

# Reološka svojstva PVP/PEG mješavina

---

Kvesić, Jago

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:506864>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jago Kvesić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidat **Jago Kvesić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 22. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Katarina Mužina, viši asistent, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jago Kvesić

REOLOŠKA SVOJSTVA PVP/PEG MJEŠAVINA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, rujan 2023.

## Reološka svojstva PVP/PEG mješavina

### **SAŽETAK**

Polimerni materijali i njihova primjena vrlo je važna - upotrebljavaju se kao materijali od kojih se izrađuje velik broj različitih proizvoda koji se svakodnevno koriste. Čisti polimeri često ne zadovoljavaju određena svojstva koja su potrebna za njihovo specifično područje primjene. Zbog toga se vrlo često dodaju različiti aditivi koji poboljšavaju njihova svojstva. Drugi način poboljšavanja svojstava polimera jest priprava polimernih mješavina, iz dviju ili više polimernih komponenata.

U ovom radu pripravljene su mješavine dvaju polimera – poli(etilen-glikola) (PEG) i poli(vinil-pirolidona) (PVP) različitih masenih udjela pojedinih komponenata. Mješavine su pripravljene na dva načina - zamiješavanjem u vodenoj otopini i zamiješavanjem u talini, korištenjem Brabender gnjetilice.

Mješavinama pripravljenim u otopini ispitivana su reološka svojstva, te su uzorci analizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Mješavine u talini su ispitivane diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Na temelju dobivenih rezultata, izvedeni su zaključci o reološkim svojstvima mješavina kao i o njihovim toplinskim svojstvima.

Ključne riječi: polimeri, polimerne mješavine, reološka svojstva, poli(vinil-pirolidon), poli(etilen-glikol)

## Rheological properties of PVP/PEG blends

### **ABSTRACT**

Polymer materials and their application are very important - they are used as a material from which a large number of different products are made that are used every day. Polymer materials often do not meet the properties required for their specific application. For this reason, various additives are often added to them to improve their properties. Another way to improve polymer properties is to prepare polymer blends from two or more pure polymer components.

In this work, blends of two polymers - poly(vinyl-pyrrolidone) and poly(ethylene glycol) - were prepared in different mass ratios. The blends were prepared in two ways – by mixing the polymers in a water solution and by mixing the polymers in a melt with a Brabender kneader.

The rheological properties of the blends prepared in solution were tested, and the samples were analyzed by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The mixtures prepared in the melt were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Based on the results obtained, conclusions were drawn about the rheological and thermal properties of the blends.

Key words: polymers, polymer blends, rheological properties, poly(vinyl-pyrrolidone), poly(ethylene-glycol)

Zahvalio bih se profesorici Mireli Leskovic i tehničkoj suradnici Marini Krejča Curkovečki što su mi bili na raspolaganju za sve nejasnoće i pitanja tijekom provedbe eksperimenta u laboratoriju i tijekom pisanja ovog rada.

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. OPĆENITO O POLIMERIMA</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2. POLIMERNE MJEŠAVINE</b> .....	<b>4</b>
2.2.1. Općenito o polimernim mješavinama .....	4
2.2.2. Svojstva polimernih mješavina .....	6
2.2.3. Primjeri mješljivih polimernih mješavina .....	8
<b>2.3. POLI (ETILEN-GLIKOL)</b> .....	<b>9</b>
<b>2.4. POLI (VINIL-PIROLIDON)</b> .....	<b>10</b>
<b>2.5. REOLOGIJA</b> .....	<b>11</b>
2.5.1. Reologija - osnovni pojmovi .....	11
2.5.2. Reološka ponašanja materijala .....	13
2.5.3. Elastični, viskozni i viskoelastični materijali .....	14
2.5.4. Reometar .....	17
<b>2.6. TOPLINSKA SVOJSTVA</b> .....	<b>19</b>
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	19
2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	20
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2. PRIPRAVA PEG/PVP MJEŠAVINA</b> .....	<b>22</b>
3.2.1. Priprava PEG/PVP mješavina u otopini .....	23
3.2.2. Priprava PEG/PVP mješavina u talini .....	24
<b>3.3. ODREĐIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA</b> .....	<b>28</b>
3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	28
3.4.2. Termogravimetrijska analiza .....	29
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE</b> .....	<b>30</b>
4.1.1. DSC analiza ishodnih polimera .....	30
4.1.2. DSC analiza PEG/PVP mješavina .....	32
<b>4.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE</b> .....	<b>43</b>
4.2.1. TGA analiza ishodnih polimera .....	43
4.2.2. TGA analiza PEG/PVP mješavina .....	46
<b>4.3. REZULTATI REOLOŠKIH ISPITIVANJA</b> .....	<b>53</b>
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>66</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>67</b>



## 1. UVOD

Polimeri se u velikoj mjeri primjenjuju u komercijalne svrhe. U današnje vrijeme veliki broj proizvoda izrađeni su od polimernih materijala. Tako se primjerice polimeri koriste kao materijali u tekstilnoj i građevinskoj industriji, a sve je veća primjena polimera i u farmaceutskoj industriji. Ne treba izostaviti ni njihovu primjenu kao ambalažnih materijala za prehrambene proizvode koje svakodnevno konzumiramo. Razlozi njihove velike primjene su njihova svojstva te isplativost, odnosno relativno mali i prihvatljivi troškovi proizvodnje polimernih materijala [1]. Kako bi se poboljšala točno određena svojstva polimera i prilagodila za određeno područje primjene, u sastav polimera dodaju se aditivi. Tako se primjerice, mogu dodati usporivači gorenja, koji sprječavaju gorivost polimernog materijala. Nadalje, različiti aditivi kao što su punila, bojila, antioksidansi, svjetlosni stabilizatori, biocidi i pjenila samo su neki od aditiva koji se najčešće dodaju u polimer. Potrebno je istaknuti da aditivi često mogu međusobno reagirati, što može negativno utjecati na njihovo djelovanje [2]. Osim aditiva, često se kao način prilagodbe i poboljšavanja svojstava koristi dobivanje polimernih mješavina kombinacijom dvaju ili više polimera. Pripravom mješavina dobiva se materijal poboljšanih svojstava u odnosu na svojstva pojedinih čistih ishodnih polimera [3]. Mogućnosti dobivanja novih polimernih mješavina sve se više istražuju, kako bi se odgovorilo sve većim potrebama tržišta. U istraživanjima se pokušavaju pripremiti mješavine s različitim polimerima, te utvrditi kakva su svojstva takvih mješavina [4]. Ukoliko su svojstva polimerne mješavine zadovoljavajuća za određenu primjenu, ona se primjenjuje kao materijal za dobivanje novog proizvoda [5]. Treba istaknuti da je dobivanje polimernih mješavina često isplativo, što dodatno pridonosi njihovoj važnosti i primjeni kao materijala za nove proizvode. One predstavljaju nove načine i mogućnosti dobivanja materijala za nove proizvode, kojim kompanije mogu potencijalno ostvariti uštede u troškovima proizvodnje, a samim time ostvariti i veću dodanu vrijednost na proizvode. S obzirom na to, polimerne mješavine predstavljaju ekonomski povoljniji način dobivanja novih proizvoda te je za očekivati da će se tijekom vremena povećavati korištenje polimernih mješavina [5,6].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. OPĆENITO O POLIMERIMA

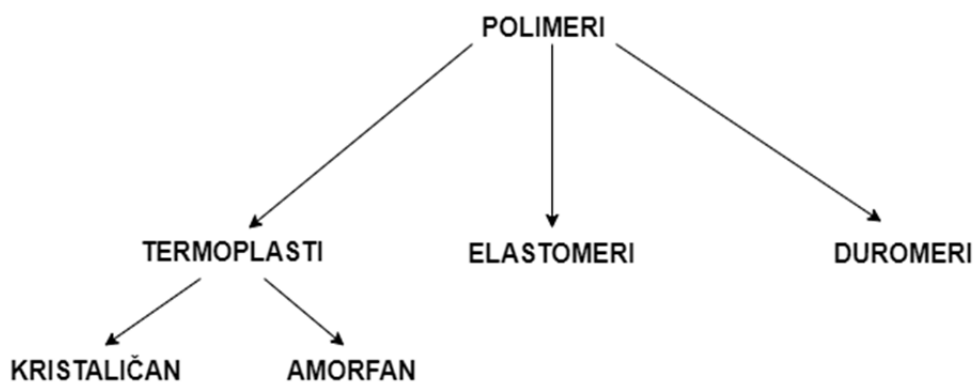
Polimeri su kemijski spojevi sastavljeni od molekula koje su kovalentnim vezama povezane u dugi lanac. Molekule od kojih se polimer sastoji nazivaju se monomeri. Polimeri nastaju procesom polimerizacije, tijekom kojeg se molekule povezuju u lanac. Povezivanjem velikog broja molekula monomera formira se polimerna makromolekula. Broj molekula monomera povezanih u polimernu makromolekulu definiran je stupnjem polimerizacije. S obzirom na to da se polimeri sastoje od velikog broja molekula monomera, polimeri imaju jako velike molekulske mase. Ukupna molekulska masa polimera može se izračunati kao umnožak molekulske mase monomera i stupnja polimerizacije (jednadžba 1):

$$M = M_0 * SP \quad (1)$$

gdje je  $M$  ukupna molekulska masa polimera,  $M_0$  molekulska masa monomera, a  $SP$  označava stupanj polimerizacije [7].

Ukoliko se polimer sastoji od jednog tipa monomera, takvi polimeri se nazivaju homopolimerima. Najpoznatiji primjeri homopolimera su polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat). Osim homopolimera, postoje i polimeri koji se sastoje od dvaju ili više tipova monomernih molekula - takvi polimeri nazivaju se kopolimeri [7].

Općenito se polimeri mogu podijeliti u tri velike skupine, a ta podjela je prikazana na slici 1.



**Slika 1.** Općenita podjela polimera [7].

Prvu skupinu čine termoplasti koji, kao što je i prikazano, mogu biti kristalasti ili amorfni. Kristalasti termoplasti imaju pravilnu, uređenu strukturu. Za termoplaste je karakteristična temperatura taljenja - ispod te temperature polimer je krut a zagrijavanjem iznad te temperature polimer se tali, što je pogodno za daljnju obradu termoplastičnog polimera. Pritom valja istaknuti da se hlađenjem rastaljenog kristalastog termoplasta teško postiže pravilna kristalna struktura kao na početku, odnosno prije taljenja polimera. Amorfni termoplasti imaju neuređenu strukturu - za takve termoplaste je važna temperatura staklastog prijelaza odnosno staklišta. Ispod staklišta termoplast je u krutom stanju, a zagrijavanjem na temperaturu iznad staklišta, polimer prelazi u gumasto stanje snižene viskoznosti. Za termoplastične polimere je karakteristično da se mogu više puta zagrijavati i oblikovati, a potom i hladiti bez da se mijenjaju njihova svojstva. Tehnike koje se koriste za preradu termoplastičnih polimera su injekcijsko prešanje i ekstruzija. Ova skupina polimera nalazi brojne primjene i komercijalno se najviše koristi [7].

Elastomeri imaju istaknuta elastična svojstva. Elastomeri su umreženi gumasti polimeri koji se mogu značajno istezati a nakon uklanjanja vanjskog opterećenja vraćaju se u početno stanje. Takvo ponašanje posljedica je njihove strukture, gdje lanci imaju nisku razinu umreženosti te samim tim i veliku pokretljivost, a to im omogućuje promjene oblika i dimenzija prilikom naprezanja kao i njihov povratak u početno stanje nakon prestanka djelovanja sile. Zbog navedenih svojstava često ih se naziva i gumastim materijalima. Ne mogu se rastaliti [7].

Duromeri su polimeri koji imaju visok stupanj umreženosti zbog kojeg je kretanje polimernog lanca ograničeno. Struktura duromera je izrazito gusta. Ukoliko se duromeri podvrgnu zagrijavanju, dolazi do njihove degradacije, odnosno razgradnje. Ova skupina polimera ne može se rastaliti, kao niti elastomeri [7].

Monomerne molekule unutar polimera prostorno mogu biti različito povezane. Tako primjerice, polimer može imati strukturu dugog linearnog lanca. Osim toga, vrlo česta pojava je struktura koja se sastoji od jednog glavnog lanca, na kojeg su povezani bočni lanci. Polimer može imati i strukturu prstena, gdje su dva kraja lanca međusobno povezana. Posljednji tip strukture polimera je umrežena struktura, gdje su lanci monomera međusobno gusto isprepleteni te je u takvim strukturama mala pokretljivost polimernog lanca [7].

Polimeri se primjenjuju u različitim granama industrije. Svakodnevno se istražuju moguća poboljšanja polimernih materijala kako bi se prilagodili za primjenu u različitim uvjetima i područjima.

## 2.2. POLIMERNE MJEŠAVINE

### 2.2.1. Općenito o polimernim mješavinama

Polimerne mješavine predstavljaju smjese koje se sastoje od dvije ili više vrsta polimera. U novije vrijeme se sve više radi na razvoju polimernih mješavina. Do toga je dovela sve veća primjena polimernih materijala u različitim područjima kao i ideja za razvojem polimernih materijala s manjim troškovima proizvodnje. Treba istaknuti kako je razvoj novih polimernih mješavina vrlo zahtjevan proces jer je većina polimera nemješljivo, a to uglavnom rezultira nemogućnošću primjene takvih mješavina zbog njihovih loših svojstava. Kod razvoja polimernih mješavina, cilj je dobivanje smjesa koje će dovesti do značajnih poboljšanja svojstava u odnosu na ishodne polimere. Veliki je broj čimbenika koji utječu na mješljivost polimera [8].

Ovisno o ponašanju pojedine polimerne faze u mješavini, polimerna mješavina može biti mješljiva ili nemješljiva. Kod nemješljivih mješavina, dolazi do razdvajanja polimera na granici faza, gdje je jedan polimer raspodijeljen unutar drugog polimera koji predstavlja kontinuiranu fazu. Kod mješljivih mješavina, ne dolazi do razdvajanja u dva sloja, već je mješavina homogena odnosno prisutna je jedna faza. Osim dva navedena slučaja, moguća je i djelomična mješljivost komponenata, gdje su polimeri mješljivi do određenog stupnja [9]. Mješljivost odnosno nemješljivost polimernih komponenti utječe na svojstva dobivene mješavine. Interakcije između polimernih faza koje utječu na stupanj mješljivosti posljedica su njihove kemijske strukture, koja se može objasniti termodinamičkim principima [8].

Čimbenik koji utječe na mješljivost polimernih komponenata je Gibbsova energija miješanja. Definirana je jednačinom 2:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T * \Delta S_m \quad (2)$$

gdje  $\Delta G_m$  označava Gibbsovu energiju miješanja,  $\Delta H_m$  razliku entalpija miješanja,  $T$  apsolutnu temperaturu, a  $\Delta S_m$  promjenu entropije miješanja.

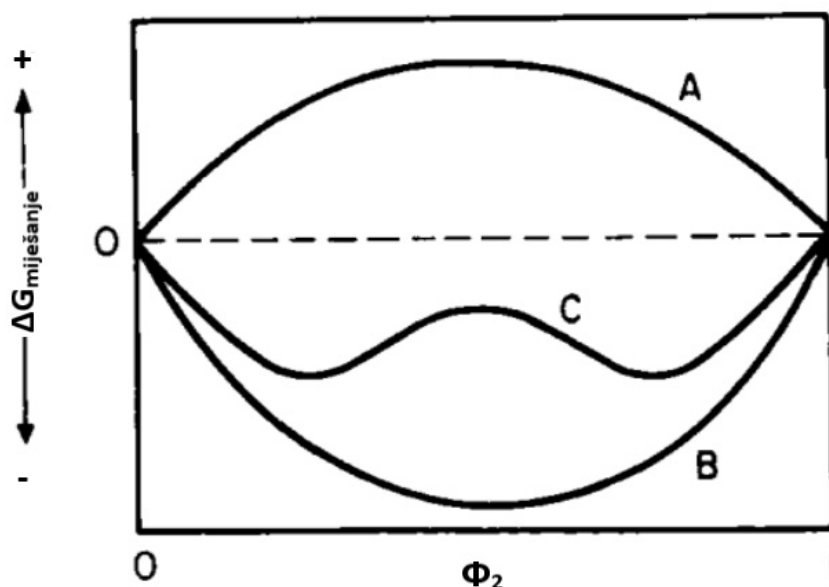
O vrijednosti Gibbsove energije miješanja ovisi mogućnost miješanja polimernih komponenti. Nužan uvjet za mješljivost polimera je negativna vrijednost Gibbsove

energije miješanja, odnosno mora vrijediti da je  $\Delta G_{miješanja} < 0$ . Međutim, treba istaknuti da ako prethodni uvjet vrijedi, to ne mora značiti da će doći do potpunog miješanja polimera u mješavini. Uvjet koji je uz prethodni uvjet važno zadovoljiti da bi se postigla potpuna mješljivost je (jednadžba 3):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2}\right)_{T,p} > 0 \quad (3)$$

gdje  $\partial$  označava  $\Phi_i$  predstavlja volumni udio polimerne komponente  $i$ ,  $T$  apsolutnu temperaturu, a  $p$  tlak [8-10].

U slučaju da je Gibbsova energija miješanja manja od nule, a jednadžba 3 nije zadovoljena, rezultat će biti nepotpuna mješljivost odnosno djelomična mješljivost. Na slici 2. mogu se vidjeti mogućnosti binarnih mješavina koje su označene slovima A, B i C. Prikazani graf se odnosi na binarni sustav polimera, odnosno smjesu dvaju polimera.



**Slika 2.** Ovisnost promjene Gibbsove energije o volumnom udjelu 2. komponente za binarne mješavine [8].

Slovom A označena je krivulja za nemješljiv binarni sustav, jer su vrijednosti Gibbsove energije miješanja za tu krivulju pozitivni. Krivulje B i C se nalaze u području negativnih vrijednosti Gibbsove energije miješanja. Krivulja C označava djelomično mješljiv binarni sustav polimera, odnosno u tom slučaju je zadovoljen

uvjet negativne vrijednosti Gibbsove energije miješanja, ali uvjet dan jednadžbom 3 nije zadovoljen. Krivulja B predstavlja potpuno mješljivu polimernu mješavinu. U tom slučaju vrijedi jednadžba 3 te je vrijednost Gibbsove energije miješanja negativna.

U jednadžbi 2 se, kao što je već navedeno, izračunava Gibbsova energija miješanja. U toj jednadžbi su prisutni sljedeći članovi - promjene entalpije i entropije miješanja kao i apsolutna temperatura. U nastavku će biti objašnjen svaki član jednadžbe 2.

Promjena entalpije miješanja definirana je Van Laarovim izrazom, jednadžba 4:

$$\Delta H_m = B * V * \Phi_1 * \Phi_2 \quad (4)$$

gdje  $B$  predstavlja gustoću energije miješanja,  $V$  volumen smjese, a  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  volumne udjele komponenata 1 i 2. Gustoća energije miješanja je posljedica međumolekulskih interakcija između polimernih makromolekula.

Promjena entropije miješanja definirana je Flory - Hugginsovim modelom, prema kojem je promjena entropije jednaka, jednadžba 5:

$$\Delta S_m = -\frac{RV}{V_r} * \left( \frac{\Phi_1 * \ln \Phi_1}{x_1} + \frac{\Phi_2 * \ln \Phi_2}{x_2} \right) \quad (5)$$

Gdje  $R$  predstavlja opću plinsku konstantu (8,314 J/mol K),  $V$  volumen smjese,  $V_r$  referentni volumen, a  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  volumne udjele komponente 1, odnosno komponente 2. Oznaka  $x_i$  se odnosi na stupanj polimerizacije komponente u odnosu referentni volumen [8].

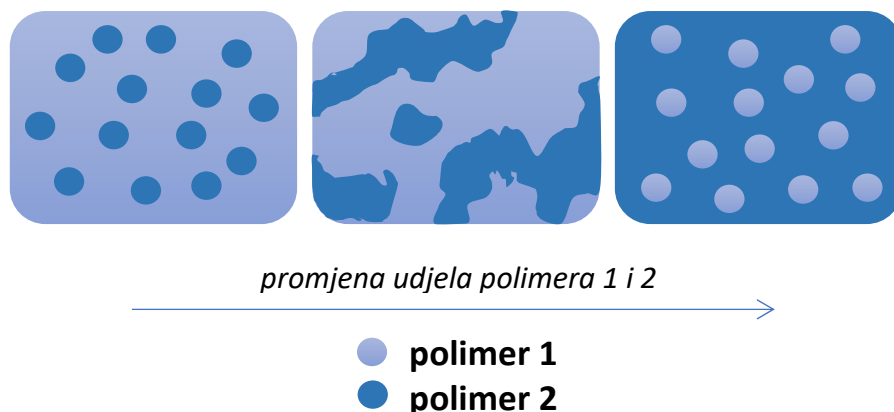
### 2.2.2. Svojstva polimernih mješavina

Polimerne mješavine imaju različita svojstva, koja su posljedica kemijske strukture polimernih komponenti koje čine mješavinu. Svojstva mješljivih i nemješljivih mješavina se razlikuju. Na mješljivost polimera utječu njihove molekulske mase kao i jakost međumolekulskih interakcija. Ukoliko su prisutne jake privlačne međumolekulske interakcije između komponenata mješavina, komponente će se vrlo dobro miješati. U suprotnom to neće biti slučaj i tada će na mješljivost komponenti veliku ulogu imati sastav mješavine (udio pojedinih komponenata) te temperatura miješanja komponenata. U slučaju da se pripravlja mješavina jednog polimera s polimerom visokih molekulskih masa, velika je mogućnost da će entropija miješanja imati vrlo malu vrijednost. Prema jednadžbi (2), da bi mješavina bila mješljiva,

Gibbsova energija mora biti manja od nule, odnosno proces miješanja mora biti egzoterman odnosno vrijednost entalpije miješanja mora biti negativna [11].

Kada je riječ o mješljivim polimernim mješavinama, važno je istaknuti temperaturu staklastog prijelaza. Ukoliko jedan polimer ima nižu vrijednost staklišta, a drugi polimer višu vrijednost staklišta, staklište mješljive mješavine nalazit će se između vrijednosti staklišta dvaju polimera. Koliko će biti staklište dobivene mješavine, ovisi o udjelu pojedinog polimera, odnosno što je veći udio polimera s nižim staklištem, vrijednost staklišta mješavine biti će bliže polimeru s nižim staklištem i obrnuto. Po istom principu kao i staklište mijenjat će se svojstva poput kemijske i toplinske stabilnosti mješavine. Mješljive polimerne mješavine pripravlja se primjenom ekstrudera gdje se polimeri rastale i homogeniziraju rotacijom pužnog vijka. Osim ovog načina, često se koristi i zamiješavanje u otopini pomoću otapala u kojem su oba polimera topljiva. Nakon homogenizacije otopine mješavine, otapalo se zagrijavanjem ispari te preostaje polimerna mješavina. Mali broj polimera može tvoriti mješljive mješavine [12]. Na mogućnost dobivanja mješljivih mješavina mogu utjecati sastav mješavine kao i temperatura. Ne postoji univerzalno pravilo za sigurno dobivanje mješljivih mješavina [11,12].

Za nemješljive mješavine karakteristične su dvije vrijednosti temperature staklastog prijelaza. Kao što je ranije navedeno u nemješljivim mješavinama dolazi do razdvajanja dviju polimernih faza, a posljedica toga su dvije temperature staklastog prijelaza karakteristične za pojedinu polimernu fazu. Zbog prisutnog razdvajanja faza u takvim sustavima, nemješljive mješavine imaju loša mehanička svojstva. Kako bi se poboljšala adhezija i kontakt između dviju polimernih faza, u nemješljive mješavine se dodaju kompatibilizatori. To su aktivne tvari koje se nakupljaju na granici faza, poboljšavaju adheziju i tako povezuju odvojene faze u kompaktnu cjelinu, čime se poboljšavaju mehanička svojstva. Kompatibilizatori su vrlo često polimeri koji imaju strukturu blok ili graft kopolimera. Osim toga, veliku važnost na mehanička svojstva ovakvih mješavina ima i udio pojedine komponente. Ovisno o udjelu, mijenja se morfologija mješavina. Na slici 3. prikazana je morfologija nemješljivih mješavina koja se mijenja s udjelima komponenata.



**Slika 3.** Morfologija nemještive polimerne mješavine promjenom udjela polimera [13].

Polimer 1 većeg udjela čini kontinuiranu fazu mješavine, dok polimer 2 predstavlja dispergiranu fazu koja je raspodijeljena u obliku sitnih čestica unutar kontinuirane faze. Povećavanjem udjela polimera 2, sitne čestice se nakupljaju te tvore veću cjelinu. Time polimer 1 više nije kontinuirana faza unutar koje su raspodijeljene čestice polimera 2. Dodatnim povećanjem udjela polimera 2, dolazi do toga da čestice polimera 1 postaju raspodijeljene unutar polimera 2. Treba istaknuti da podjednaki udjeli dvaju polimera u takvim mješavinama poboljšavaju mehanička svojstva mješavina, jer u tom slučaju obje faze podjednako podnose naprezanje [13].

