

Svojstva poli(vinil-pirolidona)

Antunović, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:149:333892>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Antunović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Valentina Antunović

Predala je izrađen završni rad dana: 4. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

prof. dr. sc. Zvezdana Findrik Blažević, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 9. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ
EKOINŽENJERSTVO

Valentina Antunović

SVOJSTVA POLI(VINIL PIROLIDONA)

ZAVRŠNI RAD

Mentorica: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2024.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na mentorstvu, savjetima, podršci i strpljenju prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović te prof. dr. sc. Mireli Leskovic na pomoći i strpljenju prilikom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na nesebičnoj ljubavi, podršci i razumijevanju tijekom svih ovih godina.

Zahvaljujem se svom Antoniju za svu pruženu ljubav, sreću i podršku.

I posebno hvala Sv. Antunu bez čijeg zagovora danas ne bih bila tu gdje jesam.

SAŽETAK

Primjena polimera postala je neizostavna tijekom posljednja dva stoljeća. U svim sferama ljudskog života prisutni su polimeri. Kako bi se proizvodnja i upotreba polimera odvijala uz što bolje iskorištenje i što manje onečišćenje okoliša, potrebno je dobro ispitati svojstva samih polimera i optimizirati njihovu proizvodnju i upotrebu.

U ovom radu istraživana je poli(vinil pirolidon), sintetski polimer koji se dobiva polimerizacijom monomera N-vinilpirolidona. Ispitivana su mehanička, toplinska i reološka svojstva vodenih otopina s ciljem upoznavanja samog polimera, usporedbe s drugim sintetskim polimerima te određivanja njegove najbolje upotrebe. Pripremljeni uzorci poli(vinil pirolidona) analizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) te reološkom analizom.

Rezultati navedenih ispitivanja pokazali su da je poli(vinil pirolidon) jako krk materijal, da je jako toplinski stabilan te da vodena otopina poli(vinil pirolidona) ima Ostwald de Waeleovo ponašanje.

Ključne riječi: poli(vinil pirolidon), mehanička svojstva, toplinska svojstva, reološka svojstva vodenih otopina, DSC, TGA

ABSTRACT

The application of polymers has become indispensable during the last two centuries. Polymers are present in all spheres of human life. In order for the production and use of polymers to take place with the best possible utilization and the least environmental pollution, it is necessary to thoroughly examine the properties of the polymers and optimize their production and use.

The objective of this study was to examine poly(vinyl pyrrolidone), a synthetic polymer obtained by polymerization of N-vinyl pyrrolidone. Mechanical, thermal and rheological properties of water solution were tested with the aim of getting to know the polymer, comparing it with other synthetic polymers and determine its best use. The samples of poly(vinyl pyrrolidone) were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and rheological analysis.

Results of the mentioned tests showed that poly(vinyl pyrrolidone) is very brittle material, that it is very thermally stable and that the aqueous solution of poly(vinyl pyrrolidone) has Ostwald de Waele behavior.

Keywords: poly(vinyl pyrrolidone), mechanical properties, thermal properties, rheological properties of water solution, DSC, TGA

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.1.1. Mehanička svojstva.....	6
2.1.2. Toplinska svojstva	9
2.1.3. Reološka svojstva	12
2.2. Poli(vinil pirolidon)	15
2.2.1. Proizvodnja.....	15
2.2.2. Svojstva i primjena	17
2.3. Metode karakterizacije.....	17
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	18
2.3.2. Termogravimetrijska analiza	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Ispitni materijal	20
3.2. Priprema uzoraka	20
3.3. Određivanje toplinskih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom	22
3.4. Određivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom	23
3.5. Određivanje reoloških svojstava	23
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	24
4.1. Rezultati pripreme uzoraka za mehanička ispitivanja	24
4.2. Toplinski prijelazi PVP-a	25
4.3. Toplinska stabilnost PVP-a.....	27
4.4. Reologija vodenih otopina PVP-a	28
5. ZAKLJUČAK.....	36
6. LITERATURA	37
7. POPIS SIMBOLA.....	39
8. ŽIVOTOPIS.....	40

1.UVOD

Polimeri imaju važnu ulogu u modernom društvu zbog svoje svestranosti i prilagodljivosti. Omogućavaju napredak u tehnologiji, farmaciji, medicini i kozmetici. Od 1930. intenzivno se počinju razvijati sintetski polimeri.

Najpoznatiji sintetski polimeri su: polietilen, polipropilen, polistiren i poli(vinil klorid). Zbog različitih svojstava svi navedeni polimeri imaju različite upotrebe. Polietilen se zbog dobre otpornosti na udarce, koroziju i kemikalije koristi za proizvodnju građevinskih cijevi. Polipropilen se zbog otpornosti na vlagu i kemikalije koristi za izradu plastičnih omota, vrećica i bočica. Polistiren se zbog odlične toplinske izolacije koristi kao stiropor kako bi se poboljšala energetska učinkovitost stambenih objekata. Poli(vinil klorid) se zbog odlične čvrstoće i otpornosti na vremenske uvjete koristi u izradi okvira za prozore i vrata. Iz navedenog vidljivo je da su za upotrebu pojedinog polimera izrazito bitna njegova svojstva. Razumijevanje svojstava polimera važno je kako bi se optimizirali procesi proizvodnje i njihova upotreba.

