboljšanje tećišta nafte i derivata. Kopolimeri na osnovi (met)akril-alkil estera pripadaju skupini najdjelotvornijih aditiva. Istraživanjima u Ini sintetizirani su novi polimerni aditivi za sniženje tećišta i poboljšanje reoloških svojstava plinskog kondenzata¹⁶ i nafte.¹⁷ Aditivi su priređeni homopolimerizacijom dugolančanih estera metakrilne kiseline te kopolimerizacijom s vinil-aromatskim i funkcionalnim monomerima. Polimerizacija je provedena mehanizmom slobodnih radikala s azo- ili peroksidnim inicijatorima u aromatskom otapalu. Nakon polimerizacije aditiv se izravno primjenjuje na naftnim i plinsko-kondenzatnim poljima. Ispitivanja djelotvornosti aditiva provedena su na uzorcima s Ininih naftnih i plinsko-kondenzatnih polja. Dodavanjem aditiva u količini od 0,1 do 1 g kg⁻¹, postignuto je sniženje tećišta za 25 do 35 °C. Uz dodatak aditiva nafta/plinski kondenzat pokazuje newtonsko ponašanje pri temperaturama ispod 0 °C. Djelotvornost aditiva ovisi o strukturi aditiva, prije svega o duljini alkilnog lanca i polarnosti aditiva, molekulskoj masi i raspodjeli molekulske mase te o svojstvima nafte i plinskog kondenzata. Rezultati ovih istraživanja zaštićeni su s dva patenta^{9,18} i objavljeni u dva rada u časopisu *Fuel*.^{16,17}

Modificirani mikroebuliometar za određivanje fazne ravnoteže kapljevina-para (VLE) polimernih otopina

Planirana istraživanja na razradi metoda za opisivanje faznog ponašanje nafte i derivata u prisutnosti polimernih aditiva, pri čemu se podrazumijevalo i eksperimentalno određivanje ravnoteže kapljevina-para (VLE) djelotvornih aditiva u različitim otapalima, dala su vrlo dobre rezultate. Za naše potrebe konstruiran je specijalan dio VLE-aparature za polimerne otopine¹⁹ (volumen kapljevite faze = 10 mL) (slika 4).

Eksperimentalno su određeni koeficijenti aktivnosti dva najdjelotvornija aditiva za plinski kondenzat, terpolimera poli(SMA_{0,25}-LMA_{0,62}-AA_{0,13}) i poli(SMA_{0,25}-LMA_{0,62}-1V2P_{0,13}) u nekoliko ota-



Slika 4 – Stakleni mikroebuliometar

pala pri temperaturama od 25 do 105 °C te korelirani primjenom modela UNIQUAC.²⁰ Eksperimentalni rezultati vrlo dobro su korelirani modelom UNIQUAC, što znači da su mjerenja pouzdana. Ti su eksperimentalni rezultati potpuno novi i ne postoje u literaturi. Obznanjeni su na 23rd *European Seminar on Applied Thermodynamics, ESAT 2008*, Cannes, Francuska,²¹ i 24th *European Seminar on Applied Thermodynamics, ESAT 2009* Santiago de Compostela, Španjolska²² te u referenciji 19 kao rezultat suradnje na projektu MZOŠ RH između ICPF-a, Prag, i INA-Industrije nafte – Sektora razvoja rafinerija i marketinga, Zagreb.

U završnom dijelu istraživanja na predloženom Projektu uglavnom će se raditi na strukturalnoj karakterizaciji molekularski tiskanih polimera i na objašnjenju mehanizma toplinske razgradnje umreženih kopolimera iz kojih nastaju tiskani polimeri. U tu svrhu primijenit će se prije navedene metode analize. Izradit će se i teorijski model za određivanje volumena tiskanih skupina u umreženoj polimernoj matrici te primijeniti na realne sustave. U ovom razdoblju planira se i djelotvorna primjena polimernih aditiva za poboljšanje tećišta, sintetiziranih vlastitim postupkom na osnovi (met)akril-alkil estera, na različitim uzorcima nafte i srednjih destilata. Testirat će se mogućnosti modela UNIQUAC-FV¹³ za objašnjenje utjecaja polimernih aditiva na tećište nafte i derivata.