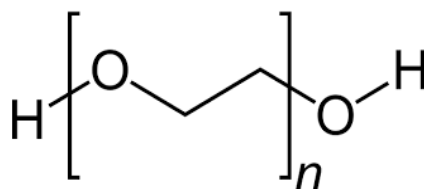
### 2.2.3. Primjeri mješljivih polimernih mješavina

Postoji veliki broj polimernih mješavina koje se svakodnevno koriste u praksi. Primjer mješljive polimerne mješavine jest smjesa polistirena i poli(fenilen-oksida). Čisti polistiren karakteristična je slaba toplinska stabilnost, međutim može ga se lako proizvesti u velikim količinama. Kada je riječ o poli(fenilen-oksidu), zbog visokih troškova proizvodnje, ovaj polimer teško je proizvesti u velikoj količini. Važna karakteristika mu je visoka toplinska stabilnost. Mješavina dobivena iz polistirena i poli(fenilen-oksida) ima nižu toplinsku stabilnost u odnosu na čisti poli(fenilen-oksid), ali višu od polistirena. S porastom udjela polistirena u mješavini, smanjuje se toplinska stabilnost mješavine i obrnuto [8]. Poli(metil-metakrilat) i poli(viniliden-fluorid) također tvore mješljivu mješavinu [12]. Ova mješavina ima kemijsku otpornost višu u odnosu na čisti poli(metil-metakrilat), ali nižu u odnosu na čisti poli(viniliden-fluorid). PMMA/PVF mješavina nalazi primjenu u automobilske industriji [8].



### 2.3. POLI (ETILEN-GLIKOL)

Poli(etilen-glikol) je sintetski polimer iz redova polietera. Poznatiji je pod skraćenim nazivom PEG. Sastoji se od međusobno povezanih monomernih jedinica etilen-glikola. Molekulska formula poli(etilen-glikola) je  $(C_2H_4O)_nH_2O$  [14]. Izgled molekulske strukture polimera prikazan je na slici 4.



**Slika 4.** Struktura poli(etilen-glikola) [15].

U praksi se koristi poli(etilen-glikol) različitih molekulskih masa, koje mogu poprimiti vrlo visoke vrijednosti. Kolika će biti molekulska masa PEG-a, ovisi o stupnju polimerizacije, odnosno broju vezanih monomera u polimernoj makromolekuli. Obično se uz skraćeni naziv PEG nalazi broj koji predstavlja njegovu molekulsku masu [14]. U ovom radu korištene su tri vrste PEG-a: PEG 400, PEG 6000 i PEG 12000.

Ovaj polimer se sintetizira anionskom polimerizacijom etilen-glikola i hidroksilnog inicijatora, kod kojeg hidroksilna skupina može potjecati od diola, etanola ili vode. Iz poli(etilen-glikola) se mogu dobiti različiti derivati, koji se najviše primjenjuju u farmaceutskoj industriji.

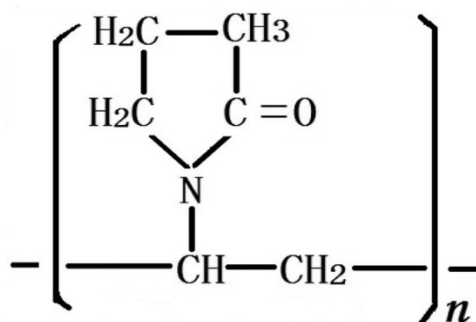
Što se tiče svojstava ovog polimera, treba istaknuti molekulsku masu koja utječe na agregatno stanje polimera. Ukoliko je molekulska masa u rasponu od 100 do 700 g/mol, PEG će pri sobnoj temperaturi biti u kapljevitom stanju. Ukoliko su vrijednosti molekulske mase više od 1000 g/mol, PEG se pri sobnoj temperaturi nalazi u krutom stanju. Kod molekulske mase čije su vrijednosti više od 2000 g/mol, PEG će imati kristalastu strukturu. Talište PEG-a kreće se oko 63°C. Toplinska degradacija polimera ubrzava se pri 195°C. Provedenim ispitivanjima dokazano je da PEG smanjuje kontaktni kut hidrofobnih materijala. Površina PEG-a je električki neutralna te treba istaknuti da je u biološkom okolišu inertan te da ima nizak stupanj zapaljivosti [14]. Što se tiče topivosti, PEG je topiv u vodi i u većini organskih otapala [16]. Primjerice, organska otapala u kojima je PEG topiv su etanol, diklorometan, acetonitril i benzen. Struktura polimerne makromolekule PEG-a može biti različita -

lanci mogu biti linearni ili razgranati [17]. Posebno treba istaknuti mogućnost vezanja drugih molekula (proteina) na makromolekulu PEG-a, a ta se mogućnost koristi kod pripreve lijekova [16,17].

Zbog svojih svojstava, PEG ima brojne primjene, te se najviše koristi u farmaceutskoj industriji, u proizvodnji kozmetike, detergenata i tekstilnoj industriji [17].

## 2.4. POLI (VINIL-PIROLIDON)

Poli(vinil-pirolidon) je sintetski polimer koji se sastoji od više molekula monomera N-vinilpirolidona. Skraćeni naziv ovog polimera je PVP. Molekulska formula poli(vinil-pirolidona) je  $(C_6H_9NO)_n$  [18]. Dobiva se radikalskom polimerizacijom N-vinilpirolidona u otopini ili suspenziji [19]. Izgled strukture monomerne molekule PVP-a prikazan je na slici 5.



**Slika 5.** Struktura poli(vinil-pirolidona) [18].

Pri sobnoj temperaturi, PVP je prisutan u obliku praha žute boje [19]. Poli(vinil-pirolidon) može imati molekulske mase u rasponu od 2500 do 3000000 g/mol. Što se tiče svojstava PVP-a, to je higroskopan, lako preradiv i toplinski stabilan polimer, amorfne strukture [18]. Temperatura staklastog prijelaza PVP-a ovisi o molekularnoj masi i kreće se od 100°C, za manje molekulske mase do 175°C, za veće molekulske mase. Kada je riječ o topivosti, PVP je topiv u vodi i velikom broju organskih otapala poput etanola, propanola, butanola, diklorometana, dikloretana, octene kiseline i glicerola. To je posljedica prisutnih hidrofobnih i hidrofilnih funkcionalnih skupina u strukturi poli(vinil-pirolidona). Treba istaknuti da je topiv i u PEG400 polimeru, koji je pri sobnoj temperaturi u kapljevitom stanju. PVP je toplinski stabilan, kemijski inertan te nije toksičan [19].

Zbog svoje biokompatibilnosti i netoksičnosti, poli(vinil-pirolidon) se najviše primjenjuje u farmaceutskoj industriji. Na primjer, PVP se koristi kao sastojak za proizvodnju lijekova i dobivanje kontaktnih leća. Koristi se i u elektroničkoj industriji zbog svojih obećavajućih električkih svojstava, primjerice kod proizvodnje zaslona za monitore ili tijekom proizvodnje solarnih ćelija. Također, se primjenjuje kao aditiv u procesu formiranja pora za membrane koje se koriste za pročišćavanje otpadnih voda, desalinizaciju vode i odvajanje plinova u industrijskim procesima [19].

## 2.5. REOLOGIJA

### 2.5.1. Reologija - osnovni pojmovi

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem tečenja i deformacije različitih materijala podvrgnutih djelovanju sile [21]. Pojam tečenja materijala definiran je viskoznošću, smičnim naprezanjem i smičnom brzinom. Viskoznost je unutarnji otpor materijala tečenju. Općenito, viskoznost je definirana jednadžbom 6:

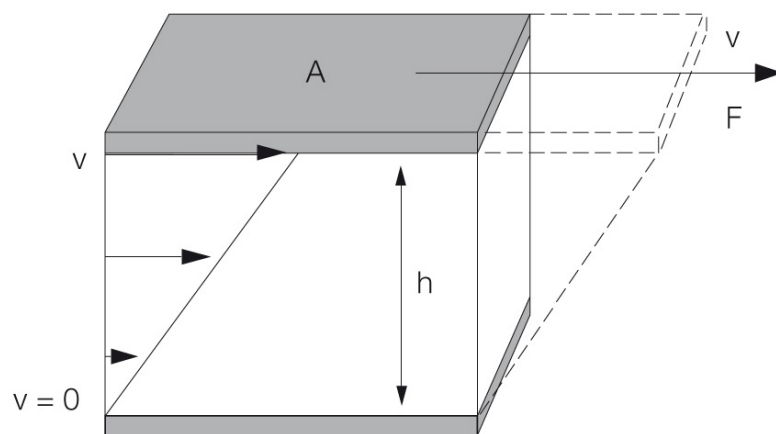
$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (6)$$

gdje  $\eta$  označava dinamičku ili smičnu viskoznost u Pas (paskalsekundama),  $\tau$  smično naprezanje u Pa, a  $D$  smičnu brzinu u  $s^{-1}$ . Osim dinamičke, postoji još i kinematička viskoznost, koja se dobije izrazom (jednadžba 7):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (7)$$

gdje  $\eta$  označava dinamičku viskoznost, a  $\rho$  gustoću uzorka. Kinematička viskoznost se izražava u  $mm^2/s$  [20,21].

Osim viskoznosti, potrebno je razjasniti pojmove smičnog naprezanja i smične brzine. Kada je riječ o smičnom naprezanju, ono se objašnjava modelom dviju ploča. Prema tom modelu, uzorak nekog materijala (npr. vode, ulja) je smješten između dvije ploče. Na materijal između ploča je primijenjeno smicanje. Donja ploča je nepomična, dok se gornja ploča pomiče u jednom smjeru, konstantnom brzinom, paralelno s donjom pločom. Kretanje gornje ploče posljedica je djelovanja sile  $F$  u jednom smjeru, kao što je prikazano na slici 6:



**Slika 6.** Shematski prikaz modela dviju ploča [21].

Slovom  $A$  označena je površina gornje ploče,  $F$  sila koja vuče gornju ploču udesno,  $v$  brzina kretanja pojedine ploče, a slovom  $h$  razmak između gornje i donje ploče. Prema tom modelu, smično naprezanje se može izraziti kao omjer primijenjene sile  $F$  [N] i površine gornje ploče  $A$  [m<sup>2</sup>], jednačba 8:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Kod smične brzine  $D$  (s<sup>-1</sup>), izraz je drugačiji - definiran je omjerom brzine pomicanja gornje ploče  $v$  [m/s] i razmaka između gornje i donje ploče  $h$  [m], jednačba 9 [21,22]:

$$D = \frac{v}{h} \quad (9)$$

gdje je  $D$  oznaka za smičnu brzinu [s<sup>-1</sup>] [21,22].

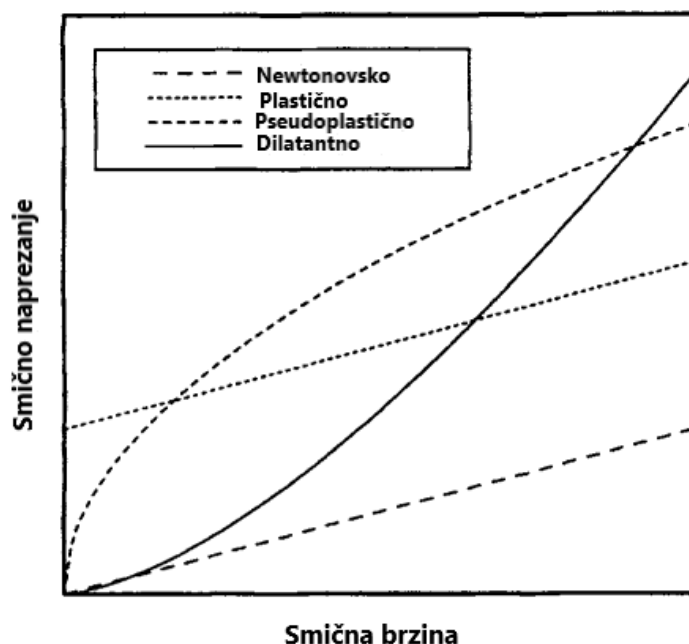
U tablici 1. prikazane su vrijednosti dinamičke viskoznosti različitih materijala pri 20°C (osim motornog ulja - viskoznost je mjerena pri 23°C). Vidljivo je da su prisutne velike brojčane razlike između vode i primjerice meda. To je posljedica međumolekulnih privlačnih interakcija, gdje su one znatno jače kod meda u odnosu na vodu. Treba istaknuti da se vrijednost viskoznosti smanjuje porastom temperature i obrnuto.

**Tablica 1.** Vrijednosti dinamičke viskoznosti različitih materijala [22]

Materijal	Dinamička viskoznost [mPas]
Voda (20°C)	1
Mlijeko (20°C)	2 - 10
Sumporna kiselina (20°C)	25
Otopine šećera (60% udjela) (20°C)	57
Maslinovo ulje (20°C)	100
Motorno ulje (23°C)	175
Med (20°C)	10000

### 2.5.2. Reološka ponašanja materijala

Provedena su brojna ispitivanja vezana uz sposobnost tečenja materijala. Svaki materijal ima drugačije reološko ponašanje, koja se prikazuju na grafu ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini, slika 7:



**Slika 7.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini [20].

Kod materijala s Newtonovskim ponašanjem, ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini je linearna. Kod plastičnog ponašanja, potrebna je određena vrijednost smičnog naprezanja kako bi materijal počeo teći, dok je daljnja ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini linearna. Za materijale pseudoplastičnog ponašanja, povećavanjem smične brzine u početku dovodi do sporijeg povećanja smičnog

naprezanja, dok se pri većim smičnim brzinama ta brzina povećanja smičnog naprezanja smanjuje. Materijali s dilatantnim ponašanjem imaju suprotno ponašanje od pseudoplastičnog materijala - pri manjim smičnim brzinama povećanje smičnog naprezanja je sporije, dok je kod većih smičnih brzina to povećanje brže. Plastični (Binghamovi), pseudoplastični i dilatantni materijali zovu se nenevtonovskim materijalima [20-22].

### 2.5.3. Elastični, viskozni i viskoelastični materijali

Materijali kojima se određuju reološka svojstva mogu imati idealno viskozno ili idealno elastično ponašanje. Međutim, materijal može istovremeno imati elastična i viskozna svojstva - to su viskoelastični materijali. Zbog toga se materijali mogu podijeliti na idealno viskozne materijale (voda, ulje), viskoelastične krutine, viskoelastične kapljevine i idealno viskozne materijale. Za idealne viskozne materijale vrijedi Newtonov zakon (jednadžba 10):

$$\tau = \eta * \gamma \quad (10)$$

gdje je  $\tau$  smično naprezanje,  $\eta$  dinamička viskoznost, a  $\gamma$  smična deformacija.

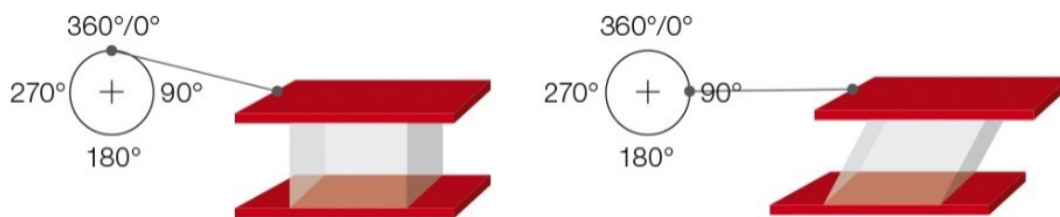
Kod idealno elastičnih materijala, vrijedi Hookeov zakon, prema kojem vrijedi, jednadžba 11:

$$\tau = G * \gamma \quad (11)$$

gdje je  $G$  modul smicanja,  $\tau$  smično naprezanje, a  $\gamma$  smična deformacija.

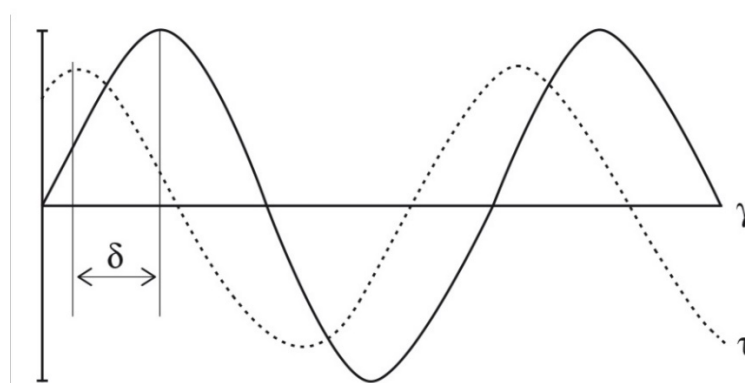
Viskoelastične krutine i kapljevine imaju elastičnu i viskoznu komponentu, za koje vrijede Hookeova, odnosno Newtonova zakonitost. Takvi materijali se ispituju oscilatornim testom, odnosno dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) [22].

Ova analitička tehnika se također može objasniti modelom dviju ploča - materijal je smješten između donje nepomične i gornje pomične ploče. Gornja ploča se pomiče paralelno s donjom pločom. Okretanjem kotačića, ploča se kreće naprijed natrag, pri čemu je materijal između ploča podvrgnut smičnom naprezanju [21,22]. Na slici 8. može se vidjeti princip pomicanja gornje ploče okretanjem kotačića analizatora.



**Slika 8.** Pomak gornje ploče okretanjem kotačića [21].

Kao rezultat mjerenja dobije se graf ovisnosti smičnog napreznja o vremenu i smične deformacije o vremenu. Na slici 9. mogu se vidjeti navedeni grafovi:



**Slika 9.** Rezultat DMA analize za viskoelastičan materijal [21].

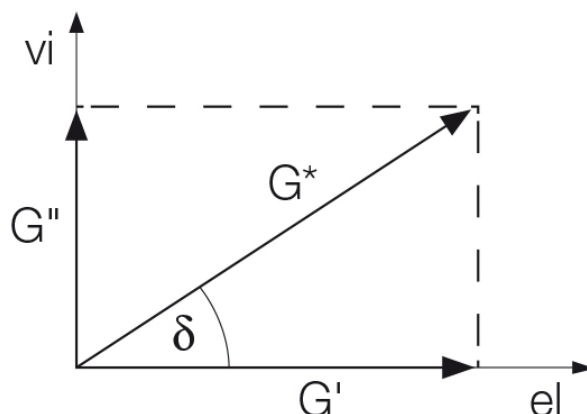
Na slici 9. vidljivo je da funkcija smične deformacije o vremenu kasni za funkcijom smičnog napreznja o vremenu, i to za vrijednost kuta gubitka  $\delta$ . U slučaju idealno elastičnog uzorka, dobije se graf kod koje je vrijednost kuta gubitka  $0^\circ$ , odnosno kod kojeg nema kašnjenja između dviju funkcija. Tada se može reći da su vremenske funkcije smičnog napreznja i smične deformacije u fazi. Pojam kuta gubitka objašnjen je u nastavku.

Zbog smičnog napreznja materijala, uzorak pokazuje otklon kao i kut otklona. Kako bi došli do kuta gubitka, važno je definirati kompleksni smični modul. Definiran je jednačbom 12:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (12)$$

gdje  $\tau(t)$  označava sinusoidalnu funkciju smičnog napreznja ovisnu o vremenu, a  $\gamma(t)$  sinusoidalnu funkciju ovisnosti smične deformacije o vremenu.

Kompleksni smični modul se može rastaviti na dvije vektorske komponente - modul pohrane i modul gubitka, slika 10:



**Slika 10.** Rastavljanje kompleksnog smičnog modula na dvije vektorske komponente [21].

gdje  $G^*$  predstavlja kompleksni smični modul,  $G'$  modul pohrane,  $G''$  modul gubitka, a  $\delta$  kut gubitka.

Modul pohrane ( $G'$ ) označava mjeru energije deformacije koju je uzorak, odnosno materijal pohranio prilikom izlaganja smičnom naprezanju. Izražava se u paskalima. Ovim modulom se opisuju elastična svojstva materijala. Nakon što se uzorak relaksira od smičnog naprezanja, pohranjena deformacijska energija se iskorištava za povratak materijala u prvobitan oblik, odnosno u stanje prije naprezanja. U slučaju da je uzorak pohranio svu deformacijsku energiju, tada je uzorak potpuno elastičan, odnosno vratit će se u prvobitno stanje nakon relaksacije naprezanja [21,22].

Modul gubitka ( $G''$ ) predstavlja količinu deformacijske energije koju je materijal iskoristio prilikom smičnog naprezanja. Posljedica toga je drugačiji oblik materijala nakon relaksacije smičnog naprezanja. Modul gubitka se izražava u paskalima [21,22].

Omjer modula gubitka i modula pohrane predstavlja tangens kuta gubitka, jednačba 13:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (13)$$

pri čemu je  $\delta$  kut gubitka. Može imati vrijednosti od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ . Pomoću vrijednosti kuta gubitka, može se odrediti omjer viskozne i elastične komponente ispitivanog materijala. Ako je vrijednost kuta gubitka  $0^\circ$ , tada je materijal idealno elastičan.

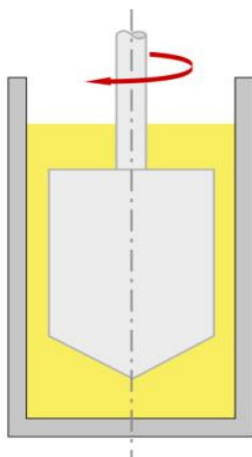


Ukoliko je vrijednost kuta  $90^\circ$ , materijal je idealno viskozan. Materijal je viskoelastičan ako je vrijednost kuta gubitka  $45^\circ$  [21,22].

#### **2.5.4. Reometar**

Uređaj kojim se mjere reološka svojstva materijala naziva se reometar. Ovaj uređaj sastoji se od gornjeg dijela kućišta, unutar kojeg se nalaze motor i grijači. Na kućište je spojeno mjerno vreteno. Princip rada je sljedeći – unutar mjerne posude nalazi se uzorak zajedno s uronjenim mjernim vretenom koje se kreće. Vreteno može rotirati u jednom smjeru ili oscilirati oko osi. Kretanje vretena osigurano je radom motora koji se nalazi u kućištu reometra. Reometar mjeri okretni moment, kut odklona vretena i brzinu rotacije ili osciliranja vretena te iz izmjerenih vrijednosti računa vrijednosti smičnog naprezanja, deformacije i smične brzine. Izračun se provodi korištenjem konverzijskih faktora pomoću softvera. U slučaju osciliranja vretena, osim zakretnog momenta i kuta odklona vretena, reometar određuje vrijednost kuta gubitka. Njegova vrijednost je bitna u određivanju modula pohrane i modula gubitka, koji su detaljnije pojašnjeni u prethodnom poglavlju. Modernije verzije reometra imaju mogućnost postavljanja zadane vrijednosti zakretnog momenta ili brzine okretaja vretena, na temelju kojih se mjere i određuju ostali parametri. Također, postoje i modeli reometra koji imaju obje opcije mjerenja: s rotirajućim ili oscilirajućim kretanjem vretena. Takve izvedbe reometra sadrže dva motora u svom kućištu. Treba napomenuti da se mjerenja reometrom provode pri točno određenoj vrijednosti temperature te se osigurava njena konstantna vrijednost primjenom regulatora temperature. To je važno iz razloga što se pri malim promjenama temperature pojedinim uzorcima bitno mijenjaju reološka svojstva [23].

U ovom radu je za mjerenje reoloških svojstava korišten je RheolabQC reometar, proizvođača Anton Paar iz Austrije. Ovaj reometar radi prema Searleovom načelu [24], prema kojem se pomoću rada električnog motora rotira mjerno vreteno unutar mjerne posude, koja se ne miče, što je vidljivo na slici 1 [25].



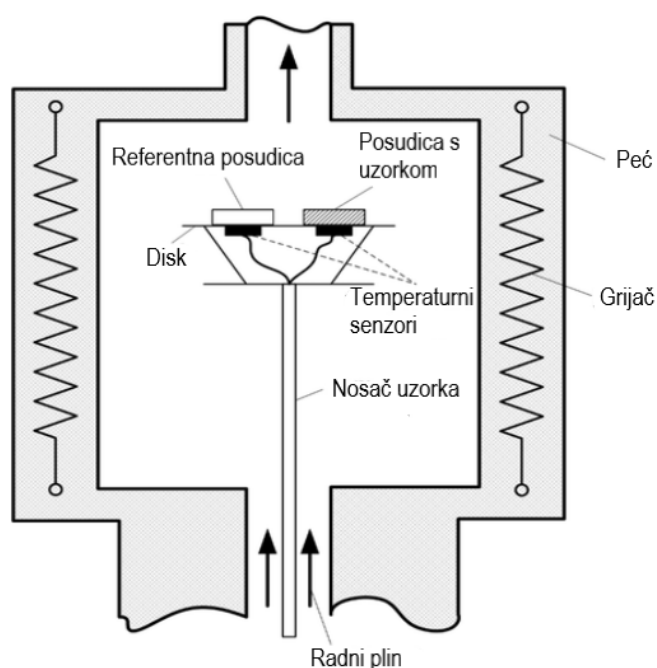
**Slika 11.** Searlov princip rada reometra – mjereno vreteno unutar mjerne posude sa ispitivanim medijem rotira pomoću rada električnog motora [25].