Poli(vinil pirolidon) je sintetski polimer koji na sobnoj temperaturi postoji u obliku bijelo-žutog praha. Netoksičan je, biokompatibilan te dobro topljiv u vodi i u mnogim organskim otapalima. Zbog svoje netoksičnosti i dobre topljivosti koristi se u medicinskim, farmaceutskim i kućnim primjenama.

Cilj ovoga rada bio je odrediti svojstva polimera poli(vinil pirolidona) i istražiti reološka svojstva njegovih vodenih otopina. Na temelju dobivenih rezultata moguće je odrediti primjenu istog.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Naziv polimer potječe iz grčkog jezika, nastao je spajanjem riječi poli i meros što znači mnogo dijelova. Polimeri se sastoje od velikog broja molekula koje su međusobno povezane kovalentnim vezama. Mnoge polimerne molekule nastaju kovalentnim vezanjem samo jedne ili dvije vrste jedinica koje se ponavljaju. Spomenute jedinice su dijelovi lanaca polimera te se nazivaju monomeri. Broj monomernih jedinica koji se ponavlja u polimeru naziva se stupanj polimerizacije, označava se slovom N te se računa kao omjer molekulske mase polimera (M) prema molekulskoj masi jedinice koja se ponavlja (M_0).^[1]

$$N = \frac{M}{M_0} \quad (1)$$

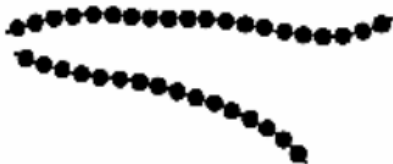
Polimere prema porijeklu dijelimo na prirodne i sintetske pri čemu su prirodni oni koje možemo pronaći u prirodi (celuloza, škrob, kaučuk, bjelančevine), dok su sintetski tvorevine novijeg doba čija se primjena razvija od šezdesetih godina dvadesetog stoljeća. Minimalni broj ponavljanih jedinica za većinu polimera iznosi oko sto dok maksimalni broj nije ograničen. Za prirodne i sintetske polimere maksimalni broj ponavljanih jedinica je u rasponu od tisuću od sto tisuća i više.^[2]

Polimeri imaju važnu ulogu u današnjem svijetu. Prisutni su u širokom rasponu od svakodnevnih namjena kao što su ambalaže i igračke te posebnih primjena kao što su pancirni prsluci i umjetni zglobovi kuka. Također, polimeri se koriste i kao aditivi koji igraju presudnu ulogu u svojstvima konačnog materijala. Primjer je dodatak polimera asfaltu kako ne bi došlo do krhkog loma na niskim temperaturama te tečenja pri visokim temperaturama.^[1] Namjena polimera ovisi o njegovim svojstvima. Prije određivanja svrhe u koju će se određeni polimer koristiti, neophodno je odrediti njegovu strukturu i svojstva kako bi se pronašao najbolji način upotrebe istog.

Struktura polimera definira se pomoću nekoliko skupina podataka: veličina makromolekule, broj tipova ponavljanih jedinica, opći izgled i konfiguracija makromolekule. Veličina makromolekule određena je prosječnom molekulskom masom. Obzirom na broj tipova ponavljanih jedinica razlikuju se dvije vrste polimera: homopolimeri i kopolimeri. Homopolimeri su građeni od kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, a kopolimeri od kemijskih različitih tipova ponavljanih jedinica.

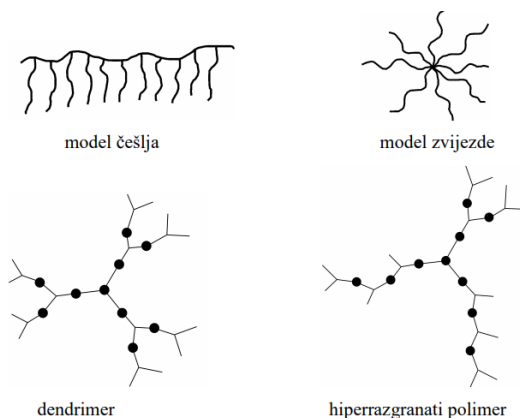
Vrste polimera obzirom na opći izgled makromolekule mogu biti: linearne, granate, umrežene i ljestvaste.