Znanstvenoistraživačka oprema

Za ostvarivanje istraživačkih zadataka na raspolaganju je sljedeća oprema:

spektrometar Perkin Elmer Spectrum One FT IR
 spektrofotometar FT NMR Bruker Avance 300
 automatski analizator Leco CHNS-932
 sustav Waters modularni HPLC
 sustav Agilent 1100 modularni HPLC
 Perkin Elmer Pyris 6 TGS
 Perkin Elmer Diamond DSC
 porozimetrijski analizator Micrometrics ASAP 2020
 Philips XL-30 SEM
 GC Varian Star 3400cx
 spektrofotometar Cary 1E UV/VIS Varian
 uređaj Linetronic Oillab
 Agilent 6850 + Chemstation, GC sustav (ICPF – Prag)
 Ruska Instruments Quartz Pressure Controller 7250 (ICPF – Prag)

Oprema je smještena u INA-Industriji nafte d. d. Zagreb, Lovničičeva bb. Navedeni instrumenti upotrebljavaju se i za ostala istraživanja koja se provode u Ini.

Znanstvena suradnja

Dio istraživanja izveden je u suradnji s Institute of Chemical Process Fundamentals, E. Hála Laboratory of Thermodynamics, Prag, Češka.

Objavljeni radovi od 2007. do 2010. godine

Popis te podaci o objavljenim radovima na projektu u navedenom razdoblju pohranjeni su u Hrvatskoj znanstvenoj bibliografiji – nacionalnom arhivu CROSBI, i dostupni na stranici: http://bib.irb.hr/lista-radova?sif_proj=061-0000000-3029&period=2007.

Literatura

1. A. Erceg, R. Vuković, G. Bogdanić, V. Piližota, D. Fleš, J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem. **A37** (2000) 1363–1375.
2. A. Erceg Kuzmić, T. Tomić, G. Bogdanić, R. Vuković, D. Fleš, J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem. **A42** (2005) 535–542.

3. A. Erceg Kuzmić, R. Vuković, G. Bogdanić, D. Fleš, J. Macromol. Sci – Pure Appl. Chem. **40** (2003) 747–754.
4. A. Erceg Kuzmić, R. Vuković, G. Bogdanić, B. Špehar, D. Fleš, J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem. **A41** (2004) 1087–1094.
5. G. Meyer, D. Kessel, J. Rahimian, *Petrochem.* **48** (1995) 135–137.
6. J.-F. Brunelli, S. Fouquay (Ceca S. A., Fr), *PCT Int. Appl. WO* 9734940, 11 Feb 1997; *C. A.* **129** (1998) 149100 x.
7. H. T. Le (Conoco Inc. US), US 4,900,569, 13 Feb 1990; *C. A.* **112** (1990) 218395k.
8. I. M. El-Gamal, I. Kashif, *Bull. N. R. S. Egypt* **23** (1998) 409–423.
9. R. Vuković, A. Erceg, G. Bogdanić, RH P 980606, 30. lipnja 2002.; *Hrvatski patentni glasnik* **9** (2002) 924.
10. G. Bogdanić, Aa. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 1311–1340.
11. A. Saraiva, G. Bogdanić, Aa. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 1835–1841.
12. G. Bogdanić, J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria* **173** (2000) 241–252.
13. G. Bogdanić, *Fluid Phase Equilibria* **191** (2001) 49–57.
14. G. Bogdanić, Additive Group Contribution Methods for Predicting the Properties of Polymer systems, u S. Jovanović and A. Nastasijević (ur.), *Polymeric Materials*, Research Signpost, Kerala, India, 2009.
15. G. Bogdanić, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010 & 7th European Congress of Chemical Engineering ECCE–7, Summaries. Vol. 2 – Separation Processes, Keynote lecture C 2.2, p. 340. and CD-ROM of full texts, Prague, Czech Rep., 2010.
16. A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić, R. Vuković, *Fuel* **86** (2007) 1409–1416.
17. A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić, V. Srića, R. Vuković, *Fuel* **87** (2008) 2943–2950.
18. A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić, R. Vuković, HR P20070164 A2, patentna prijava 16. 4. 2007., objava 30. 11. 2008., *Hrvatski glasnik intelektualnog vlasništva* **15** (2008) 4355.
19. J. Pavlíček, G. Bogdanić, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilibria* **297** (2010) 142–148.
20. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. 4th Ed., New York, McGraw-Hill, 2001.
21. I. Wichterle, G. Bogdanić, A. Erceg Kuzmić, 23rd European Seminar on Applied Thermodynamics, ESAT 2008, Proceedings, 572–573, Cannes, France, 2008.
22. G. Bogdanić, A. Erceg Kuzmić, I. Wichterle, 24th European Seminar on Applied Thermodynamics, ESAT 2009, Book of Abstracts, 441–442, Santiago de Compostela, Spain, 2009.