RheolabQC reometar unutar kućišta ima elektronički komutirani motor koji pokreće vreteno te enkoder motora koji osigurava kratko vrijeme odziva. Reometar posjeduje i Peltier uređaj pomoću kojeg se jednostavno održava temperatura u rasponu od  $-20$  do  $180^{\circ}\text{C}$ . Za mjerenja reoloških svojstava, kod ovog modela reometra mogu se koristiti mjerna vretena različitih oblika i dimenzija. Mjerno vreteno se jednostavno može pričvrstiti na kućište reometra. Na kućištu se nalaze ekran za prikaz mjernih parametara kao i tipkovnica pomoću koje je moguće podešavati uvjete mjerenja. Osim na taj način, mjerni parametri mogu se definirati i primjenom softvera na računalu sa kojim reometar mora biti povezan. Reometar posjeduje opcije mjerenja sa kontroliranom smičnom brzinom ili sa kontroliranim smičnim naprežanjem. Dobiveni rezultati vidljivi su na softveru, a postoji i opcija ispisa dobivenih rezultata pomoću pisača. Mjerni raspon viskoznosti ovog reometra iznosi od 1 do  $10^9$  mPas. Kad je riječ o smičnoj brzini, mjerni raspon je  $10^{-2}$  do  $4000\text{ s}^{-1}$ . Za smično naprežanje mjerni raspon je između 0,5 i 30000 Pa [24].

## 2.6. TOPLINSKA SVOJSTVA

### 2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential scanning calorimetry*) je analitička tehnika kod koje se prati ponašanje različitih materijala prilikom zagrijavanja i hlađenja materijala. Ova tehnika je poznatija i pod skraćenim nazivom DSC, koja je dobivena iz engleskog naziva ove tehnike [26]. Unutar DSC uređaja za analizu prisutne su dvije posudice - u jednoj posudici (posudici za uzorak) nalazi se uzorak mase oko 10 mg, dok je druga posudica (referentna posudica) prazna [26,27].



**Slika 12.** Shematski prikaz DSC instrumenta [28].

Na slici 12. može se vidjeti shema DSC instrumenta – osim već navedene referentne posudice i posudice s uzorkom, vidljivo je da se posudice nalaze unutar peći s grijačima kroz kojeg struji radni plin. Kako bi se osigurala određena temperatura zagrijavanja, ispod diska se nalaze temperaturni senzori kako bi se pratila temperatura zagrijavanja [28].

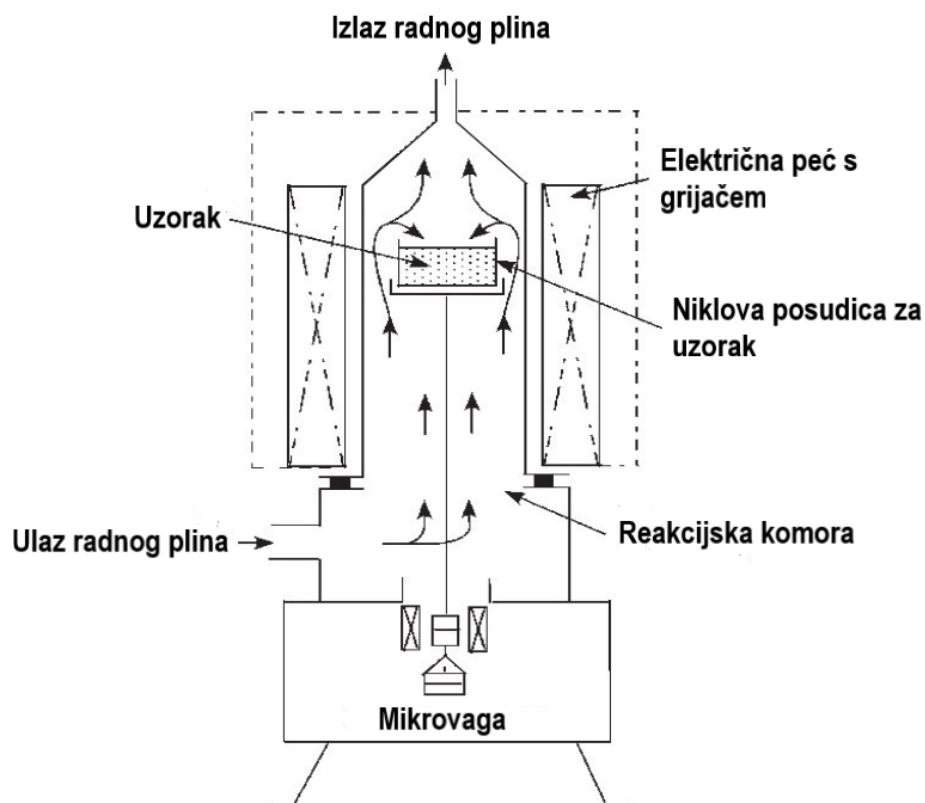
Tijekom DSC analize prati se promjena toplinskog toka s vremenom ili s temperaturom između dvije posudice. Treba istaknuti da se DSC mjerenje može provoditi izotermno ili neizotermno. Kao rezultat mjerenja dobije se termogram, odnosno graf ovisnosti toplinskog toka o temperaturi i/ili vremenu. Ukoliko je polimer amorfan, on ima karakterističnu vrijednost temperature staklastog prijelaza (staklišta),

koja se može odrediti iz dobivenog termograma. Osim vrijednosti staklišta, ovom tehnikom mogu se odrediti endotermni i egzotermni prijelazi u materijalu, odnosno taljenje i kristalizacija, kao i njihove karakteristične vrijednosti - entalpija taljenja i talište (temperatura taljenja) odnosno entalpija kristalizacije i kristalište (temperatura kristalizacije). Točnije, na temelju DSC mjerenja mogu se dobiti podatci vezani uz toplinsku stabilnost materijala. Iz dobivenih entalpija moguće je odrediti i postotak kristalnosti materijala. Na dobivene rezultate mogu utjecati različiti parametri poput izbora radnog plina (kisik, dušik), materijal od kojeg su izrađene posudice (aluminij, nikal, platina), čistoća uzorka kao i temperatura pri kojoj se mjerenje provodi [26]. Ova analitička toplinska tehnika ima vrlo široku primjenu te se često primjenjuje za analizu polimera, polimernih mješavina, ali i za neke prirodne materijale poput lignina, različitih vrsta proteina i ugljikohidrata [26,27].

### **2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)**

Termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*) ili skraćenog naziva TGA je toplinska analitička tehnika kod koje se uzorak, odnosno materijal zagrijava prilikom čega se mogu odrediti fizikalna i kemijska svojstva materijala. Prije početka mjerenja, uzorak (mase od 2 do 20 mg) se stavlja na posudicu. Posudica s uzorkom se stavlja na držač, koji je osjetljivim senzorima povezan s mikrovagom, pomoću koje se određuje vrijednost mase uzorka. Nakon toga se posudica s uzorkom zagrijava na visoke temperature, koje mogu dosegnuti čak 2000°C [29]. Shematski prikaz TGA analizatora može se vidjeti na slici 13 [31].

Zagrijavanje se provodi najčešće pomoću električne peći. Posudice za uzorak mogu imati različit oblik i dimenzije te mogu biti izrađene od aluminija, platine i glinice. Princip ove analitičke tehnike temelji se na tome da se zagrijavanjem uzorka smanjuje masa uzorka, što je posljedica razgradnje uzorka ili isparavanja hlapljivih tvari unutar uzorka. Mjerenje se provodi u kontroliranoj atmosferi - u struji plinova, pri čemu mjerenje može biti provedeno izotermno (pri konstantnoj temperaturi) ili neizotermno (pri promjenjivoj temperaturi).



**Slika 13.** Shematski prikaz TGA analizatora [31].

U slučaju neizoternog zagrijavanja, prije mjerenja potrebno je odrediti brzinu zagrijavanja uzorka. Kao rezultat mjerenja dobije se graf ovisnosti mase o temperaturi i/ili vremenu, gdje se može vidjeti promjena mase uzorka [29]. Termogravimetrijska analiza može biti kombinirana s DTA tehnikom (diferencijalnom termalnom analizom) i s DSC tehnikom (diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom) [29,30]. DTA tehnikom se mjeri razlika temperatura između referentne posudice i posudice s uzorkom koje su podvrgnute istom toplinskom toku [29]. Termogravimetrijskom analizom se mogu dobiti informacije o kemijskim i fizikalnim procesima poput isparavanja, sublimacije, desolvatacije, desorpcije i apsorpcije. Najčešće se koristi za određivanje organskih i anorganskih tvari u uzorku te za proučavanje mehanizama i kinetike razgradnje [30].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Za pripravu PEG/PVP mješavina korišteni su sljedeći materijali:

- Poli(etilen-glikol) 400 (PEG 400), VWR International Ltd., Francuska.  
CAS broj 25322-68-3 - molekulska masa 400 g/mol, hidroksilni broj 200-300, kiselinski broj (mg KOH/g) – maks. 0,2,  $T_t = 4-8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_v > 250^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{fp} = 245^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 1,04 - 1,29 \text{ g/cm}^3$ .
- Poli(etilen-glikol) 6000 (PEG 6000), VWR International Ltd., Belgija.  
CAS broj 25322-68-3, prosječna molekulska masa 5400 – 7000 g/mol, hidroksilni broj 17-21, pH (5%) 4,5 - 7,5, teški metali (kao Pb) - maks. 10 ppm, ostatak nakon žarenja ( $\text{SO}_4$ ) - maks. 0,1%, sadržaj vode - maks. 1,0 %,  $T_t = 55 - 61^{\circ}\text{C}$ .
- Poli(etilen-glikol) 12000 (PEG 12000), Sigma Aldrich, Njemačka.  
CAS broj 25322-68-3, prosječna molekulska masa 12000 g/mol, hidroksilni broj 7-11, ostatak nakon žarenja ( $\text{SO}_4$ ) - maks. 0,2%,  $T_t = 64 - 65^{\circ}\text{C}$ .
- Poli(vinil-pirolidon) (PVP) K30, VWR International Ltd., Njemačka.  
CAS broj 9003-39-8, prosječne molekulske mase 44,000 - 54,000 g/mol, gustoća  $\rho = 1,23-1,29 \text{ g/cm}^3$ , temperatura staklastog prijelaza  $T_g = 163^{\circ}\text{C}$ , temperatura dekompozicije,  $T_d = 220^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.2. PRIPRAVA PEG/PVP MJEŠAVINA

U radu su pripravljene mješavine poli(etilen glikola) različitih molekulskih masa PEG400, PEG6000 i PEG12000 s poli(vinil-pirolidonom), PVP različitih udjela komponenata sljedećeg sastava: 100/0, 90/10, 70/30 i 50/50 i 0/100. Mješavine su pripravljane zamiješavanjem u otopini i zamiješavanjem u talini.

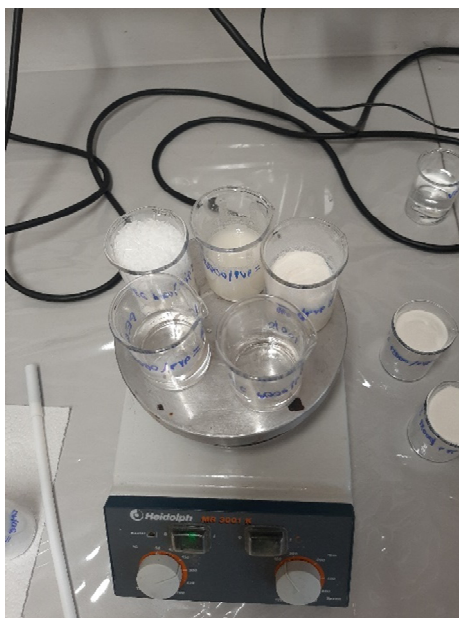
### 3.2.1. Priprava PEG/PVP mješavina u otopini

PEG/PVP mješavine pripravljene su u vodenoj otopini zamještavanjem 30 g mješavine uz dodatak 50% vode. Sastavi pripremljenih mješavina dani su u tablici 2.

Tablica 2. Sastav PEG/PVP mješavina

	MJEŠAVINA	$m$ (PEG), g	$m$ (PVP), g
1.	PEG/PVP 100/0	30	0
2.	PEG/PVP 90/10	27	3
3.	PEG/PVP 70/30	21	9
4.	PEG/PVP 50/50	15	15
5.	PEG/PVP 0/100	0	30

Polimerne komponente i voda izvagani su u čašu od 100 cm<sup>3</sup>. Čaša je postavljena na magnetsku mješalicu te je mješavina uz zagrijavanje pri 160°C homogenizirana u vremenu od 2 sata uz konstantno miješanje, slika 14.



Slika 14. Priprava PEG/PVP mješavina

Pripravljene otopine mješavina korištene su za ispitivanje reoloških svojstava. Iz čaše je izdvojena mala količina mješavine te je postavljena na aluminijsku foliju i osušena. Dobiveni uzorci korišteni su za DSC i TGA analizu, slika 15.



**Slika 15.** Pripravljene otopine PEG/PVP mješavina i priprava uzoraka za DSC i TGA analizu.

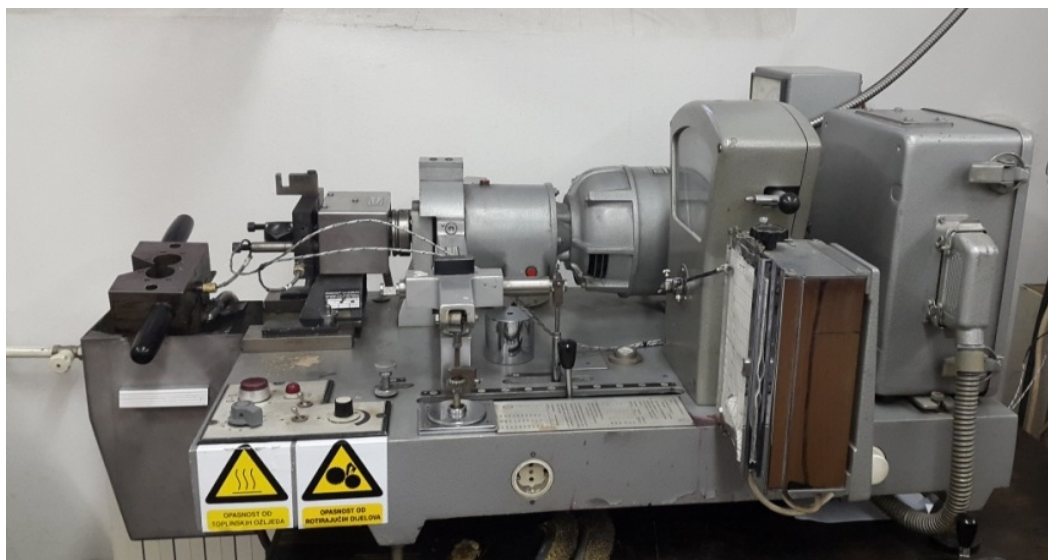
### 3.2.2. Priprava PEG/PVP mješavina u talini

PEG/PVP mješavine pripravljene su u talini na Brabender gnjetilici, slika 16. zamiješavanjem odgovarajućih masa PEG i PVP polimera. Sastavi pripremljenih mješavina dani su u tablici 3.

Zamiješavanje je provedeno pri temperaturi od 70 °C i brzini okretaja pužnih vijaka od 60 rpm u vremenu od 5 minuta. Dobivena talina usitnjena je rezanjem na teflonskoj podlozi.

PEG 400/PVP mješavine nisu pripravljane zamiješavanjem u talini jer je PEG 400 kapljevinna te nije podobna za taj način priprave. Ishodni PVP polimer nije pripremljen iz taline pri temperaturi od 70°C jer mu je talište znatno više.





**Slika 16.** Brabender gnjetilica

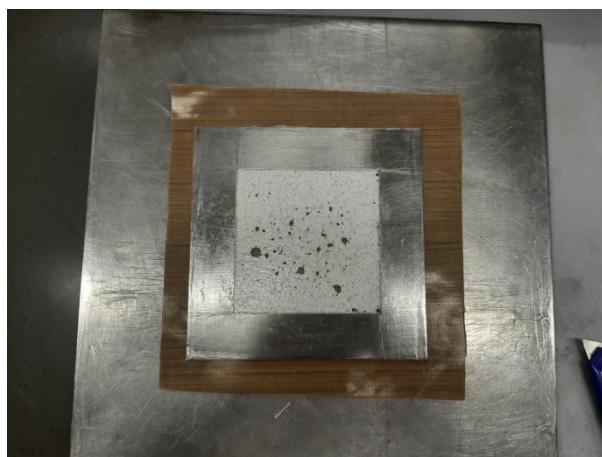
**Tablica 3.** Sastav PEG/PVP mješavina

	MJEŠAVINA	<i>m</i> (PEG), g	<i>m</i> (PVP), g
1.	PEG/PVP 100/0	40	0
2.	PEG/PVP 90/10	36	4
3.	PEG/PVP 70/30	28	12
4.	PEG/PVP 50/50	20	20
5.	PEG/PVP 0/100	0	40

Pločice za ispitivanja pripravljene su prešanjem na hidrauličkoj preši Fontune, slika 17. Usitnjeni materijal raspodijeljen je u kalupu dimenzija 100 x 100 mm postavljenog između metalnih ploča obloženih teflonskom folijom i potom stavljen između ploča zagrijane hidrauličke preše. Prešanje je provedeno pri temperaturi od 100 °C i tlaku od 24,5 bar (25 kp/cm<sup>2</sup>). Vrijeme prešanja bilo je 8 minuta, 3 minute predgrijavanja i 5 minuta prešanja, nakon čega je preša hlađena vodom do 30°C te je uzorak izvađen iz kalupa. Iz prešanih pločica (slika 18.) pripravljeni su uzorci za DSC i TGA analizu.



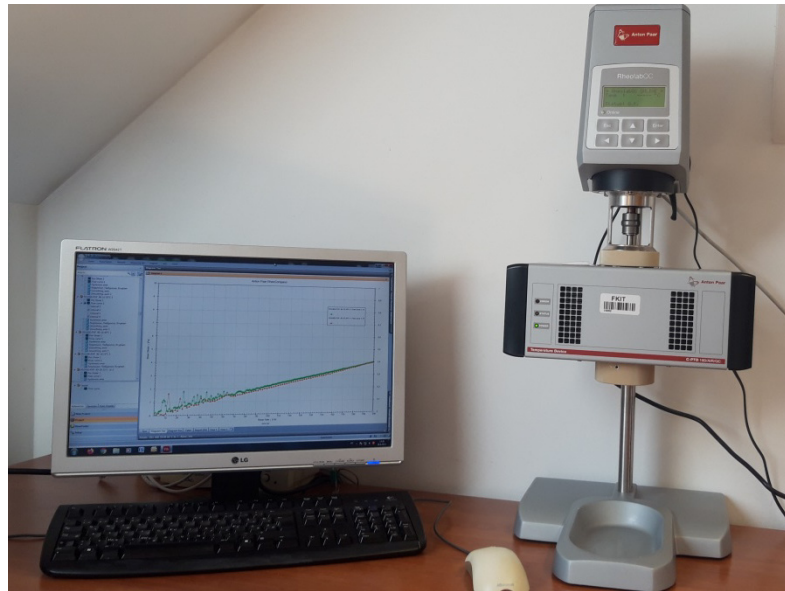
**Slika 17.** Hidraulička preša *Fontune*



**Slika 18.** Pločica pripravljena u hidrauličkoj preši.

### **3.3. ODREĐIVANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA**

Reološka svojstva otopina PEG/PVP mješavina ispitana su na RheolabQC rotacijskom reometru proizvođača Anton Paar, Austrija, slika 19. RheolabQC reometar je vrlo jednostavan za uporabu te vrlo zahvalan za ispitivanja reološkog ponašanja polimernih otopina, emulzija i disperzija.



**Slika 19.** Rotacijski reometar RheolabQC

Ovisnosti smičnog naprezanja i viskoznosti o promjeni smične brzine pri različitim temperaturama 15°C, 20°C, 35°C, 40°C i 60°C PEG/PVP otopina mješavina određivane su u smjeru povećanja smične brzine od 1 s<sup>-1</sup> do 200 s<sup>-1</sup> i u smjeru smanjenja smične brzine od 200 s<sup>-1</sup> do 1 s<sup>-1</sup>.

Prilikom mjerenja je korišteno vreteno CC27 maksimalne brzine 500 s<sup>-1</sup> i osjetilo temperature PT100 s mogućnošću mjerenja u temperaturnom području od 0°C do 180°C. Krivulje ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini dobivene su CSR načinom mjerenja u kojem je kontrolirana veličina smična brzina (*engl. controlled shear rate (CSR) mode*), a mjerena veličina je smično naprezanje i viskoznost. Krivulje su izrađene pomoću softvera RheoCompass™.

### 3.4. ODREĐIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA

Određivanje toplinskih svojstava provedeno je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize s namjerom da se utvrde promjene faznih prijelaza i toplinske stabilnosti PEG/PVP mješavina različitog sastava uvjetovane dodatkom poli(etilen glikola) različitih molekulskih masa.

#### 3.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedeno je na uređaju *Mettler Toledo DSC 823e*, slika 20. Neizotermna DSC mjerenja provedena su na uzorcima mase ~10 mg u zatvorenim aluminijskim posudicama s probušenim poklopcem, u inertoj struji N<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>/min) uz hlađenje hladnjakom (*Intracooler*).



**Slika 20.** Diferencijalni pretražni kalorimetar *Mettler Toledo DSC 823e*

Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Prvi ciklus zagrijavanja i ciklus hlađenja provedeni su u temperaturnom području od -50 °C do 150 °C a drugi ciklus zagrijavanja proveden je u području temperatura od -50 °C do 300 °C uz brzinu zagrijavanja i hlađenja od 10 °C/min.

Prvi ciklus proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka i oslobodila zaostala voda. Iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti temperature taljenja,  $T_m$  i entalpija taljenja,  $\Delta H_m$  PEG polimera i temperatura staklastog prijelaza,  $T_g$  PVP polimera. Iz termograma dobivenih u ciklusu hlađenja određene su vrijednosti temperature kristalizacije,  $T_c$  i entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$  PEG polimera.

### 3.4.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost PEG/PVP mješavina određena je primjenom termogravimetrijske analize na termogravimetru, *TA Instruments Q500*, slika 21. Uzorci mase ~ 10 mg zagrijavani su u otvorenim Pt lončićima u inertnoj atmosferi  $N_2$  protoka  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  u temperaturnom području od 25 do  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Iz dobivenih krivulja određene su temperature početka ( $T_{\text{poč}}$ ) i kraja ( $T_{\text{kraj}}$ ) razgradnje, ostatak na  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperature na kojima je zabilježen gubitak početne mase od 5 % ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95 % ( $T_{95}$ ), te temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) koje su očitane iz maksimuma DTG krivulja.



**Slika 21.** Termogravimetar *TA Instruments Q500*

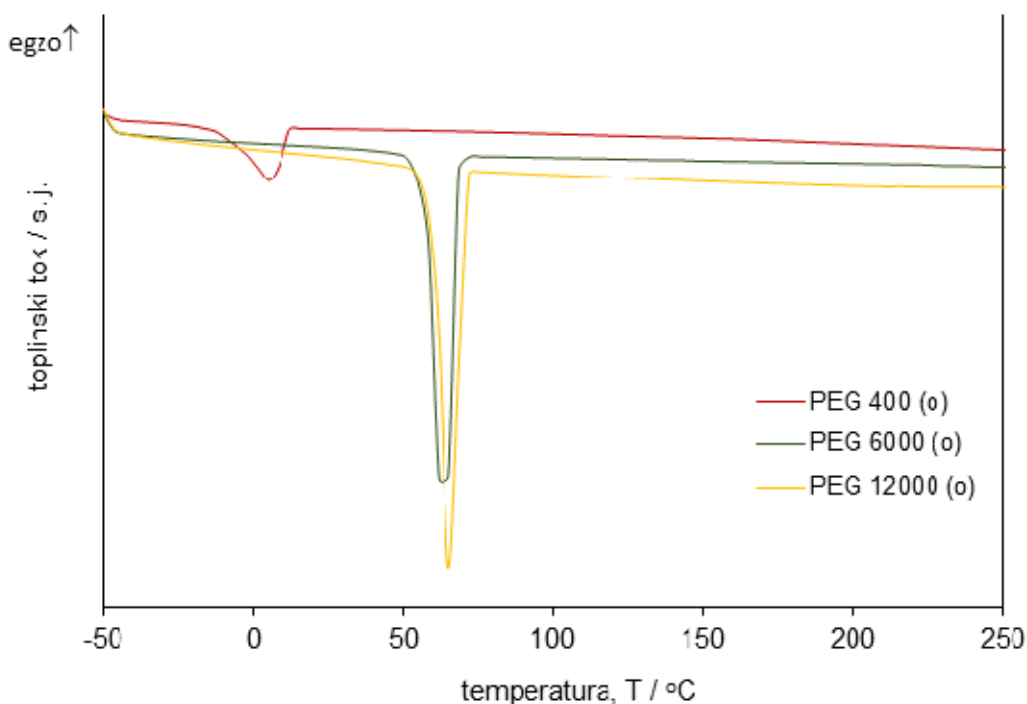
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Toplinska svojstva ishodnih polimera PEG400, PEG6000, PEG12000, PVP i mješavina PEG400/PVP, PEG6000/PVP i PEG12000/PVP, istražena su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).

#### 4.1.1. DSC analiza ishodnih polimera

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PEG400, PEG6000 i PEG12000 prikazane su na slikama 22 i 23, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 4.

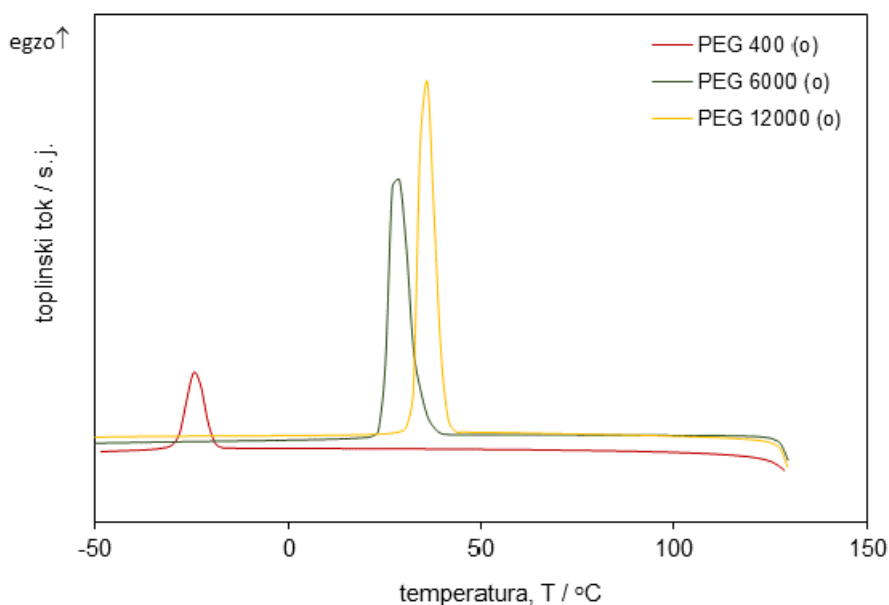


**Slika 22.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera pripremljenih u otopini

Na DSC termogramu u ciklusu zagrijavanja javlja se endoterman prijelaz taljenja kristalne faze dok se na krivulji hlađenja uočava egzoterman prijelaz kristalizacije što ukazuje na kristalnu strukturu istraživanih PEG polimera.

Iz rezultata, slika 22 i 23, tablica 4, vidljivo je da se PEG polimer najmanje molekulske mase, PEG 400 tali na najnižoj temperaturi,  $T_t = 7,49^\circ\text{C}$  zatim slijedi polimer srednje molekulske mase, PEG6000  $T_t = 63,3^\circ\text{C}$  te polimer najveće

molekulske mase, PEG12000 koji se tali kod  $T_t = 65,2$  °C. Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim podacima za PEG 400, 6000 i 12000. [33] Entalpija taljenja koja govori o količini kristalne strukture,  $\Delta H_m$  najveća je za PEG12000 najveće molekulske mase,  $173,9 \text{ J g}^{-1}$ , nešto je niža za PEG6000 srednje molekulske mase,  $162,5 \text{ J g}^{-1}$  te znatno niža za PEG400 male molekulske mase,  $44,0 \text{ J g}^{-1}$ . Iz vrijednosti temperature kristalizacije,  $T_c$  očitane iz ciklusa hlađenja vidljivo je da PEG12000 započinje kristalizirati na temperaturi,  $T_c = 35,4$  °C, PEG6000 na temperaturi nešto višoj od sobne,  $T_c = 28,2$  °C, dok PEG400 kristalizira na temperaturi nižoj od 0,  $T_c = -24,4$  °C.



**Slika 23.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnih PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera pripremljenih u otopini

**Tablica 4.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 22 i 23) za polimere PEG400, PEG6000 i PEG12000 pripremljenE u otopini

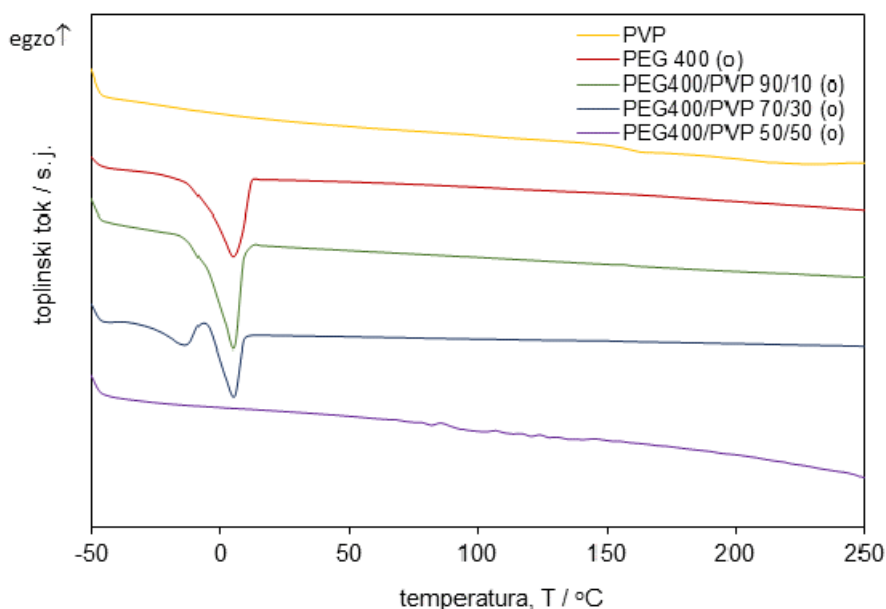
Polimer	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
<b>PEG400</b>	7,5	45,3	-24,4	44,0
<b>PEG6000</b>	63,3	164,2	28,2	162,5
<b>PEG12000</b>	65,2	172,5	35,4	173,9

Vrijednosti entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c$  gotovo su jednake entalpijama taljenja,  $\Delta H_t$  što upućuje da istraživani PEG polimeri u potpunosti kristaliziraju tijekom hlađenja a rastale se tijekom zagrijavanja.

Niska temperatura taljenja i niska temperatura kristalizacije očekivane su za PEG400 obzirom da je taj polimer u tekućem stanju. Dobiveni rezultati su u skladu s molekulskom masom pojedinog PEG polimera. Veće makromolekule se lakše poslože i formiraju uređenu, kristalnu strukturu nego manje makromolekule.

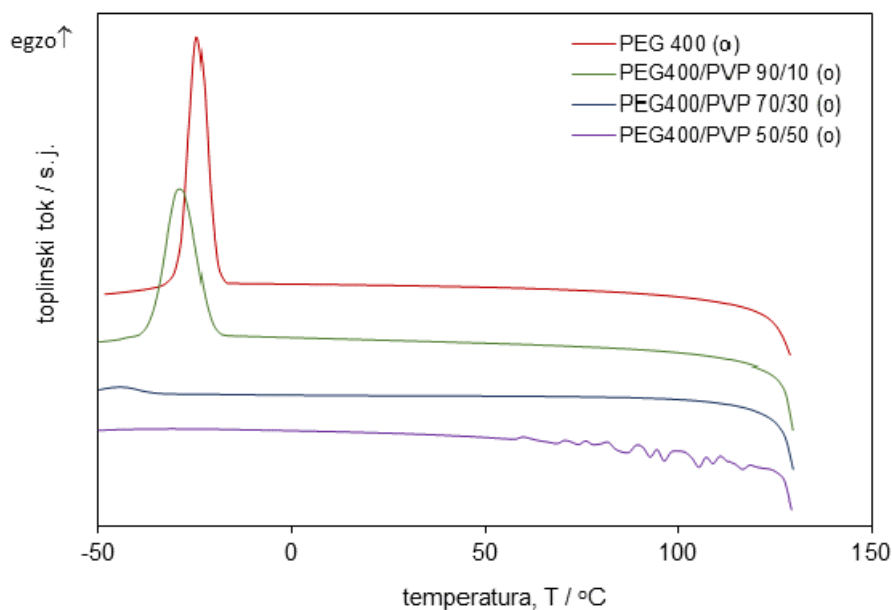
#### 4.1.2. DSC analiza PEG/PVP mješavina

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PVP i PEG400 i PEG400/PVP mješavina prikazane su na slikama 24 i 25, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 5.



**Slika 24.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PEG400 i PVP polimera i PEG400/PVP mješavina pripravljenih u otopini





**Slika 25.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PEG400 polimera i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u otopini

**Tablica 5.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 24 i 25) PEG400 i PVP polimera i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	PVP	PEG			
	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
<b>PVP</b>	158,7	-	-	-	-
<b>PEG400</b>	-	7,5	45,3	-24,4	44,0
<b>PEG400/PVP 90/10</b>	157,2	7,3	49,9	-28,9	41,9
<b>PEG400/PVP 70/30</b>	156,5	6,3	22,3	-34,75	26,7
<b>PEG400/PVP 50/50</b>	159,5	-	-	-	-

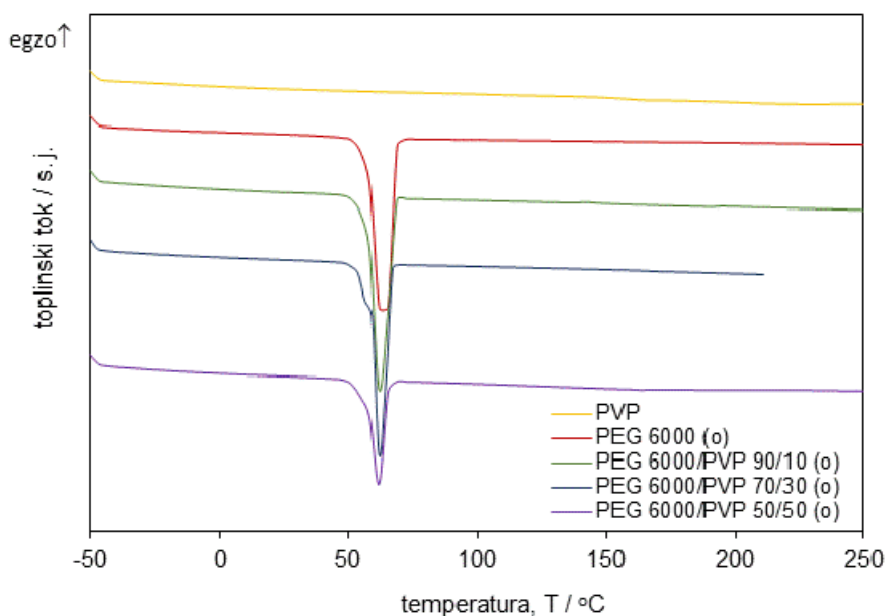
Na DSC termogramu u ciklusu zagrijavanja PVP polimera uočava se samo staklasti prijelaz,  $T_g$  kod 158,7°C što ukazuje na amorfnu strukturu ovog polimera. Prema literaturnim navodima PVP K-30 ima staklište 162,5 °C [33]. Staklište PEG400/PVP mješavina ne mijenja se znatno s porastom količine PVP-a.

Vidljivo je da se talište,  $T_m$ , PEG400 pomiče prema nižim temperaturama s porastom udjela PVP-a što ukazuje na nastajanje kristalnih formi manje uređenosti. U mješavini sastava 50/50 nema vidljivog prijelaza taljenja što upućuje da PVP polimer ometa kristalizaciju te u potpunosti razrušava kristalnu strukturu PEG400. Dakle, dodatkom 50 % PVP-a dobiva se amorfna struktura mješavine. Entalpija taljenja,

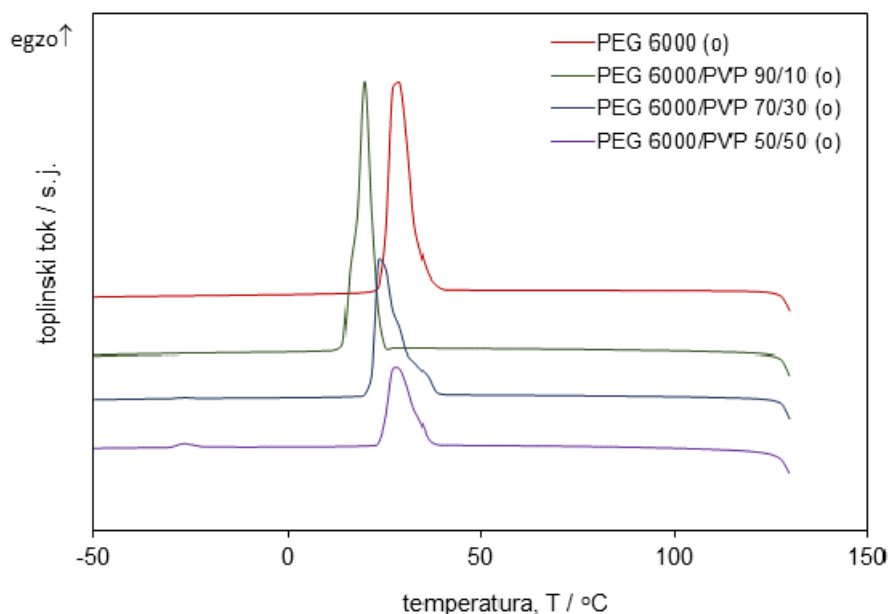
$\Delta H_m$  koja govori o količini kristalne faze, smanjuje se s porastom udjela PVP-a te kod mješavine 50/50 nestaje, što je posljedica razrušavanja kristalne strukture i nastanka amorfne strukture.

U ciklusu hlađenja vidljivo je da se temperatura kristalizacije,  $T_c$ , pomiče prema znatno nižim temperaturama uz sniženje entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c$  što potvrđuje da dodatak PVP-a, osobito kod sastava 50/50 znatno usporava kristalizaciju PEG-a.

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PVP i PEG6000 i PEG6000/PVP mješavina prikazane su na slikama 26 i 27, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 6.



**Slika 26.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripravljenih u otopini



**Slika 27.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnih PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u otopini

**Tablica 6.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 26 i 27) ishodnih PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
<b>PVP</b>	158,7	-	-	-	-
<b>PEG6000</b>	-	63,3	164,2	28,2	162,5
<b>PEG6000/PVP 90/10</b>	144,0	62,4	149,5	19,9	139,8
<b>PEG6000/PVP 70/30</b>	165,1	62,4	126,0	24,1	123,5
<b>PEG6000/PVP 50/50</b>	161,7	60,9	71,4	27,9	67,6

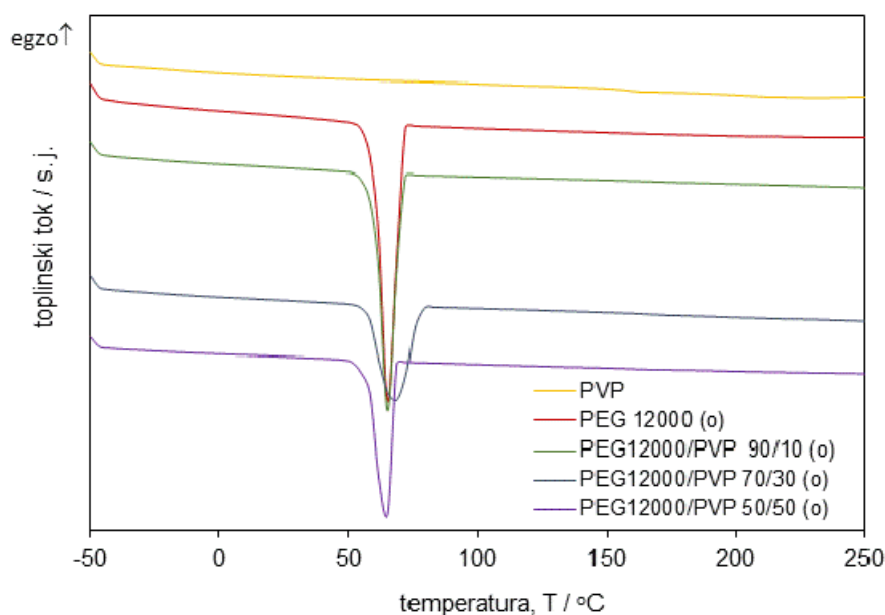
Staklište PEG6000/PVP mješavine dodatkom 10% PVP-a pomiče se prema nižoj temperaturi,  $T_g = 144,0\text{ }^\circ\text{C}$  što ukazuje na smanjenje fleksibilnosti makromolekula dok se dodatkom veće količine PVP-a, 30% pomiče prema višoj temperaturi,  $T_g = 165,0\text{ }^\circ\text{C}$  što ukazuje na povećanje fleksibilnosti makromolekula.

Temperatura taljenja,  $T_m$  se pomiče prema nešto nižoj temperaturi s porastom udjela PVP-a što ukazuje da nastaju manje uređene kristalne domene te da PVP ometa kristalizaciju.

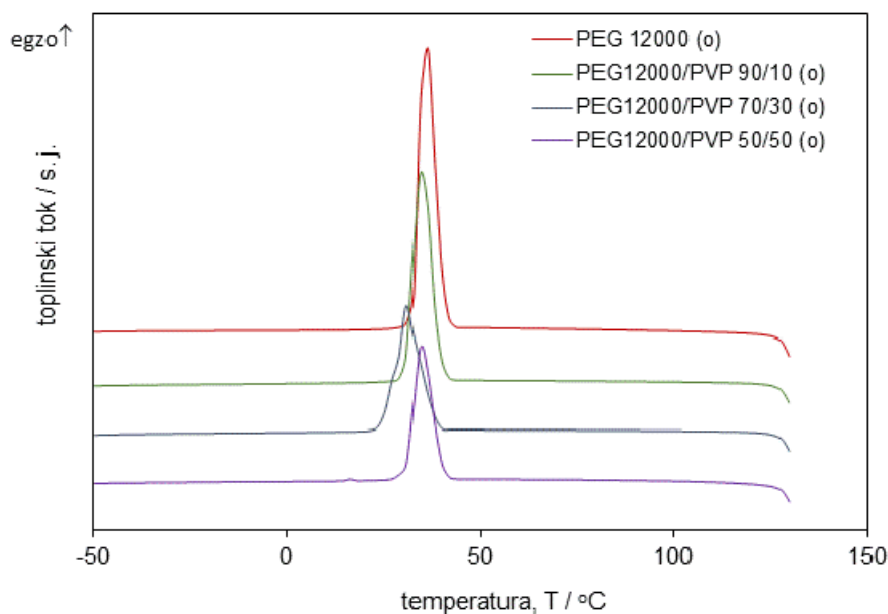
Entalpija taljenja PEG6000,  $\Delta H_m$  se smanjuje s porastom udjela PVP-a u skladu s udjelom pojedine komponente (kristalne i amorfne). Međutim, usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_m$  vidljivo je da je dodatkom 10% i 50% PVP-a,  $\Delta H_{m\ exp} < \Delta H_{m\ teor}$  dok je s udjelom 30 %,  $\Delta H_{m\ exp} > \Delta H_{m\ teor}$  što ukazuje da u tom području sastava PVP potiče kristalizaciju PEG6000. U ciklusu hlađenja vidljivo je da se temperatura kristalizacije,  $T_c$ , pomiče prema znatno nižoj temperaturi dodatkom 10% PVP-a dok je daljnjim porastom PVP-a temperatura kristalizacije slična ishodnom PEG6000, što ukazuje da manji udio PVP-a usporava kristalizaciju dok veći nema takav učinak. Entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$  se postupno smanjuje u skladu s udjelom pojedine komponente (kristalne i amorfne). Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_c$  vidljivo je da je dodatkom 10% PVP-a,  $\Delta H_{c\ exp} \approx \Delta H_{c\ teor}$  dok je s većim udjelom 30 i 50%,  $\Delta H_{c\ exp} < \Delta H_{c\ teor}$  što ukazuje da PVP ometa kristalizaciju PEG6000.

Iz rezultata je vidljivo da kod PEG 6000, srednje molekulske mase, PVP razrušava kristalnu strukturu ali ne u tolikoj mjeri kao kod PEG400, malih molekulskih masa. Očito da veličina makromolekule utječe na znatne interakcije na međupovršini PEG/PVP.

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PVP i PEG12000 i PEG12000/PVP mješavina prikazane su na slikama 28 i 29, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 7.



**Slika 28.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PVP i PEG12000 polimera i PEG12000/PVP mješavina pripravljenih u otopini



**Slika 29.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnog PEG12000 polimera i PEG12000/PVP mješavina pripremljenih u otopini

**Tablica 7.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 28 i 29) PEG12000 i PVP polimera i PEG1200/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	$\Delta H_m$ / J g <sup>-1</sup>	$T_c$ / °C	$\Delta H_c$ / J g <sup>-1</sup>
<b>PVP</b>	158,7	-	-	-	-
<b>PEG12000</b>	-	65,2	172,5	35,4	173,9
<b>PEG12000/PVP 90/10</b>	166,6	65,2	139,8	35,1	139,7
<b>PEG12000/PVP 70/30</b>	173,9	68,9	106,5	30,6	105,4
<b>PEG12000/PVP 50/50</b>	159,4	63,8	91,1	35,0	86,7

Staklište PEG12000/PVP mješavine se dodatkom 10% i 30% PVP-a pomiče prema višoj temperaturi,  $T_g = 166,6$  °C (90/10) odnosno  $T_g = 173,9$  °C (70/30) što ukazuje na smanjenje fleksibilnosti makromolekula dok dodatkom veće količine PVP-a, 50% ima vrijednost jednaku ishodnom PVP-u. Rezultat ukazuje na znatne interakcije na međupovršini PEG12000/PVP.

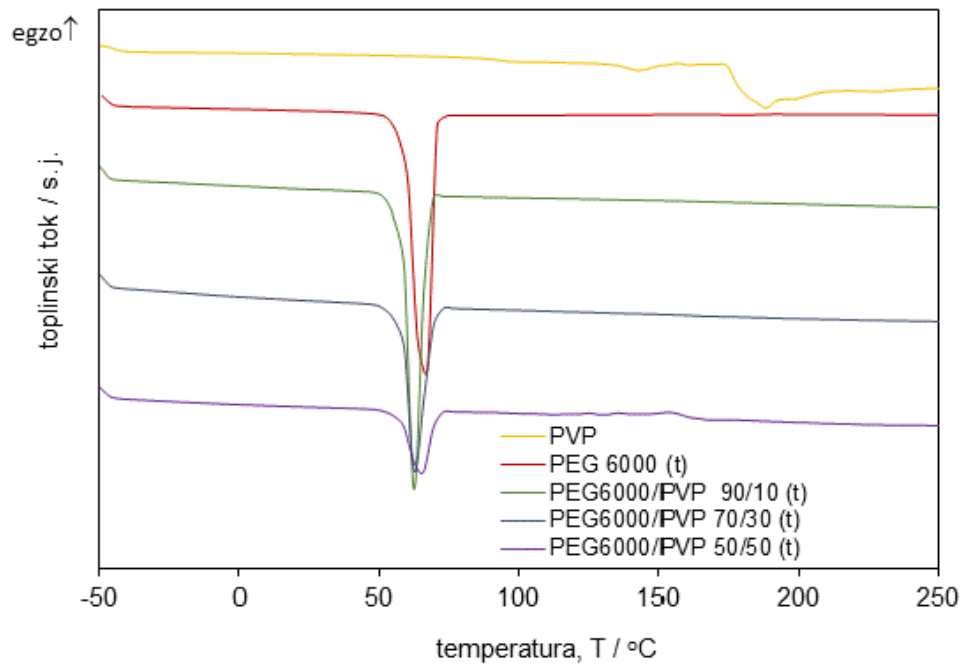
Temperatura taljenja,  $T_m$  ne mijenja se znatno s porastom udjela PVP-a izuzev pomaka prema višoj temperaturi dodatkom 30% PVP-a što ukazuje da kod te mješavine nastaju uređenije kristalne domene.

Entalpija taljenja PEG12000,  $\Delta H_m$  smanjuje se s porastom udjela PVP-a. Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_m$  vidljivo je da je pri manjim udjelima, 10 i 30%,  $\Delta H_{m \text{ exp}} < \Delta H_{m \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP ometa kristalizaciju. Dodatkom 50% PVP-a,  $\Delta H_{m \text{ exp}} \geq \Delta H_{m \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP potiče kristalizaciju PEG12000.