mišljenja i komentari

Doba površnosti

N. Raos

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

Pogledah na semafor: do dolaska tramvaja ima još dvanaest minuta. Pogledam na sat – hoću li stići? – a onda mi pogled skrene na terasu obližnjeg kafića. I gle, koga to vidim, jednog znanca, povjesničara umjetnosti. Sjednem k njemu pa kažem: “Žuri mi se, a ne znam ni koliko je sati – sat na tramvajskoj stanici kasni za onim na trgu za dvije minute!” Pa razvežem dalje: kako to može biti kad je Pariz još u 19. stoljeću imao sinkronizirane gradske satove. Još nije bilo elektrike, nego se signal prenosio pneumatski. No kako se pneumatski signal širi brzinom zvuka, postavilo se pitanje kada ga treba slati, jer svi satovi nisu jednako udaljeni od centralne ure. Znanstvenik koji se tim problemom pozabavio nije bio nitko drugi do Henri Poincaré, pa ga je razmišljanje o satovima i vremenu koji pokazuju dovelo do spoznaje da ne postoji Newtonov *tempus absolutum, verum et mathematicum*, nego da je vrijeme određeno urom, samo urom i ničim drugim negoli urom. I na kraju završim: “Ono što je bilo moguće u 19. stoljeću nije moguće u 21.!”

– Ah – nato će moj znanac – danas je doba postmodernizma. Nema više čvrstog oslonca ni u čemu.

I nema. Devetnaesto je stoljeće bilo doba perfekcionizma, gledalo se na svaki detalj, na svaku dlaku, na svaku kap.* Danas su druga vremena. Tko danas misli kakvu odjeću nosi, je li uredan ili neuredan – glavno je da si čist, ako je i to važno. Sve je ovako, ali može biti i onako, ništa nije ni točno ni pouzdano, sve je nekakvo i nekakvo, otprilike i kako se uzme – kao i ona dva sata koji svaki pokazuje svoje vrijeme.

Tako je i u našoj struci. Dobih na recenziju rukopis knjige iz botanike pune kemijskih formula. Uredniku nije po volji da ih u knjizi ima, ali autor inzistira: najvažniji dio knjige upravo su formule alkaloida i drugih što ljekovitih što otrovnih spojeva koji se nalaze u biljkama. I što da vam dalje govorim? Svaka je druga formula kriva. Pa onda, nisu ni sve napisane na isti način, jednoobrazno, ako

* Jons Jakob Berzelius je sastavio tablicu atomskih masa služeći se samo klasičnim analitičkim metodama, prije svega gravimetrijom. “Ako prospem samo jednu kap, upropastio sam posao od deset godina”, znao bi govoriti. Koji bi kemičar danas imao toliko strpljenja?