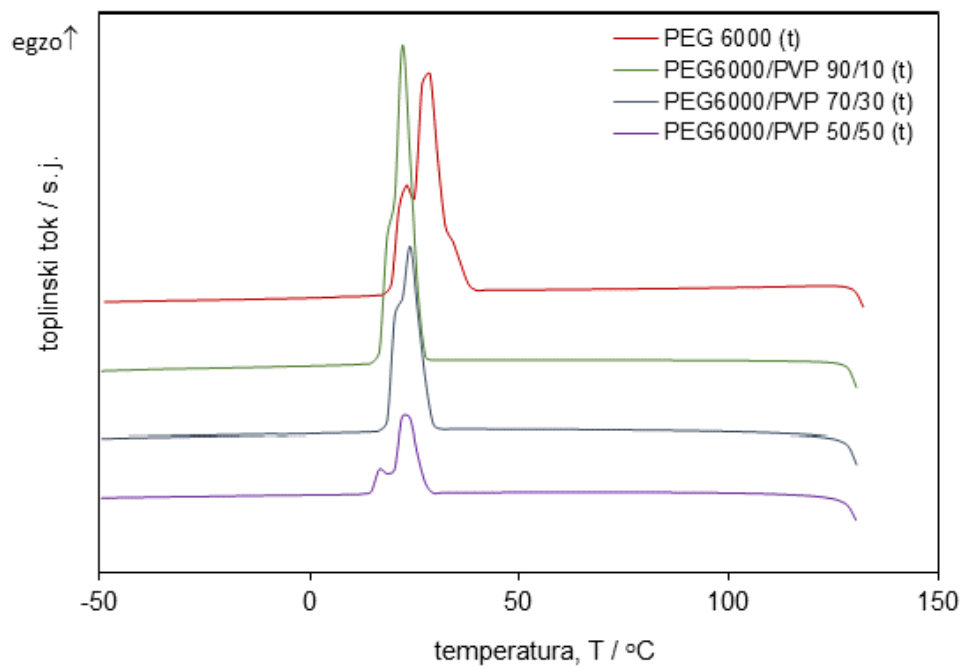
U ciklusu hlađenja vidljivo je da se temperatura kristalizacije,  $T_c$ , ne mijenja znatno s porastom količine PVP-a. Nešto niža  $T_c$  dobivena je za mješavinu s 30% PVP-a. Entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$  se postupno smanjuje ali je u skladu s udjelom semikristalnog polimera PEG-a i amornog PVP-a. Naime, usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_c$  vidljivo je da je pri manjim udjelima, 10 i 30%,  $\Delta H_{c \text{ exp}} < \Delta H_{c \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP otežava kristalizaciju. Dodatkom 50% PVP-a,  $\Delta H_{c \text{ exp}} \approx \Delta H_{c \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP ne utječe na kristalizaciju PEG12000.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak amorfne komponente PVP-a ima različiti utjecaj na strukturu pojedinog semikristalnog PEG-a koji ovisi o molekularnoj masi pojedinog PEG-a. Kod PEG400 male molekularne mase PVP značajnije ometa kristalizaciju što u konačnici rezultira amorfnom strukturom mješavine s 50/50. Kod PEG6000, srednje molekularne mase dodatak PVP-a također ometa i usporava kristalizaciju dok je taj utjecaj najmanje izražen kod PEG12000 velike molekularne mase.

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PVP i PEG6000 i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u talini prikazane su na slikama 30 i 31, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 8.



**Slika 30.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripravljenih u talini



**Slika 31.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnih PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripravljenih u talini

**Tablica 8.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 30 i 31) PEG6000 i PVP polimera i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u talini

Mješavina	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
<b>PVP</b>	166,9	-	-	-	-
<b>PEG6000</b>	-	65,7	165,1	27,7	160,9
<b>PEG6000/PVP 90/10</b>	161,0	62,7	148,8	22,6	140,8
<b>PEG6000/PVP 70/30</b>	163,9	63,6	103,5	23,7	98,7
<b>PEG6000/PVP 50/50</b>	161,4	64,8	45,4	23,1	43,5

Staklište,  $T_g$  PEG6000/PVP (t) mješavine s porastom udjela PVP-a pomiče se prema nižoj temperaturi što ukazuje na smanjenje fleksibilnosti makromolekula.

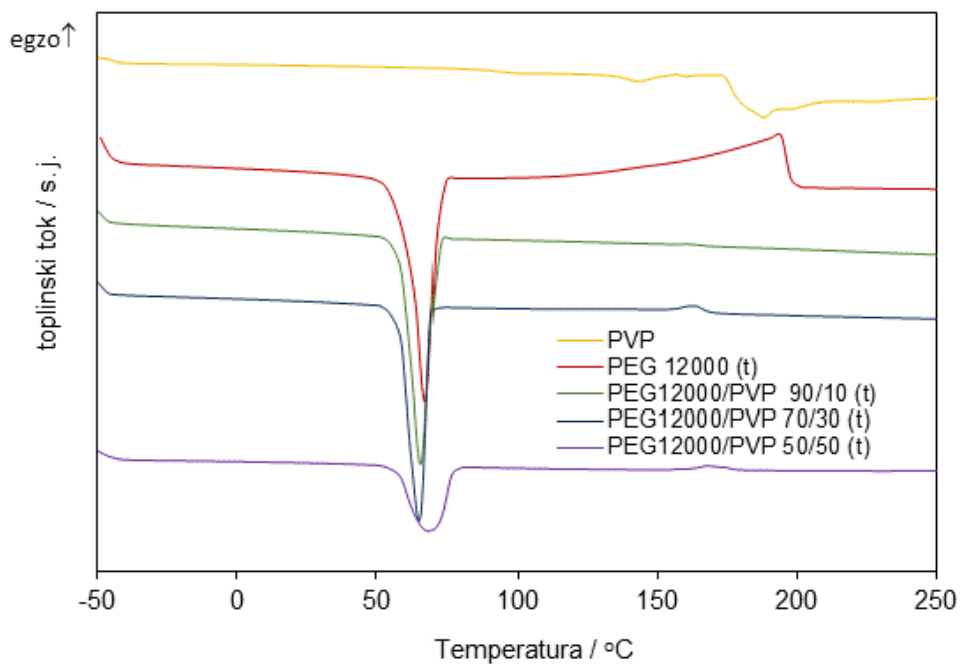
Temperatura taljenja,  $T_m$  se pomiče prema nešto nižoj temperaturi s porastom udjela PVP-a što ukazuje da nastaju manje uređene kristalne domene te da PVP ometa kristalizaciju. Kod PEG6000/PVP (t) dobiven je nešto viša temperatura taljenja u odnosu na PEG6000/PVP (o).

Entalpija taljenja PEG6000,  $\Delta H_m$  se smanjuje s porastom udjela PVP-a u skladu s udjelom pojedine komponente (kristalne i amorfne). Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_m$  vidljivo je da je porastom udjela PVP-a,  $\Delta H_{m \text{ exp}} < \Delta H_{m \text{ teor}}$  ukazuje da PVP usporava kristalizaciju PEG6000.

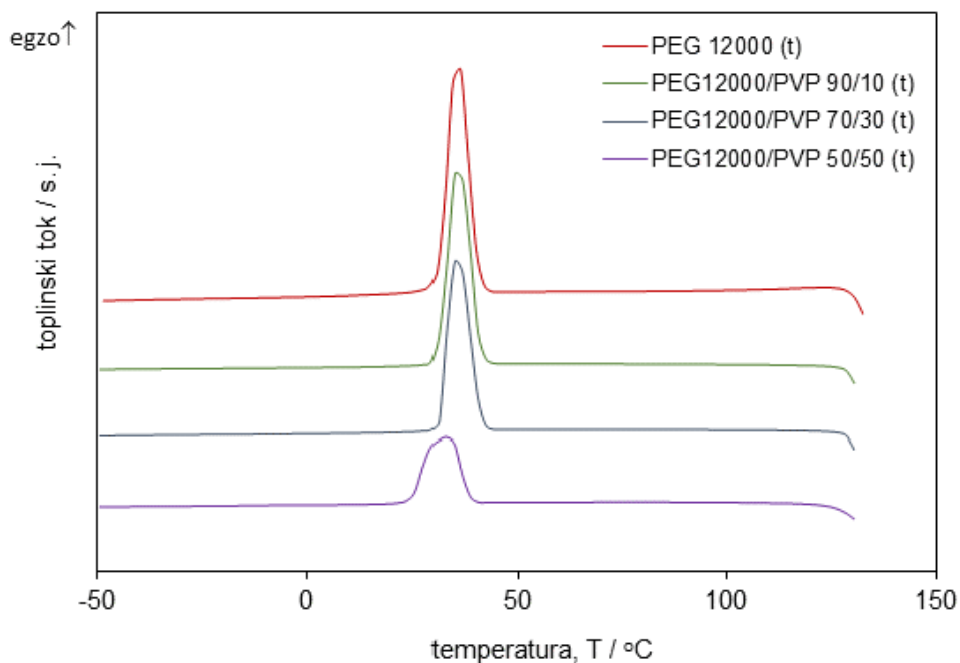
U ciklusu hlađenja temperatura kristalizacije,  $T_c$ , pomiče se prema nižoj temperaturi dodatkom PVP-a i sličnih je vrijednosti neovisno o udjelu PVP-a, što ukazuje da PVP usporava kristalizaciju. Entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$  se postupno smanjuje u skladu s udjelom pojedine komponente (kristalne i amorfne). Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_c$  vidljivo je da je  $\Delta H_{c \text{ exp}} < \Delta H_{c \text{ teor}}$  u čitavom području sastava što ukazuje da PVP ometa kristalizaciju PEG6000. Kod mješavina pripremljenih u talini nešto je jače izražen utjecaj PVP-a na kristalnu strukturu PEG6000 u odnosu na mješavine pripremljene u otopini.

Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja ishodnih polimera PVP i PEG12000 i PEG12000/PVP mješavina pripremljenih u talini prikazane su na slikama 32 i 33, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 9.





**Slika 32.** Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja ishodnih PVP i PEG12000 polimera i PEG12000/PVP mješavina pripravljenih u talini



**Slika 33.** Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja ishodnih PVP i PEG12000 polimera i PEG12000/PVP mješavina pripravljenih u talini

**Tablica 9.** Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja (slika 32 i 33) PEG12000 i PVP polimera i PEG1200/PVP mješavina pripremljenih u talini

Mješavina	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
<b>PVP</b>	166,9	-	-	-	-
<b>PEG12000</b>	-	67,8	163,6	35,5	162,5
<b>PEG12000/PVP 90/10</b>	163,8	64,9	145,9	35,8	146,8
<b>PEG12000/PVP 70/30</b>	165,3	64,3	126,9	35,6	125,0
<b>PEG12000/PVP 50/50</b>	159,5	69,1	72,7	33,1	71,8

Staklište PEG12000/PVP mješavine dodatkom PVP-a pomiče se prema nižoj temperaturi kao posljedica manje fleksibilnosti makromolekula što upućuje na znatne interakcije na međupovršini PEG12000/PVP.

Temperatura taljenja,  $T_m$  s 10 i 30% PVP-a pomiče se prema nešto nižoj temperaturi što upućuje da nastaju kristalne domene manje uređenosti dok se dodatkom 50% PVP-a pomiče prema višoj temperaturi što upućuje da nastaju uređenije kristalne domene s većim udjelom amorfne komponente.

Entalpija taljenja PEG12000,  $\Delta H_m$  smanjuje se s porastom udjela PVP-a. Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_m$  vidljivo je da je u čitavom području sastava,  $\Delta H_{m \text{ exp}} < \Delta H_{m \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP ometa kristalizaciju. Količina

U ciklusu hlađenja vidljivo je da se temperatura kristalizacije,  $T_c$ , ne mijenja s porastom količine PVP-a ali je nešto niža  $T_c$  za mješavinu s 50% PVP-a što ukazuje na nešto sporiju kristalizaciju s većim udjelom PVP-a. Entalpija kristalizacije,  $\Delta H_c$  se postupno smanjuje ali je u skladu s udjelom semikristalnog polimera PEG-a i amornog PVP-a. Usporedbom eksperimentalnih i teorijskih vrijednosti,  $\Delta H_c$  vidljivo je da je pri manjem udjelu PVP-a, 10 %,  $\Delta H_{c \text{ exp}} \approx \Delta H_{c \text{ teor}}$  dok je s 30%  $\Delta H_{c \text{ exp}} > \Delta H_{c \text{ teor}}$ , što ukazuje da PVP u mješavini 70/30 potiče kristalizaciju PEG12000. Dodatkom 50% PVP-a,  $\Delta H_{c \text{ exp}} < \Delta H_{c \text{ teor}}$  što ukazuje da PVP u mješavini 50/50 ometa kristalizaciju PEG12000 pripremljenog u talini.

Nisu utvrđene znatne razlike između DSC rezultata dobivenih za mješavine pripravljene u otopini u odnosu na mješavine pripravljene u talini.

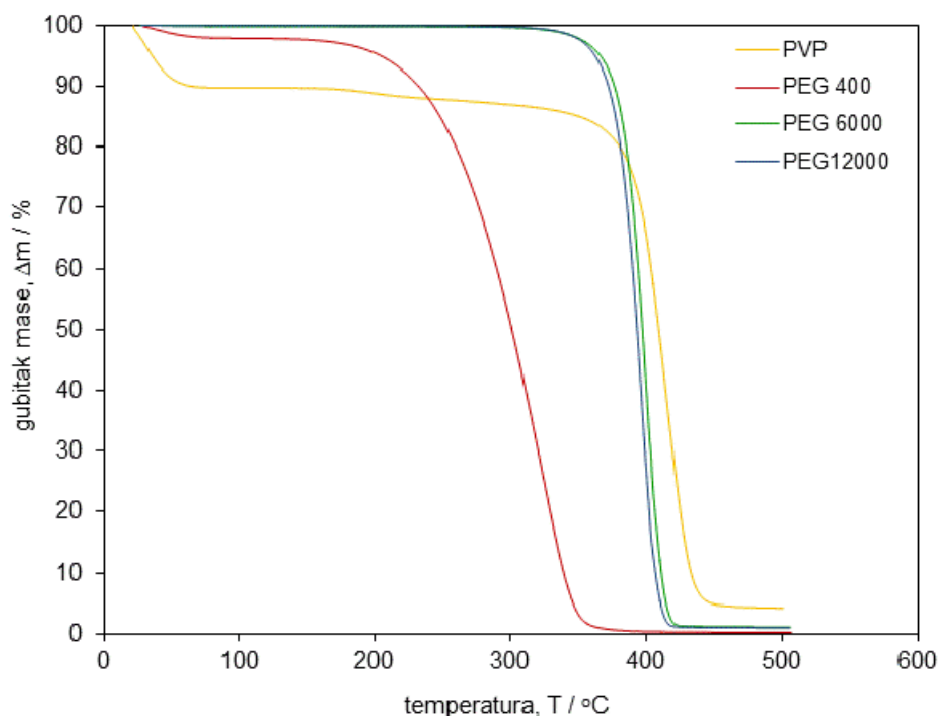
## 4.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

### 4.2.1. TGA analiza ishodnih polimera

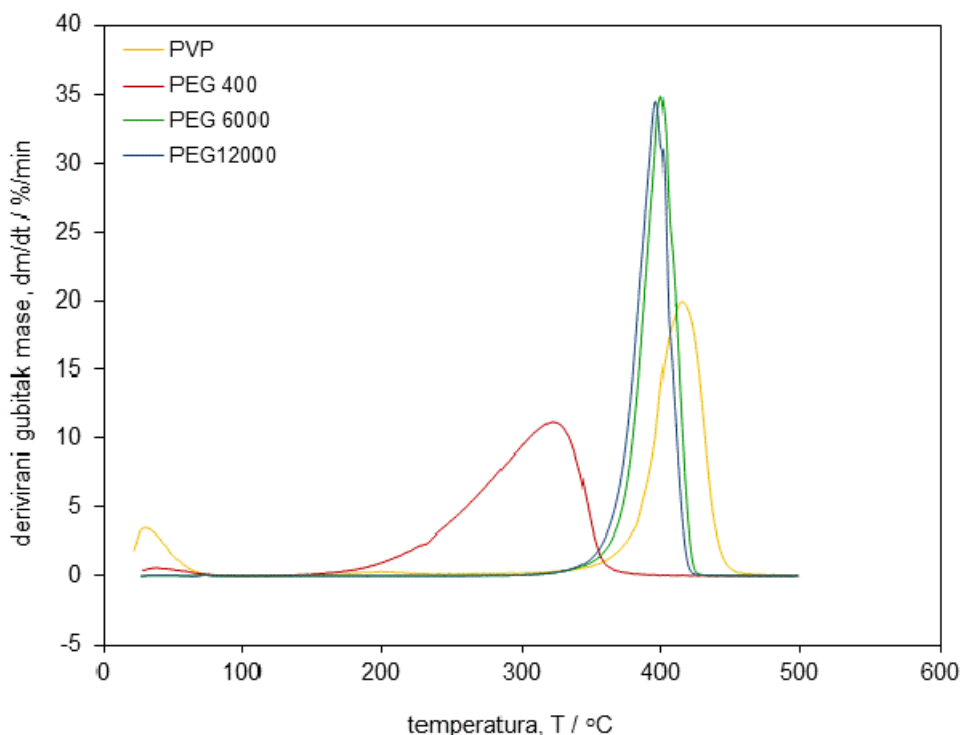
Toplinska stabilnost ishodnih PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera i PEG/PVP mješavina istražena je termogravimetrijskom analizom (TGA). U nastavku su dani rezultati za mješavine pripravljene u otopini. TGA mjerenje PEG400/PVP 50/50 mješavine, zbog kvara analizatora nije provedeno.

Vrijednosti značajki očitane iz TGA i DTG krivulja: početna i konačna temperatura razgradnje ( $T_{poč}$  i  $T_{kraj}$ ), temperature razgradnje kod kojeg uzorak gubi 5 % ( $T_5$ ), 50 % ( $T_{50}$ ) i 95% ( $T_{95}$ ) mase, postotak preostale mase uzorka (R) te temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{1max}$  i  $T_{2max}$ ) dane su u tablicama 10 – 13.

Usporedne TG i DTG krivulje ishodnih PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera pripremljenih u otopini prikazane su na slikama 34 i 35.



**Slika 34.** Usporedne TG krivulje ishodnih PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera pripremljenih u otopini



**Slika 35.** Usporedne DTG krivulje ishodnih PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera pripremljenih u otopini

**Tablica 10.** Rezultati TGA analize PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000 polimera i pripremljenih u otopini

Mješavina	TG						DTG	
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ /%	$T_{1max}$ /°C	$T_{2max}$ /°C
<b>PVP</b>	376,7	439,2	35,7	409,4	448,0	0	198,1	414,9
<b>PEG400</b>	212,8	348,6	204,1	301,2	346,3	0	322,7	-
<b>PEG6000</b>	365,8	415,5	366,1	397,4	415,0	1,095	399,9	-
<b>PEG12000</b>	346,2	411,9	362,5	393,4	410,8	0,977	396,2	-

Vidljivo je da se PVP polimer razgrađuje u dva stupnja u širem području temperatura. Prvi stupanj odvija se u području temperatura od 25 – 200°C odgovara gubitku slobodne i vezane vode i lako hlapljivih tvari. Glavni stupanj razgradnje odvija se u uskom području temperatura od 376,7 – 439,2 °C ( $\Delta T = 62,5^\circ\text{C}$ ) odgovara cijepanju osnovnog lanca PVP-a [34]. Kod temperature od 600°C PVP se potpuno

razgradi, ostatak je 0. Temperatura maksimalne brzine razgradnje PVP-a određena iz maksimuma DTG krivulje iznosi 414,9 °C

PEG400 se razgrađuje u dva stupnja, slika 34. Prvi stupanj, pri nižim temperaturama do 200°C odgovara gubitku slobodne i vezane vode i lako hlapljivih tvari. Glavni stupanj razgradnje odvija se u širokom području temperatura,  $\Delta T = 135,8^\circ\text{C}$  a nakon razgradnje nema ostatka. Temperatura maksimalne brzine razgradnje PEG400 polimera je  $T_{max} = 322,7^\circ\text{C}$ .

PEG6000 se razgrađuje u jednom stupnju, slika 34, tablica 10. Glavni stupanj razgradnje odvija se u uskom području temperatura,  $\Delta T = 49,7^\circ\text{C}$  a nakon razgradnje preostaje oko 1% nerazgrađenog. Temperatura maksimalne brzine razgradnje PEG6000  $T_{max} = 399,9^\circ\text{C}$ .

PEG12000 se razgrađuje u jednom stupnju. Glavni stupanj razgradnje odvija se u uskom području temperatura,  $\Delta T = 65,7^\circ\text{C}$  a nakon razgradnje preostaje oko 1% nerazgrađenog. Temperatura maksimalne brzine razgradnje PEG12000  $T_{max} = 396,2^\circ\text{C}$ .

Prema literaturi, toplinska razgradnja PEG-a odvija na -C-O- i -C-C vezama glavnog lanca. S obzirom da je PEG jednostavne strukture, linearnih lanaca, koji se sastoje od 66 % -C-O- i 33 % -C-C- veza u glavnom lancu, sličnih energija veze od 82 - 83 kcal/mol, toplinska razgradnja se odvija u uskom području temperatura pri čemu nastaju CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O [35].

Iz rezultata TGA analize ishodnih polimera vidljivo je da najmanju toplinsku stabilnost ima PEG400, male molekulske mase dok su znatno stabilniji PEG6000 i PEG12000, srednje i visoke molekulske mase te PVP polimer.

Razmatranjem temperatura  $T_5$ ,  $T_{50}$  i  $T_{95}$  koje se odnose na početak razgradnje, gubitak 50% i na gubitak mase na kraju razgradnje, 95 % daje bolji uvid u toplinsku razgradnju ispitivanih polimera.

5% mase, kod najniže temperature,  $T_5$  gubi PVP  $T_5$  (PVP) = 35,7 °C, zatim slijedi PEG400 kod 301,2 °C pa PEG12000 kod 362,5°C te PEG6000 kod 366,1 °C.

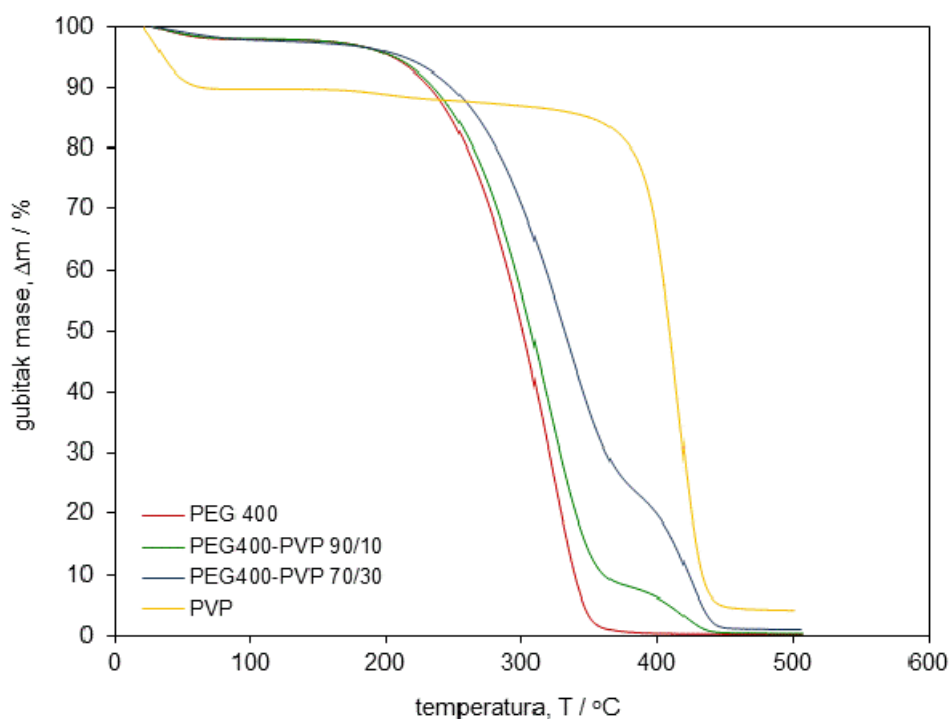
50% mase,  $T_{50}$ , kod najniže temperature gubi PEG400  $T_{50}$  (PEG400) = 301,2 °C, zatim slijedi PEG12000 kod 362,54 °C te PEG6000 kod 366,1°C dok je  $T_{50}$  (PVP) = 409,4 °C.

Temperatura kraja razgradnje očitana kao vrijednost  $T_{65}$  najviša je za PVP (448,0°C) zatim slijede PEG6000 (415,0 °C) i PEG12000 (410,8 °C) a najniža temperatura razgradnje utvrđena je kod PEG400 (346,3 °C).

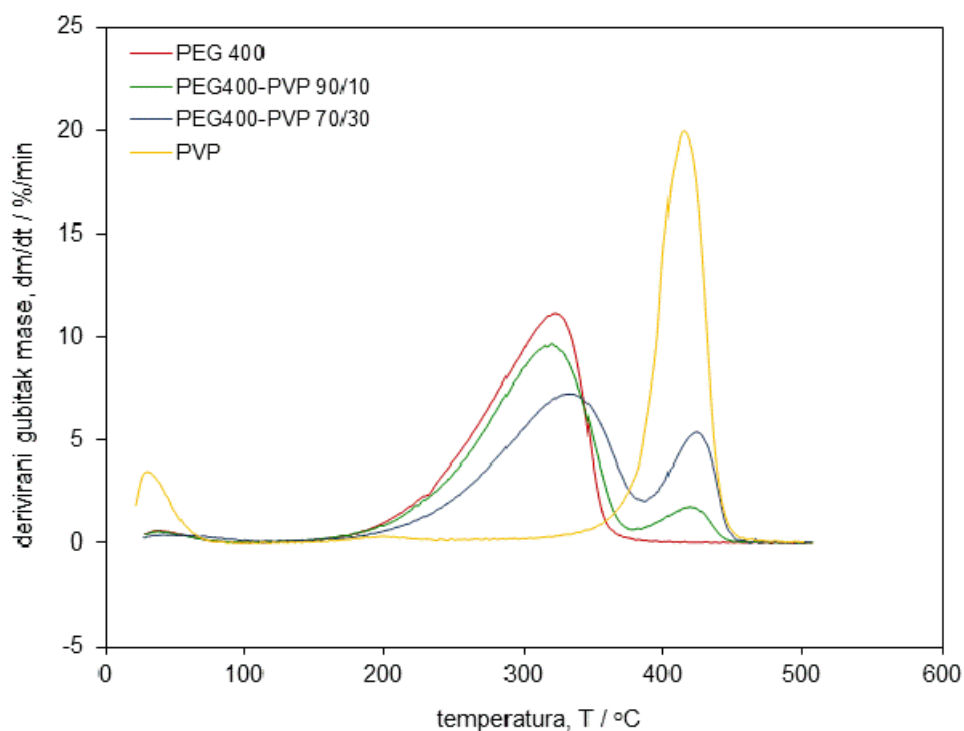
Najmanja toplinska stabilnost i najveća brzina razgradnje  $T_{max}$  (PEG400) = 322,7 °C utvrđena je za PEG400 polimer. PEG400 ima najmanju molekulsku masu što je i razlog njegove manje toplinske stabilnosti.

#### 4.2.2. TGA analiza PEG/PVP mješavina

Usporedne TG i DTG krivulje ishodnih polimera PVP i PEG400 i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u talini prikazane su na slikama 36 i 37, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 11.



**Slika 36.** Usporedne TG krivulje ishodnih PEG400 i PVP polimera i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u otopini



**Slika 37.** Usporedne DTG krivulje ishodnih PEG400 i PVP polimera i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u otopini

**Tablica 11.** Rezultati TGA analize PVP i PEG400 polimera i PEG400/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	TG						DTG	
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ /%	$T_{1max}$ /°C	$T_{2max}$ /°C
<b>PVP</b>	376,7	439,2	35,7	409,4	448,0	0	198,1	414,9
<b>PEG400</b>	212,8	348,6	204,1	301,2	346,3	0	322,7	-
<b>PEG400/PVP 90/10</b>	219,5 360,9	360,9 435,5	205,3	307,3	409,6	0,118	320,5	419,1
<b>PEG400/PVP 70/30</b>	229,4 365,4	365,4 439,6	212,1	331,7	432,8	0,825	333,7	424,0
<b>PEG400/PVP 50/50</b>	/	/	/	/	/	/	/	/

Mješavine PEG400/PVP razgrađuju se u dva stupnja. Kod mješavine s manjim udjelom PVP-a, prvi stupanj razgradnje u području temperatura od 219,5 – 360,9 °C

odgovara razgradnji PEG-a dok drugi stupanj u području temperatura od 360,9 – 435,5 °C odgovara razgradnji PVP-a.

Vrijednost temperature početka razgradnje,  $T_5$ , ne mijenja se znatno kod mješavine 90/10 u odnosu na ishodni PEG400, dok se kod 70/30 mješavine pomiče na višu temperaturu ( $T_5 = 212,1^\circ\text{C}$ ).

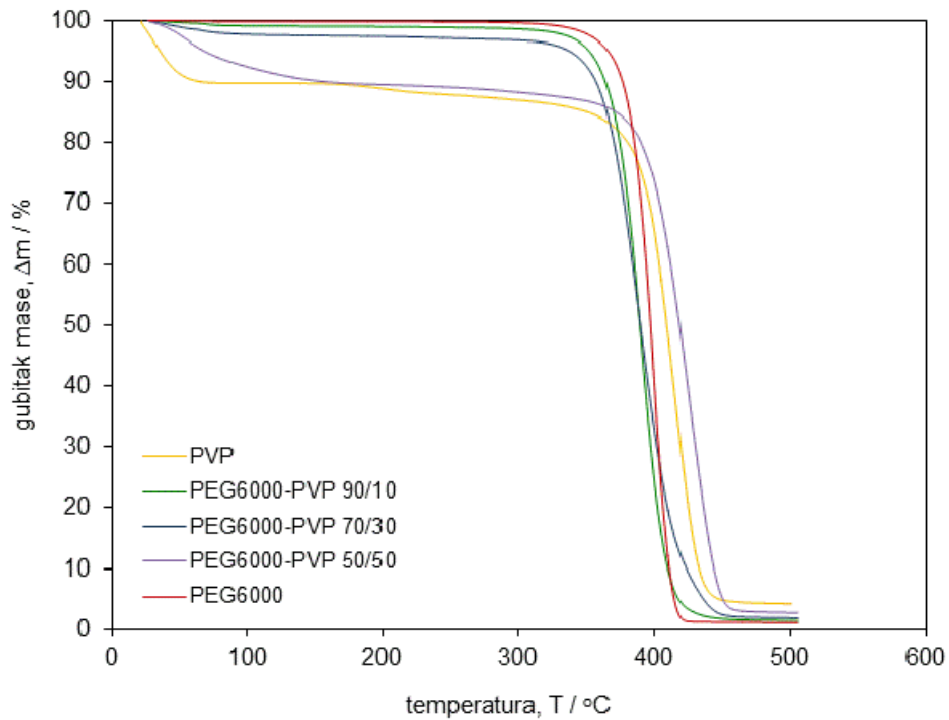
Za PVP polimer temperatura kraja razgradnje očitana kao  $T_{95}$  temperatura pomiče se prema nižoj temperaturi. Temperatura kraja razgradnje,  $T_{95}$ , pomiče se za  $63^\circ\text{C}$  dodatkom 10% odnosno za  $86,5^\circ\text{C}$  s 30% PVP-a prema višoj temperaturi u odnosu na ishodni PEG. Rezultat ukazuje na porast toplinske stabilnosti PEG400 dodatkom PVP polimera.

Na DTG krivuljama su vidljiva dva maksimuma temperatura maksimalne brzine razgradnje, prvi koji odgovara razgradnji PEG-a  $T_{1max}$  (PEG400) i drugi koji odgovara razgradnji PVP-a  $T_{2max}$  (PEG400).

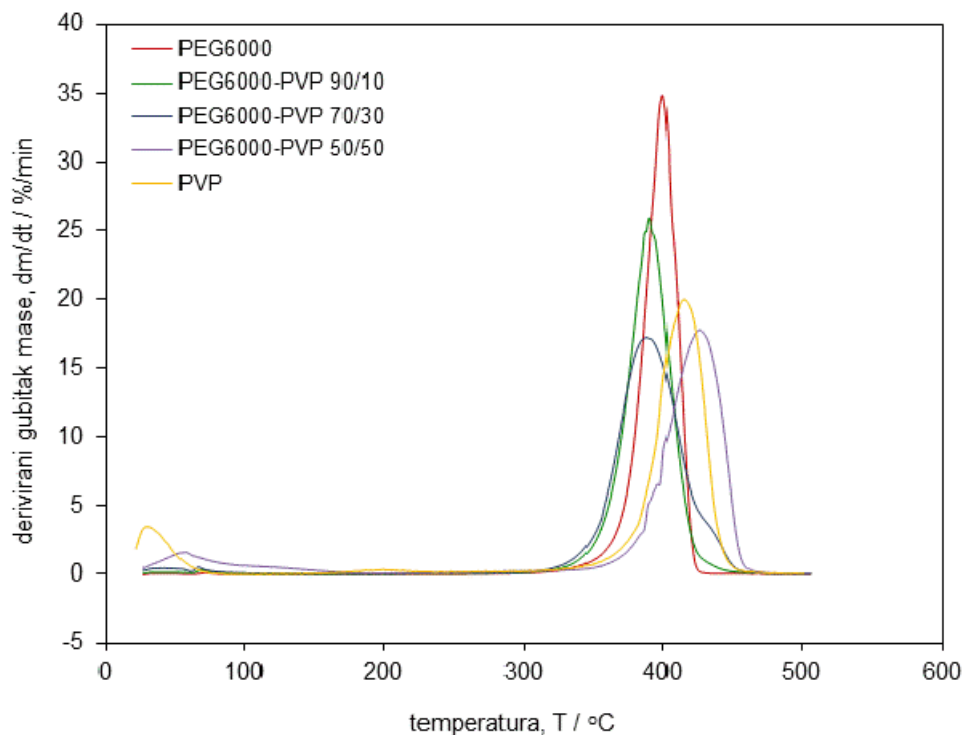
U odnosu a ishodni PEG400,  $T_{1max}$  (PEG400) se pomiče prema nižoj temperaturi dodatkom 10% PVP-a (90/10) dok se dodatkom 30% PVP-a (70/30) pomiče prema višoj temperaturi. U odnosu a ishodni PVP,  $T_{2max}$  (PVP) se pomiče prema višoj temperaturi dodatkom 10 i 30% PVP-a, što ukazuje na porast toplinske stabilnosti mješavina s PEG400. Nakon razgradnje preostaje 0,1% (90/10) odnosno 0,8% nerazgradivog.

Usporedne TG i DTG krivulje ishodnih polimera PVP i PEG6000 i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u talini prikazane su na slikama 38 i 39, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 12.





**Slika 38.** Usporedne TG krivulje ishodnih PEG6000 i PVP polimera i PEG6000/PVP mješavina pripravljenih u otopini



**Slika 39.** Usporedne DTG krivulje ishodnih PEG6000 i PVP polimera i PEG6000/PVP mješavina pripravljenih u otopini

**Tablica 12.** Rezultati TGA analize PVP i PEG6000 polimera i PEG6000/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	TG						DTG	
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ /%	$T_{1max}$ /°C	$T_{2max}$ /°C
<b>PVP</b>	376,7	439,2	35,7	409,4	448,0	0	198,1	414,9
<b>PEG6000</b>	365,8	415,5	366,1	397,4	415,0	1,095	399,9	-
<b>PEG6000/PVP 90/10</b>	352,4	411,4	352,5	389,4	418,1	1,192	390,5	-
<b>PEG6000/PVP 70/30</b>	349,1	438,8	338,0	389,9	436,2	1,100	388,3	-
<b>PEG6000/PVP 50/50</b>	380,4	446,7	69,0	418,8	450,5	2,027	426,1	-

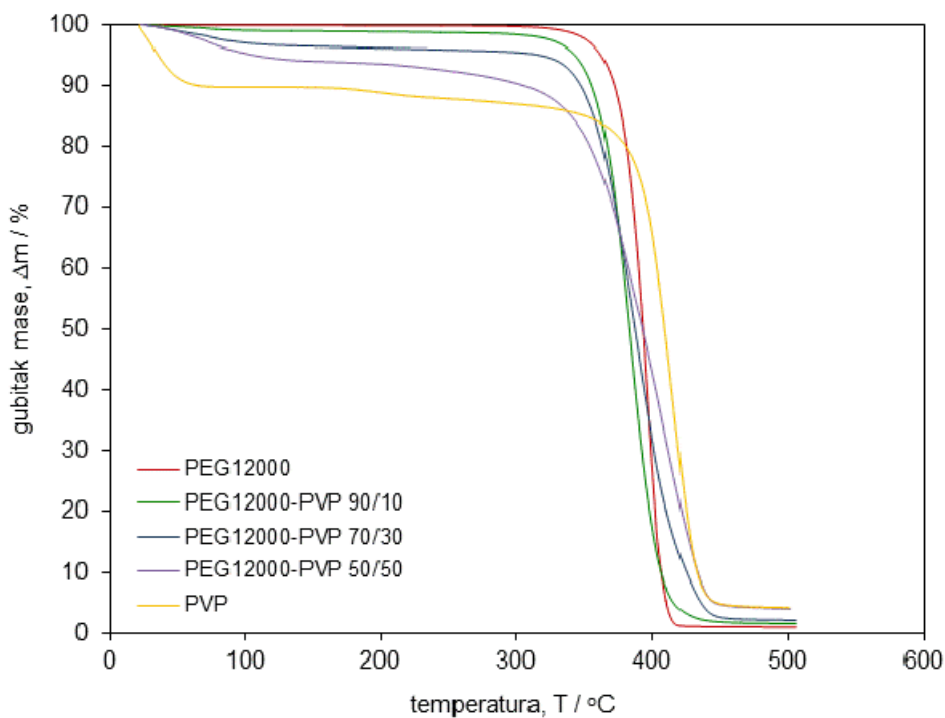
Mješavine PEG6000/PVP razgrađuju se u jednom stupnju. Kod mješavina s porastom količine PVP-a, početak razgradnje,  $T_5$  se pomiče prema nižoj temperaturi dok se kraj razgradnje iskazan kao  $T_{95}$ , pomiče prema višim temperaturama u odnosu na ishodni PEG6000.

Na DTG krivuljama je vidljiv jedan maksimum temperature maksimalne brzine razgradnje, koji se dodatkom 10 i 30% PVP-a pomiče na nešto nižu temperaturu (~ 10°C) dok se s 50% pomiče na višu temperaturu za ~ 30°C u odnosu na ishodni PEG6000.

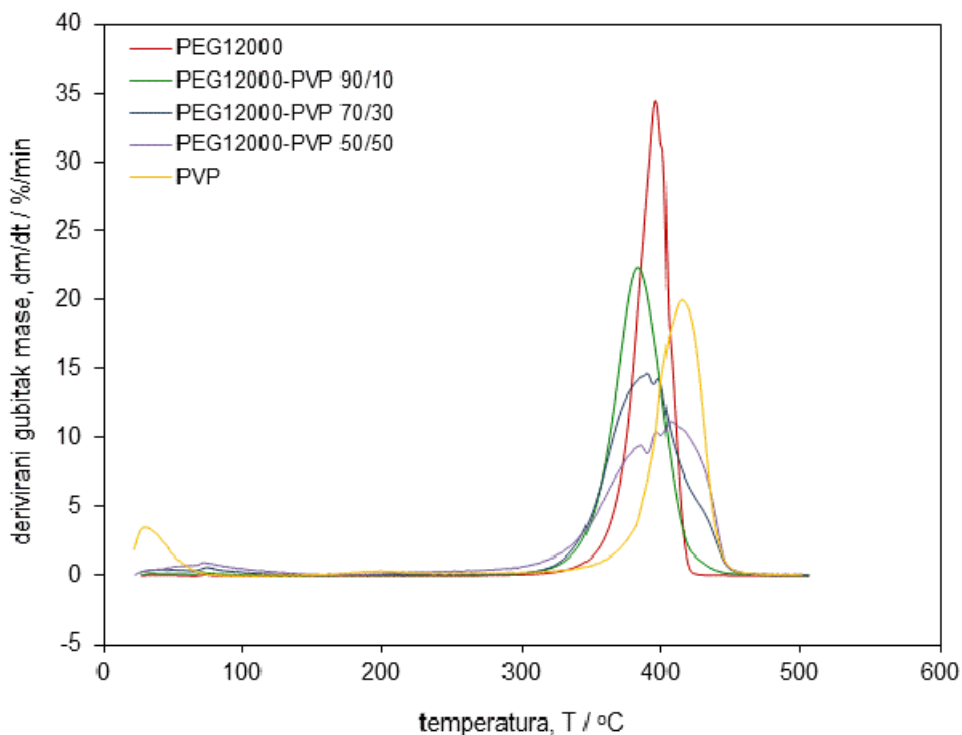
Nakon razgradnje preostaje oko 1% nerazgradivog kod mješavina 90/10 i 70/30 odnosno oko 2% za mješavinu 50/50.

Rezultat ukazuje na porast toplinske stabilnosti PEG6000 dodatkom PVP polimera i značajnije interakcije između PEG-a većih molekularnih masa s PVP polimerom..

Usporedne TG i DTG krivulje ishodnih polimera PVP i PEG12000 i PEG12000/PVP mješavina pripremljenih u talini prikazane su na slikama 40 i 41, a značajke očitane iz krivulja dane su u tablici 13.



**Slika 40.** Usporedne TG krivulje ishodnih PEG12000 i PVP polimera i PEG1200/PVP mješavina pripravljenih u otopini



**Slika 41.** Usporedne DTG krivulje ishodnih PEG12000 i PVP polimera i PEG12000/PVP mješavina pripravljenih u otopini

**Tablica 13.** Rezultati TGA analize PVP i PEG12000 polimera i PEG12000/PVP mješavina pripremljenih u otopini

Mješavina	TG						DTG	
	$T_{poč}$ /°C	$T_{kraj}$ /°C	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	$R$ /%	$T_{1max}$ /°C	$T_{2max}$ /°C
<b>PVP</b>	376,7	439,2	35,7	409,4	448,0	0	198,1	414,9
<b>PEG12000</b>	346,2	411,9	362,5	393,4	410,8	0,977	396,2	-
<b>PEG12000/PVP 90/10</b>	345,3	410,2	343,2	383,04	416,1	0	383,6	-
<b>PEG12000/PVP 70/30</b>	344,8 359,4	359,4 436,3	317,3	387,3	436,0	0	384,4	399,9
<b>PEG12000/PVP 50/50</b>	96,2 347,5	347,5 439,6	106,8	393,1	446,4	2,777	382,8 395,0	406,5

Mješavine PEG12000/PVP razgrađuju se u jednom stupnju s manjim udjelom PVP-a (90/10) dok se kod mješavina 70/30 razgrađuje u dva stupnja a kod mješavina 50/50 u tri stupnja razgradnje koji se „preklapaju“.

Kod mješavina se porastom količine PVP-a, početak razgradnje,  $T_5$  pomiče prema nižoj temperaturi dok se kraj razgradnje iskazan kao  $T_{95}$ , pomiče prema višim temperaturama u odnosu na ishodni PEG12000.

Na DTG krivuljama za mješavinu 90/10 vidljiv je jedan maksimum temperature maksimalne brzine razgradnje, dok su kod mješavina 70/30 vidljiva dva maksimuma te kod mješavina 50/50 tri maksimuma. U odnosu na ishodni PEG12000 kod 70/30 mješavine  $T_{1max}$  pomiče se prema nižoj temperaturi  $T_{1max} = 384,4^{\circ}\text{C}$  u odnosu na PEG12000 dok se  $T_{2max}$  mješavine javlja na nižoj temperaturi,  $T_{2max} = 399,9^{\circ}\text{C}$  od ishodnog PVP-a.

Kod mješavine 50/50  $T_{1max}$  i  $T_{2max}$  se pomiču na nižu temperaturu,  $T_{1max} = 384,4^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{2max} = 395,0^{\circ}\text{C}$  u odnosu na PEG što ukazuje na bržu razgradnju i manju toplinsku stabilnost u odnosu na PEG12. Treći maksimum,  $T_{3max}$  se javlja na nižoj temperaturi  $T_{3max} = 406,5^{\circ}\text{C}$  u odnosu na ishodni PVP. DTG krivulja je znatno šira od ishodnog PEG-a što ukazuje na postojanje manje stabilnih struktura uvjetovanih međusobnim interakcijama velikih makromolekula PEG12 i PVP-a. Rezultati ukazuju na manju toplinsku stabilnost PEG/PVP mješavina s PEG12000.

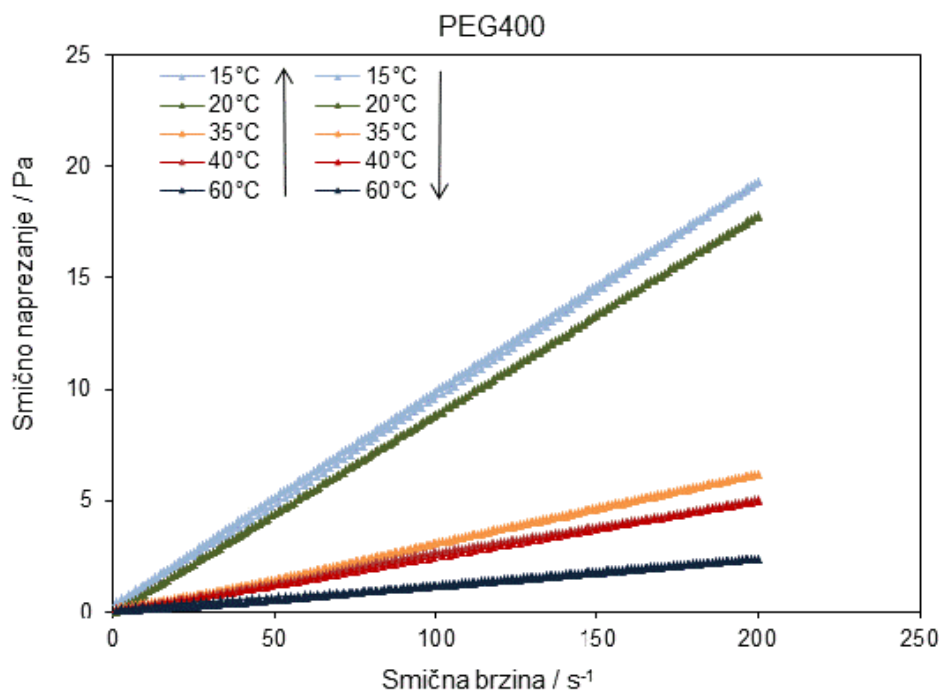
Nakon razgradnje % nerazgradivog kod mješavina 90/10 i 70/30 je 0% a kod mješavine 50/50 oko 3%.

### 4.3. REZULTATI REOLOŠKIH ISPITIVANJA

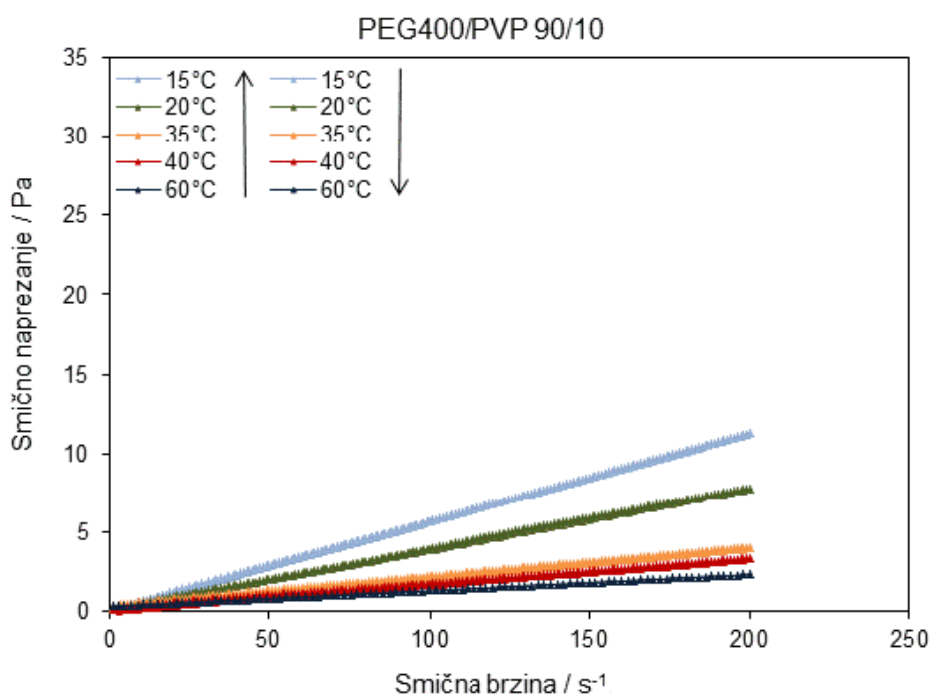
U nastavku su dani rezultati mjerenja reoloških svojstava na reometru ishodnih otopina polimera PEG400, PEG6000, PEG12000 i PVP te PEG/PVP mješavina različitog sastava. Krivulje ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini te ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini su izrađene pomoću softvera RheoCompass™. Reološka ispitivanja su provedena na različitim temperaturama (15, 20, 35, 40 i 60°C).

Zbog visoke viskoznosti otopina polimernih mješavina PEG6000/PVP i PEG12000/PVP pri temperaturi 15°C i 20°C, mjerenja nisu bila odgovarajuća s dostupnom aparaturom, stoga dobiveni rezultati nisu uzeti u razmatranje već su usporedbe različitih polimera i mješavina razmatrane kod 35, 40 i 60 °C.

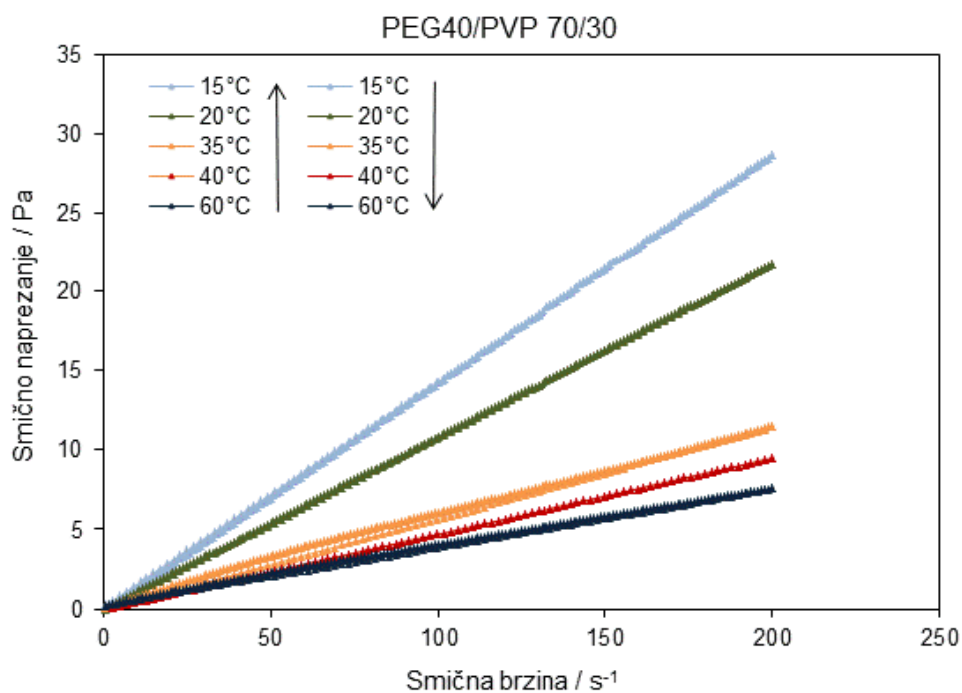
Usporedne krivulje smičnog naprezanja o smičnoj brzini pri različitim temperaturama otopina PEG400 i PEG400/PVP mješavina različitog sastava prikazane su na slikama 42 - 54.



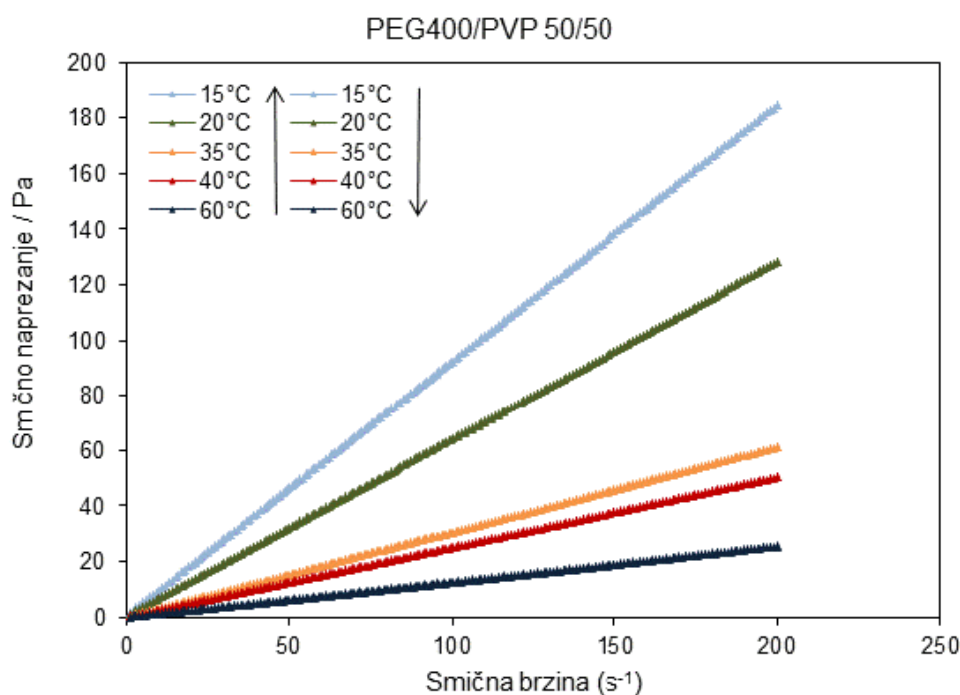
**Slika 42.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine ishodnog PEG400 polimera mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°C



**Slika 43.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG400/PVP 90/10 mješavine mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°C



**Slika 44.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG400/PVP 70/30 mješavine mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°C



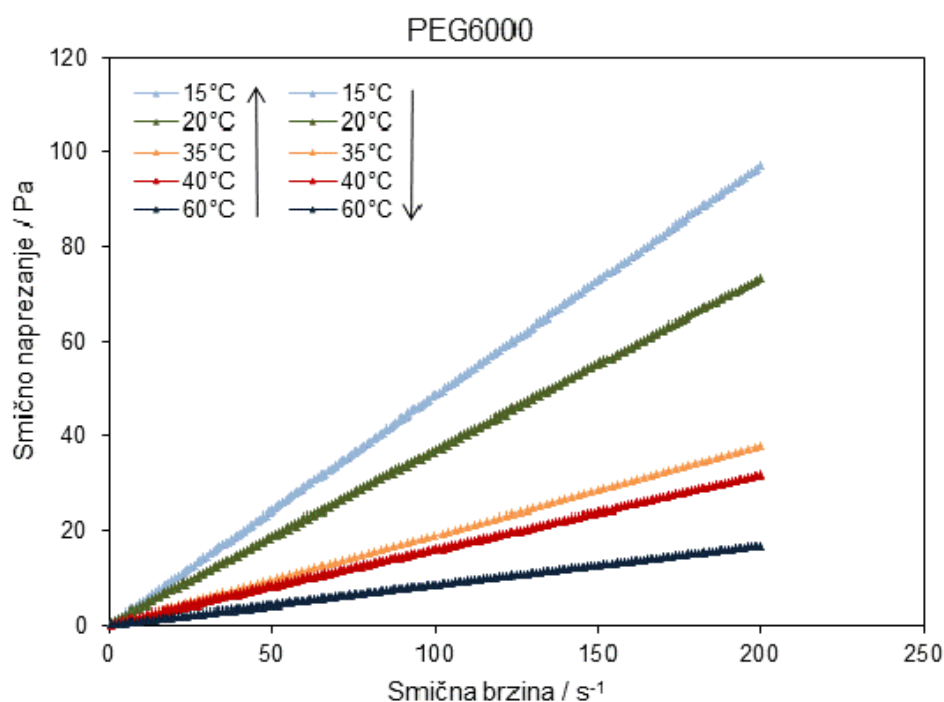
**Slika 45.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG400/PVP 50/50 mješavine mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°C

Za otopine ishodnog PEG400 i PEG400/PVP mješavina različitog sastava dobivena je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini odnosno pokazuju ponašanje Newtonovih fluida. Za Newtonove fluide karakteristična je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini što na grafičkom prikazu predstavlja pravac te konstantna vrijednost viskoznosti.

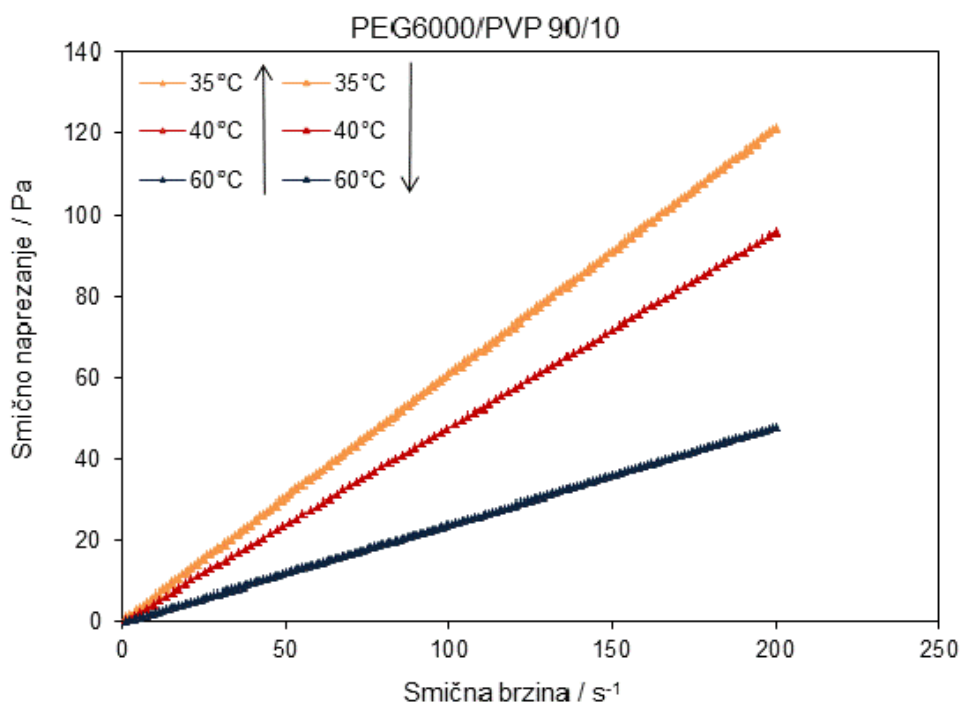
Vidljivo je da se dodatkom PVP polimera povećava nagib pravca odnosno da se vrijednost smičnog naprezanja povećava u odnosu na ishodni PEG400. Smično naprezanje otopina PEG400/PVP povećava se s porastom udjela PVP-a, te je povećanje nagiba pravca manje kod mješavina sastava 90/10 (niže smično naprezanje) a veće kod mješavina sastava 50/50 (veće smično naprezanje). Porastom temperature smanjuje se smično naprezanje što je posljedica slabijih interakcija.

Porastom temperature smanjuje se nagib pravca što znači da se smično naprezanje smanjuje što je posljedica slabijih interakcija između makromolekula u otopini.

Usporedne krivulje smičnog naprezanja o smičnoj brzini pri različitim temperaturama otopina PEG6000 i PEG6000/PVP mješavina različitog sastava prikazane su na slikama 26. - 29.

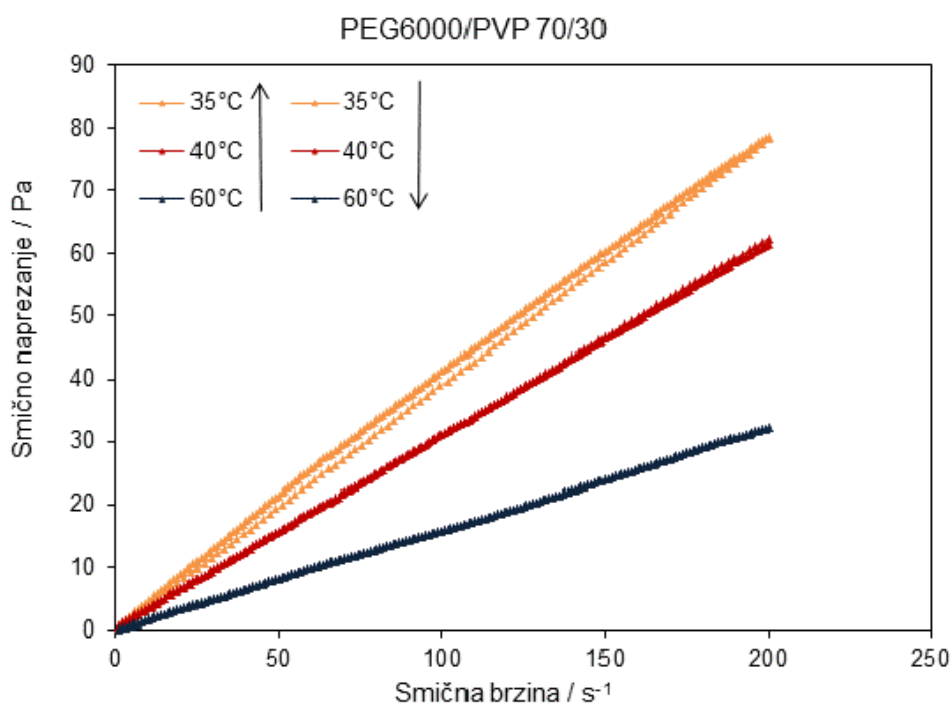


**Slika 46.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine ishodnog PEG6000 polimera mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°C

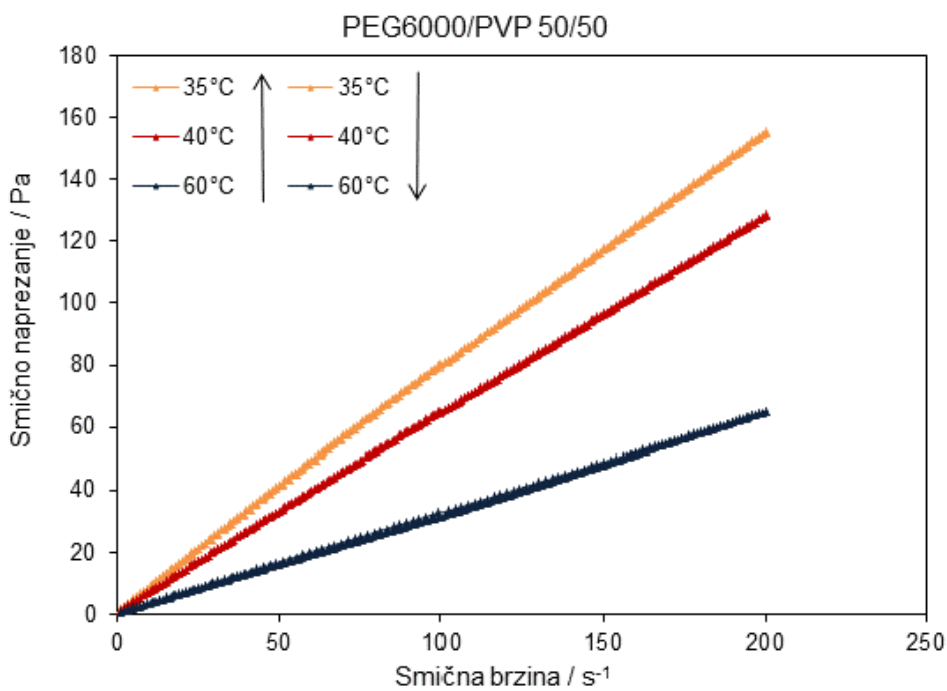


**Slika 47.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG6000/PVP 90/10 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C





**Slika 48.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG6000/PVP 70/30 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C

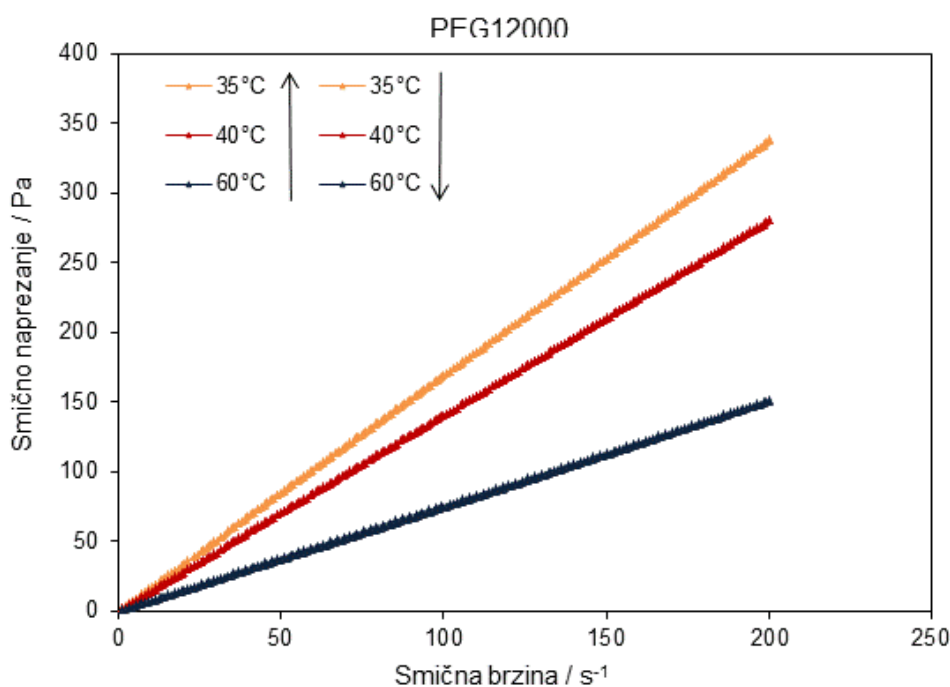


**Slika 49.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG6000/PVP 50/50 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C

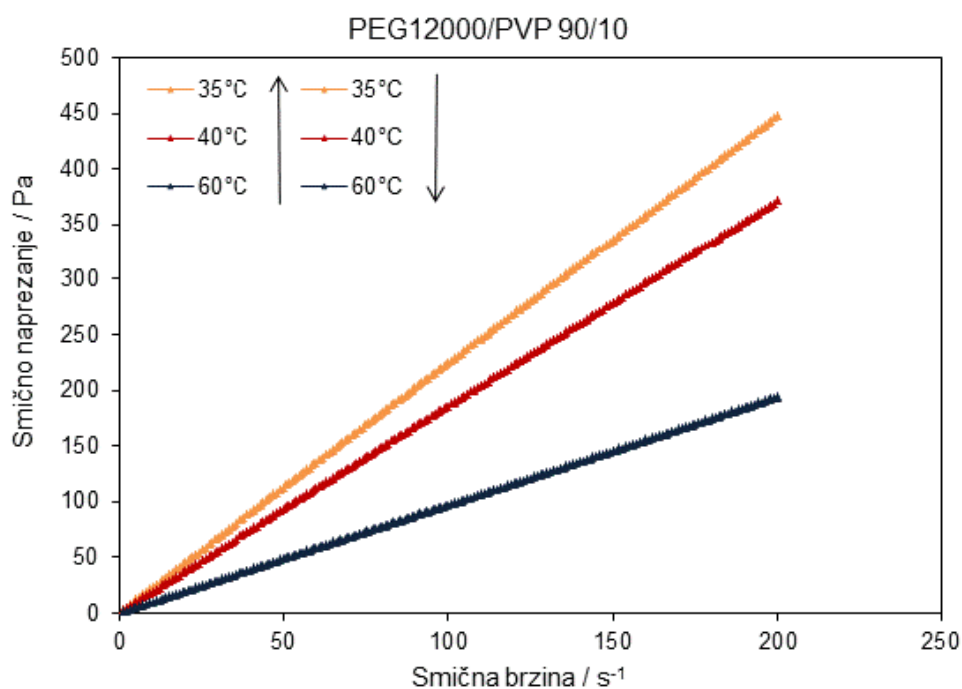
Za otopine ishodnog PEG6000 i PEG6000/PVP mješavina različitog sastava pri svim temperaturama dobivena je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te sve otopine pokazuju ponašanje Newtonovih fluida.

Nagib pravca povećava se dodatkom PVP polimera što je rezultat većih smičnih naprezanja kod mješavina u odnosu na ishodni PEG400. Smično naprezanje otopina PEG6000/PVP povećava se s porastom udjela PVP-a, nagib pravca je manji kod mješavina sastava 90/10 (niže smično naprezanje) dok je veći kod mješavina sastava 50/50 (veće smično naprezanje). Porastom temperature smanjuje se smično naprezanje što je posljedica slabijih interakcija između makromolekula u otopini.

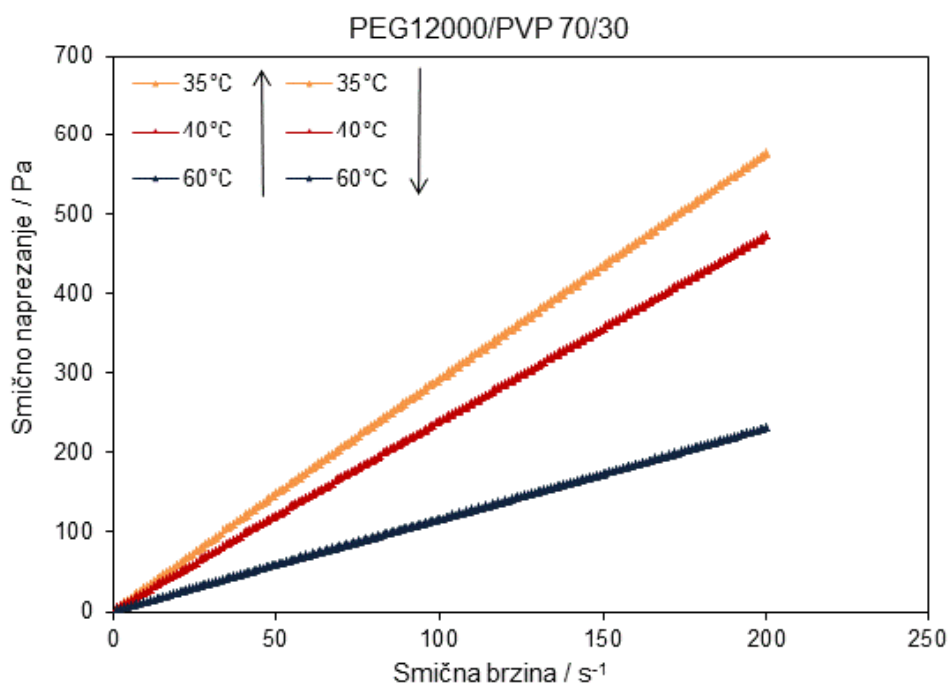
Usporedne krivulje smičnog naprezanja o smičnoj brzini pri različitim temperaturama otopina PEG12000, PEG12000/PVP mješavina različitog sastava prikazane su na slikama 50. - 53.



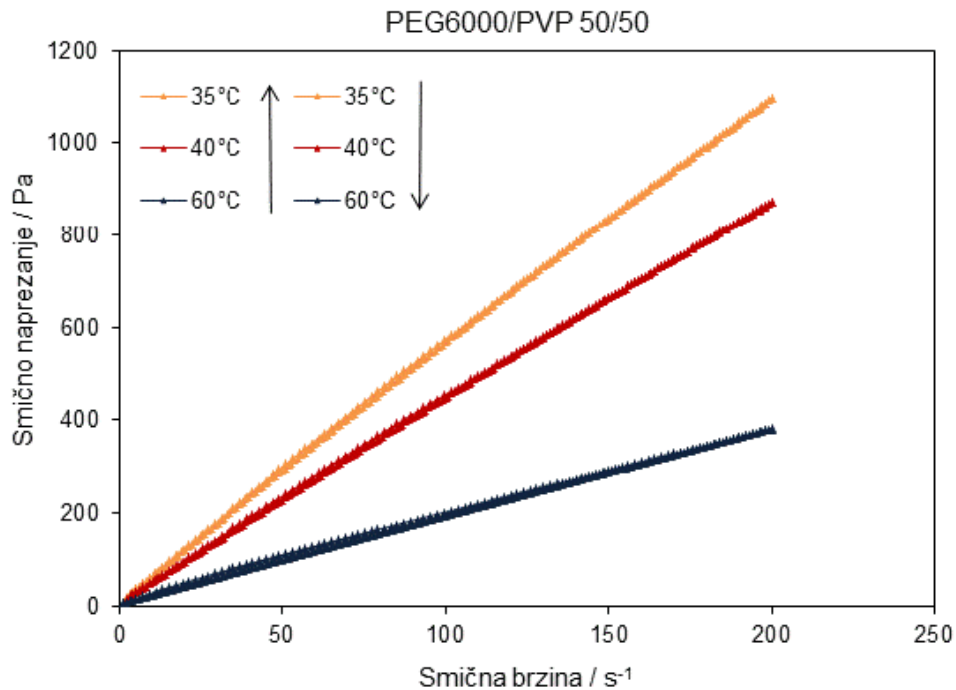
**Slika 50.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine ishodnog PEG12000 polimera mjerene pri 35, 40 i 60°C



**Slika 51.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG12000/PVP 90/10 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C



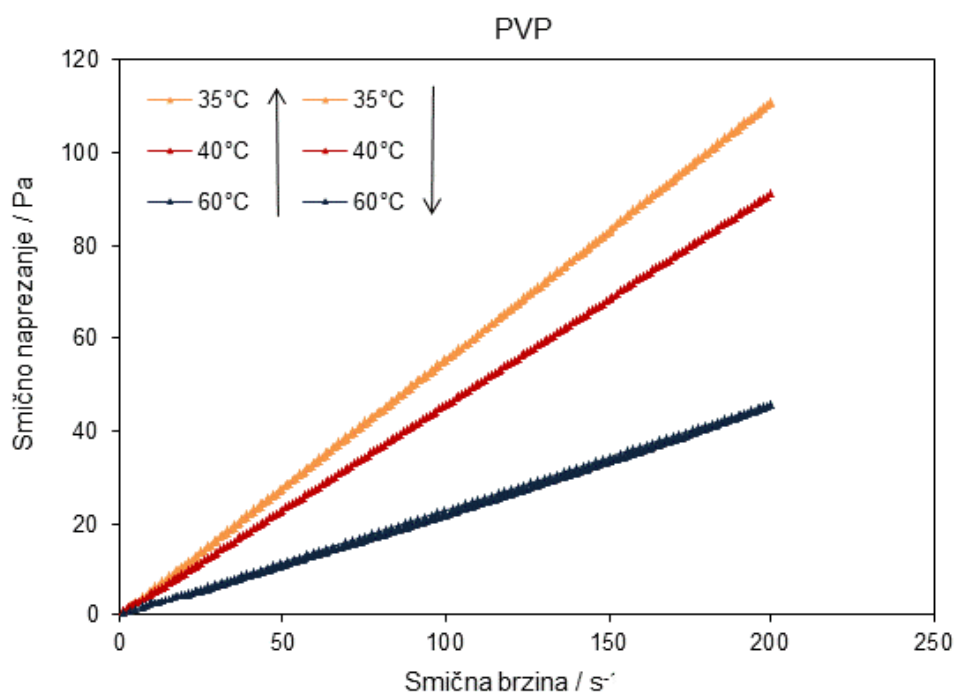
**Slika 52.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG12000/PVP 70/30 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C



**Slika 53.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine PEG12000/PVP 50/50 mješavine mjerene pri 35, 40 i 60°C

Za otopine ishodnog PEG12000 i PEG12000/PVP mješavina različitog sastava pri svim temperaturama dobivena je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te sve otopine pokazuju ponašanje Newtonovih fluida.

Nagib pravca povećava se dodatkom PVP polimera što je rezultat većih smičnih naprezanja kod mješavina u odnosu na ishodni PEG400. Smično naprezanje otopina PEG12000/PVP povećava se s porastom udjela PVP-a, nagib pravca je manji kod mješavina sastava 90/10 (niže smično naprezanje) dok je veći kod mješavina sastava 50/50 (veće smično naprezanje). Porastom temperature smanjuje se smično naprezanje što je posljedica slabijih interakcija između makromolekula u otopini.



**Slika 54.** Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini otopine ishodnog PVP polimera mjerene pri 35, 40 i 60°C

Za otopinu ishodnog PVP-a dobivena je linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini, što znači da se PVP reološki ponaša kao Newtonov fluid. S porastom temperature smanjuje se nagib pravca što je posljedica slabijih interakcija između makromolekula u otopini pri višoj temperaturi.

Vrijednosti viskoznosti ( $\dot{\gamma} = 102 \text{ s}^{-1}$ ) otopina ishodnih PVP, PEG400, PEG6000, PEG12000 polimera i PEG/PVP mješavina pri različitim temperaturama, tablica 12. Usporedni prikaz ovisnosti viskoznosti o sastavu i temperaturi mjerenja prikazani su grafički, na slikama 55. – 58.

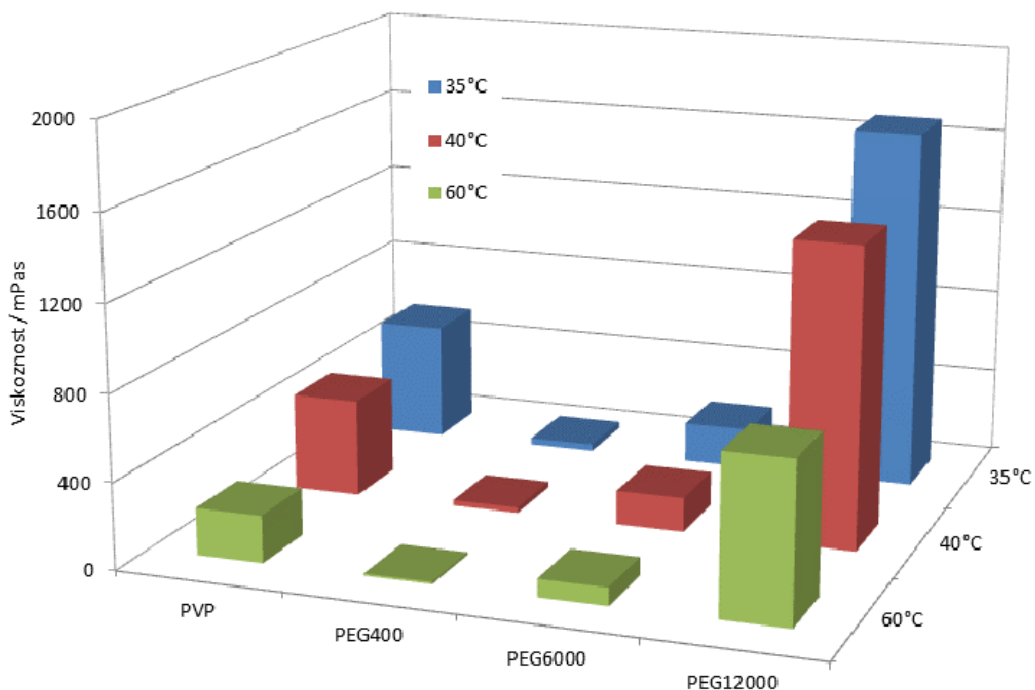
Iz rezultata, slika 55, tablica 14, vidljivo je da najmanju viskoznost ima PEG400 zatim slijedi PEG6000 te PVP a najviša vrijednost viskoznosti dobivena je za PEG12000, što ukazuje na najmanju sposobnost tečenja PEG polimera najveće molekulske mase. Dobivene razlike posljedica su razlika molekulskih masa PEG polimera i mehanizma vezivanja s PVP polimerom. Također je vidljivo da se viskoznost smanjuje s porastom temperature kod svih istraživanih polimera.

**Tablica 14.** Vrijednosti viskoznosti ( $\dot{\gamma} = 102 \text{ s}^{-1}$ ) ishodnih PVP, PEG400, PEG6000, PEG12000 polimera i PEG/PVP mješavina mjerene pri 15, 20, 35, 40 i 60°

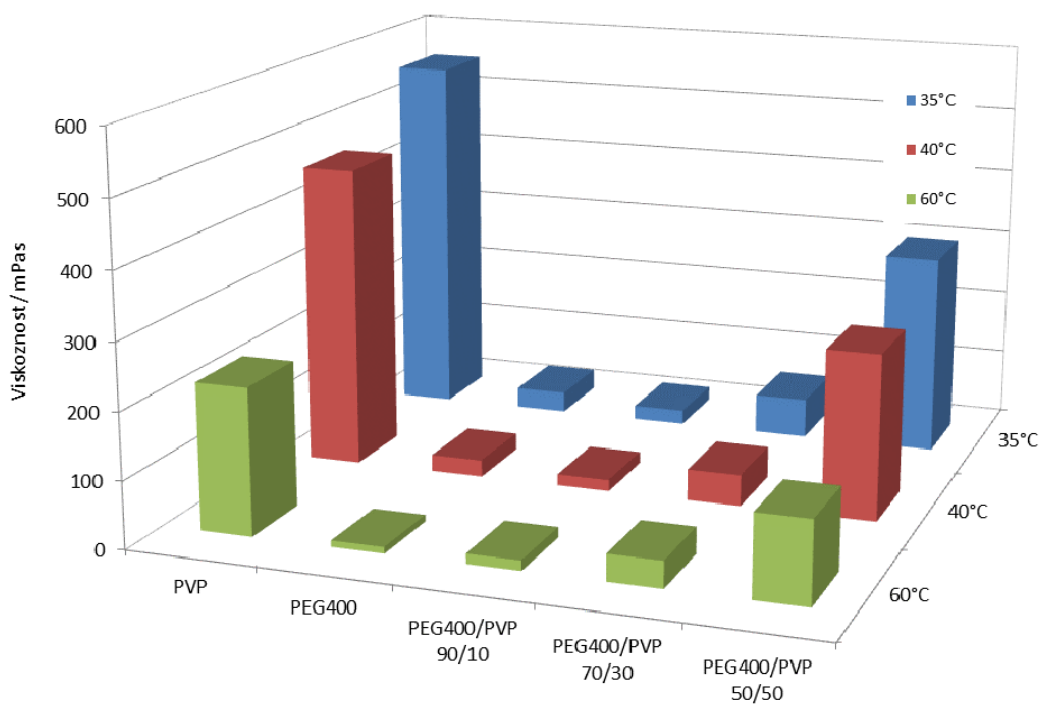
Mješavina	Viskoznost, $\eta / \text{mPas}$				
	15°C	20°C	35°C	40°C	60°C
PVP	-	-	552,58	456,33	219,31
PEG400	97,138	88,681	31,595	25,364	9,5294
PEG400/PVP 90/10	56,674	39,42	21,596	17,17	15,332
PEG400/PVP 70/30	142,31	108,56	59,94	47,346	40,174
PEG400/PVP 50/50	927,36	642,87	303,75	249,3	122,82
PEG6000	483,88	371,5	189	160,04	82,917
PEG6000/PVP 90/10	-	516,53	611,41	493,83	239,55
PEG6000/PVP 70/30	2133,6	797,07	408,83	306,41	157,3
PEG6000/PVP 50/50	-	1601	798,4	645,27	314,21
PEG12000	-	3319,1	1693,8	1398	736,05
PEG12000/PVP 90/10	-	4469,6	2244	1856	962,64
PEG12000/PVP 70/30	-	6098	2944,9	2408,1	1158,8
PEG12000/PVP 50/50	-	-	5660,2	4483,8	1941,8

Spektroskopska istraživanja su pokazala da PVP/PEG mješavina tvori složenu mrežu nepostojanih vodikovih veza između terminalnih PEG hidroksilnih skupina i karbonilnih skupina u PVP monomernih jedinica [36]. Budući da PEG lanci imaju dvije terminalne hidroksilne skupine, i stvaraju vodikove veze, djeluju kao labilna i nepostojana umreživala između duljih PVP makromolekula. U literaturi navode da je moguće formiranje dva tipa mreža. Prvi tip mreže koji nastaje fizikalnim preplitanjem PVP lanaca uglavnom doprinosi ponašanju materijala pri malim deformacijama dok drugi tip mreže nastaje povezivanjem kraćih i fleksibilnih lanaca PEG-a vodikovom vezom. Iako svaka monomerna jedinica u makromolekuli PVP-a sadrži jednu reaktivnu karbonilnu skupinu, od kojih se samo 20% može umrežiti kraćim lancima PEG-400 u mrežu kompleksa vezanih vodikovom vezom u širokom području sastava PVP-PEG. Ovo ponašanje karakterizira kompleks PVP-PEG vezan vodikovom

vezom koji pokazuje neekvimolarnu stehiometriju i nastajanje supramolekulske strukture mreže [37].

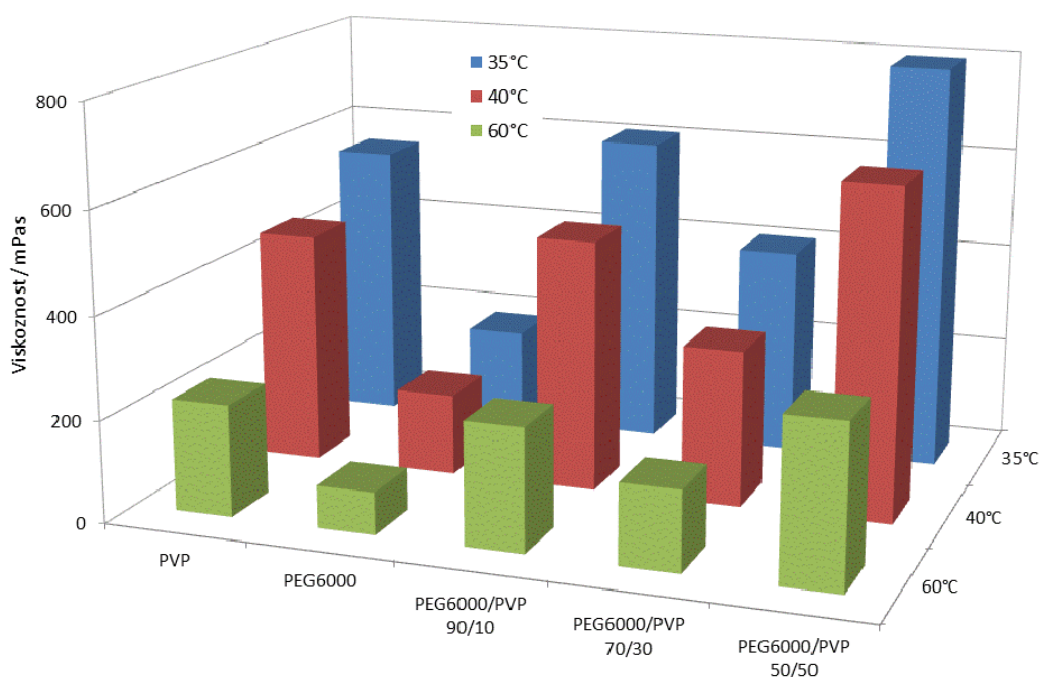


**Slika 55.** Ovisnost viskoznosti o temperaturi otopina ishodnih polimera PVP, PEG400, PEG6000 i PEG12000



**Slika 56.** Ovisnost viskoznosti o temperaturi otopina ishodnih PVP i PEG400 polimera te PEG400/PVP mješavina različitog sastava

Iz rezultata, slika 56, tablica 14 je vidljivo da najmanju viskoznost ima ishodni PEG400 te da se porastom količine PVP polimera viskoznost postupno povećava te je najviša kod PEG400/PVP mješavine sastava 50/50 što ukazuje na najmanju sposobnost tečenja ove mješavine što je posljedica interakcija i nastajanja kompleksne mreže između PEG i PVP lanaca. Viskoznost se smanjuje s porastom temperature kod svih istraživanih polimera.



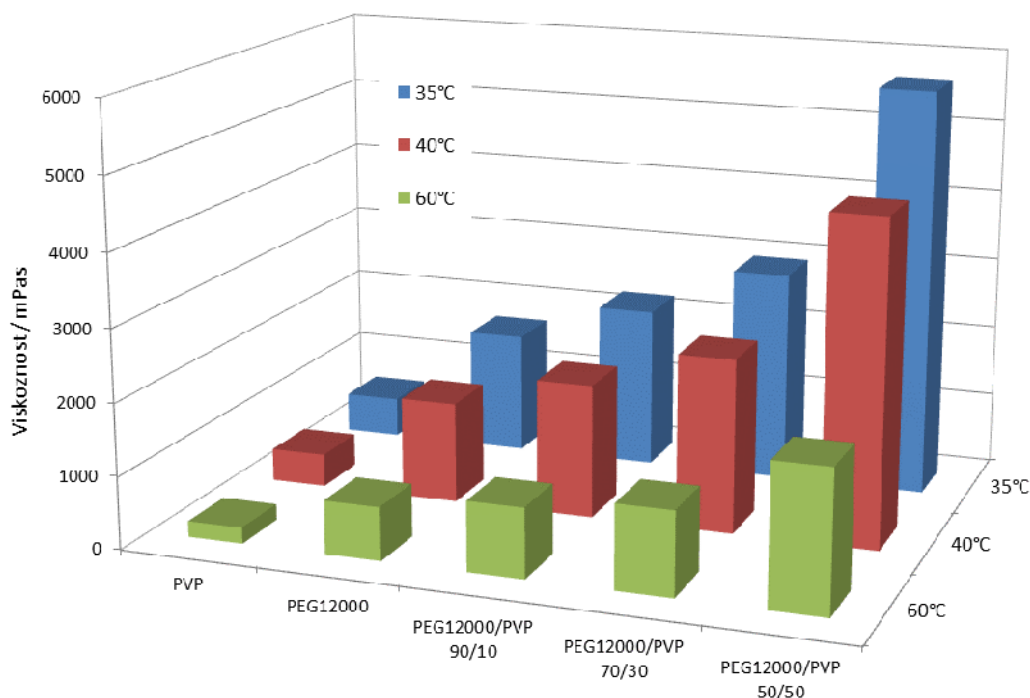
**Slika 57.** Ovisnost viskoznosti o temperaturi otopina ishodnih PVP i PEG6000 polimera te PEG6000/PVP mješavina različitog sastava

Iz ovisnosti viskoznosti o temperaturi PEG6000/PVP mješavina slika 57 vidljivo je da mješavina s dodatkom 10% PVP-a ima veću viskoznost od mješavine sastava 70/30 a najvišu viskoznost ima mješavine sastava 50/50.

Kako je ranije navedeno u mješavinama PEG i PVP formiraju se kompleksne mreže koje nastaju fizikalnim preplitanjem i formiranjem vodikovih veza. Optimalne količine PEG i PVP mogu rezultirati jačim interakcijama te se veća viskoznost mješavine sastava 90/10 može pripisati jačim međumolekulskim interakcijama, koje su uzrokovane povoljnim omjerom PEG6000 i PVP-a. Nadalje, vidljivo je da mješavine 50/50 imaju veću viskoznost u odnosu na mješavinu 70/30, što je posljedica



povećanja udjela PVP polimera, te značajnijim interakcijama uvjetovanim fizikalnim preplitanjem PEG6000 i PVP lanaca.



**Slika 58.** Ovisnost viskoznosti o temperaturi otopina ishodnih PVP i PEG12000 polimera te PEG12000/PVP mješavina različitog sastava

Iz ovisnosti viskoznosti o temperaturi PEG12000/PVP mješavina slika 58 vidljivo je da s porastom količine PVP-a viskoznost kontinuirano raste u čitavom području sastava PEG12000/PVP mješavina. Viskoznost se smanjuje s porastom temperature što je posljedica su slabijih interakcija te veće pokretljivosti molekula pri višim temperaturama.

Ako razmotrimo ishodne polimere PEG12000 i PVP, pri svim navedenim temperaturama vrijednost viskoznosti PVP-a je manja u odnosu na PEG12000. Zanimljiva je činjenica kako PEG12000 ima višu viskoznost u odnosu na PVP pri svim mjerenim temperaturama, obzirom da je molekulska masa PEG-a ( $M_w=12.000$ ) manja od molekulske mase PVP-a ( $M_w=40.000$ ). To se može objasniti jačim međumolekulskim privlačnim silama (kohezijskim) između molekula PEG12000 u odnosu na privlačene sile (adhezijske) na međupovršini PEG12000 i PVP-a.

## 5. ZAKLJUČAK

- Na temelju DSC mjerenja može se zaključiti da se PEG polimeri razlikuju ovisno o molekularnoj masi, PEG400 male molekulske mase se tali na znatno nižoj temperaturi (7,5°C) dok se PEG6000 i PEG12000 srednje i visoke molekulske mase tale na (63,3 odnosno 65,2°C).
- Kod mješavina PEG400/PVP dodatkom PVP-a razrušava se kristalna struktura te kod mješavine sastava 50/50 nastaje amorfna struktura.
- Kod mješavina PEG6000/PVP i PEG12000/PVP dodatkom PVP-a također se razrušava kristalna struktura ali ne u tolikoj mjeri kao kod PEG400 što ukazuje na jače interakcije na međupovršini PEG/PVP s molekulama veće molekulske mase.
- Iz dobivenih TGA rezultata vidljivo je da toplinska stabilnost PEG polimera ovisi o molekularnoj masi. PEG400 je najmanje toplinski stabilan dok su PEG6000 i PEG12000 toplinski stabilniji. Ishodni PVP polimer je toplinski stabilniji od PEG polimera.
- Toplinska razgradnja mješavina kod PEG400 malih molekularnih masa odvija se u dva stupnja. Kod PEG6000 srednje molekulske mase razgradnja se odvija u jednom stupnju dok se kod PEG12000 visokih molekularnih masa odvija u tri stupnja razgradnje. Toplinska stabilnost PEG polimera povećava se dodatkom PVP-a.
- Iz reoloških ispitivanja vidljivo je da je za sve otopine PEG/PVP mješavina dobivena linearna ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini te sve otopine pokazuju ponašanje Newtonovih fluida.
- Viskoznost PEG polimera i PEG/PVP mješavina rezultat su razlika molekularnih masa PEG polimera i mehanizma vezivanja s PVP polimerom te nastanka kompleksnih mreža koje nastaju fizikalnim preplitanjem lanaca i formiranjem vodikovih veza. Viskoznost se smanjuje s porastom temperature kod svih istraživanih polimera i mješavina.

## 6. LITERATURA

1. AlMaadeed M. A. A., Ponnamma D., El-Samak A. A., Chapter 1 - Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical and chemical needs, u: AlMaadeed M. A. A., Ponnamma D., Carignano M. A., Polymer Science and Innovative Applications 1st Edition, Elsevier, 2020., str. 1-19.
2. Ambrogi V., Carfagna C., Cerruti P., Marturano V., 4 - Additives in Polymers, u: Jasso-Gastinel C.F., Kenny J. M., Modification of Polymer Properties, William Andrew Publishing, 2017., str. 87-108.
3. Pracella M., 7 – Blends and Alloys u: Jasso-Gastinel C. F., Kenny J. M., Modification of Polymer Properties, William Andrew Publishing, 2017., str. 155-184.
4. Muteki K., MacGregor J. F., Rapid Development of New Polymer Blends: The Optimal Selection of Materials and Blend Ratios, Ind. Eng. Chem. Res., 45(13) (2006) 4653-4660.
5. Parameswaranpillai J., Thomas S., Grohens Y., Polymer Blends: State of the Art, New Challenges and Opportunities, u: Parameswaranpillai J., Thomas S., Grohens Y., Characterization of Polymer Blends, Wiley-VCH, 2014., str. 1-6.
6. Utracki L. A., Economics of Polymer Blends, Polym. Eng. Sci., 22(17) (1982), 1166-1175.
7. Young R. J., Lovell P. A., Introduction to Polymers, Third Edition, CRC Press, 2011., str 3-14.
8. Paul D. R. & Barlow J. W., Polymer Blends, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 18:1 (1980), 109-168.
9. L. M. Robeson, Polymer Blends: A Comprehensive Review, Hanser, 2007., 11-23.
10. Barlow J. W. & Paul D. R., Polymer blends and alloys: A Review of Selected Considerations, Polym. Eng. Sci., 21(15) (1981), 985–996.
11. Fekete, E., Földes, E. & Pukánszky, B., Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends, Eur. Polym. J., 41(4) (2005), 727–736.
12. How Polymers work? Miscible polymer blends, <https://pslc.ws/macrog/blend.htm> (pristup 6.5.2023.)

13. How polymers work? Blends that aren't really, <https://pslc.ws/macrog/iblend.htm> (pristup 6.5.2023.)
14. D'souza, A. A., & Shegokar, R., Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications. *Expert Opin. Drug Delivery*, 13(9) (2016), 1257–1275.
15. Wikipedia, Polyethylene glycol, [https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene\\_ glycol](https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_ glycol) (pristup 9.5.2023.)
16. Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Jafari, S. H., & Mozafari, M., Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields. *Compat. Polym. Blends*, (2020), 511–537.
17. Thomas A., Müller S. S., Frey H., Beyond Poly(ethylene-glicol): Linear Polyglycerol as a Multifunctional Polyether for Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Biomacromolecules*, 15(6) (2014), 1935-1954.
18. Ingole, S. A., & Kumbharkhane, A., Temperature dependent Broadband dielectric relaxation study of Aqueous Polyvinylpyrrolidone (PVP K-15, K-30 & K-90) using a TDR. *Phys. Chem. Liq.*, (2020), 1–11.
19. Teodorescu, M., & Bercea, M., Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 54(9) (2015), 923–943.
20. Struble, L. J., & Ji, X., Rheology, u: Ramchandran V. S., Beaudoin J. J., *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, William Andrew Publishing, 2001., str. 333–367.
21. AntonPaar, Basics of Rheology, <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/> (pristup 23.5.2023.)
22. Metzger T. G., *The Rheology Handbook: 4th Edition*, Vincentz Network, Hannover, 2014.
23. AntonPaar, Rheological Measurements, <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/rheological-measurements/> (pristup 27.5.2023.)
24. Anton Paar, Rotational Rheometer for Quality Control RheolabQC, <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=2761&L=0> (pristup 5.9.2023.)

25. Anton Paar, How to measure viscosity, <https://wiki.anton-paar.com/en/how-to-measure-viscosity/> (pristup 5.9.2023.)
26. Gregorova A., Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers, u: Elkordy A. A., Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, InTech, 2013., str. 3-20.
27. Freire E., Differential Scanning Calorimetry, u: Shirley B. A., Protein Stability and Folding, Methods in Mol. Biol., vol.40, Humana Press, 1995., str. 191-218.
28. Zheng, Q., Zhang, Y., Montazerian, M., Gulbiten, O., Mauro, J. C., Zanutto, E. D., & Yue, Y., Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry, Chem. Rev., 119(13), (2019), 7848–7939.
29. De Blasio, C., Thermogravimetric Analysis (TGA), u: De Blasio C., Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. Green Energy and Technology, Springer Cham, 2019., str. 91-102.
30. Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z., Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications., u: Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z., Interface Science and Technology, vol.28, Elsevier, 2019., str. 199–322.
31. Ogata S., Homma S., Sasahira A., Kawamura F., Koga J., Matsumoto S., Fluorination Reaction of Uranium Dioxide by Fluorine, J. Nucl. Sci. Technol., (2014), 135-141.
32. Asgreen C., Knopp M. M., Skytte J. i Löbmann K., Influence of the Polymer Glass Transition Temperature and MolecularWeight on Drug Amorphization Kinetics Using Ball Milling Pharmaceutics 12 483, 2020, str 1-6.
33. He L., Wang H., Zhu H., Gu Y., Li X. i Mao X., Thermal Properties of PEG/Graphene Nanoplatelets (GNPs) Composite Phase Change Materials with Enhanced Thermal Conductivity and Photo-Thermal Performance Appl. Sci. 8 (2613), 2018, 1-14.

34. Costa Sallesa T. H., Lombello C. B., d'Ávila M. A., Electrospinning of Gelatin/Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends from Water/Acetic Acid Solutions *Materials Research* 18 (3), 2015, 509-518.
35. Kwon S. K., Kim D. H., Effect of Process Parameters of UV-Assisted Gas-Phase Cleaning on the Removal of PEG (Polyethyleneglycol) from a Si Substrate, *Journal of the Korean Physical Society*, 49(4), 2006, str. 1421-1427.
36. Mikhail M. Feldstein, Valery G. Kulichikhin, Sergey V. Kotomin, Tatiana A. Borodulina, Mikhail B. Novikov, Alexandra Roos, Costantino Creton, Rheology of Poly(*N*-vinyl pyrrolidone)–Poly(ethylene glycol) Adhesive Blends under Shear Flow *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 522–537.