Linearne makromolekule posjeduju ponavljane jedinice koje su kontinuirano vezane u lancu. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima samo dvije krajnje skupine (*Slika 1*). [2]



Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula [2]

Kod granatih makromolekula neke ponavljajuće jedinice u glavnom lancu imaju na sebi vezane bočne lance koji su obično manjeg stupnja polimerizacije. Razlikujemo nekoliko modela grananja. Neki od primjera su model zvijezde, model češlja, dendrimer te hiperrazgranati polimer (*Slika 2*). [2]



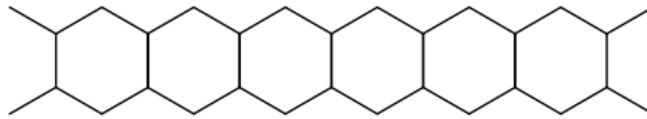
Slika 2. Modeli grananja makromolekula [2]

Umrežene makromolekule nemaju osnovnog lanca nego su sve ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu. Bočni lanci su povezani kovalentnim vezama (*Slika 3*). [2]



Slika 3. Shematski prikaz umrežene makromolekule [2]

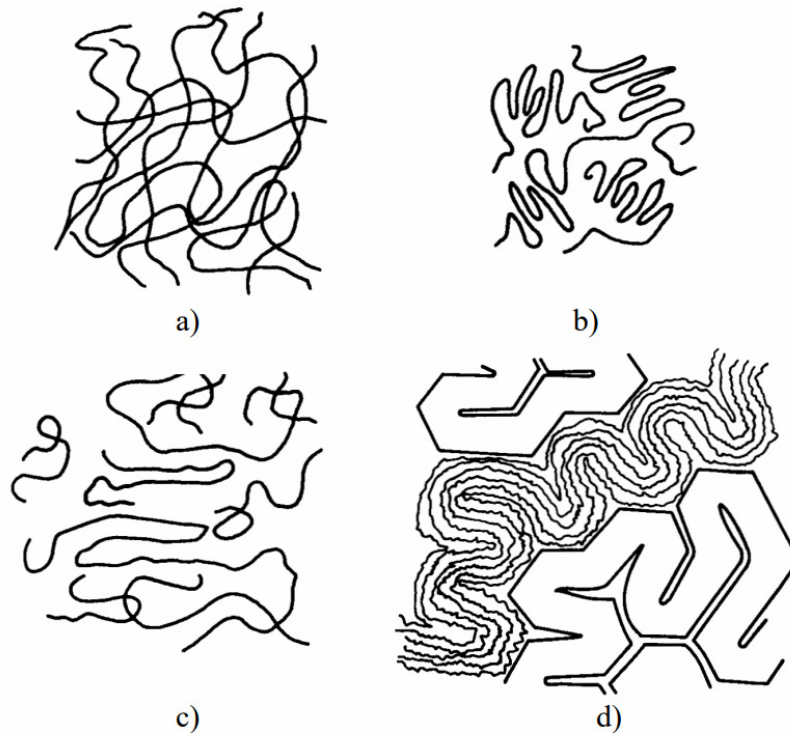
Ljestvaste makromolekule su dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze. To je niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava (*Slika 4.*) [2]



Slika 4. Shematski prikaz ljestvastih makromolekula [2]

Budući da su polimerni materijali sastavljeni od strukturnih elemenata višeg reda u odnosu na atome, oni posjeduju i nadmolekulnu strukturu. Takva struktura je rezultat prostornog uređenja molekula zbog međumolekulskih privlačnih sila. Vrste polimera obzirom na nadmolekulnu strukturu su: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristali. [2]

Potpuno amorfna polimerna struktura ne posjeduje nikakav pravilni poredak molekula te joj je sustav uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su ili u gumastom ili u staklastom stanju. Kristalni polimeri postaju amorfni iznad temperature taljenja. Uobičajeno je da se polimerne molekule u amorfnom stanju prikazuju modelom statističkog klupka (eng. random coil model) odnosno kao skup isprepletenih molekula (*Slika 5*). Prema nekim raspravama u amorfnoj polimernoj strukturi ipak postoje neki elementi dalekog poretka odnosno postoji bliski poredak unutar kojeg su polimerni lanci više ili manje paralelni. Zbog toga postoje i drugi modeli koji opisuju neke tipove zbijene nadmolekulne strukture ili različite stupnjeve savijanja lanaca u amorfnom stanju (*Slika 5*). [2]



Slika 5. Nadmolekulna struktura amornih polimera; (a) model statističkog klupka, (b) konformacija statistički savijenog lanca, c) model resastih micela od savijenih lanaca, (d) model vijugave strukture [2]

Kristalni polimeri posjeduju konfiguracijski regulirane makromolekule i konformacije velikih geometrijskih pravilnosti tj. imaju strukture ponavljanih jedinica koje omogućavaju da se pojedini makromolekularni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. [2]

Kristalasti polimeri posjeduju sustav sastavljen i od kristalnih i od amornih područja. Međusobni odnos kristalnih i amornih područja izražava se kao stupanj kristalnosti te se iskazuje kao volumni ili maseni omjer kristalne i amorfne faze. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću i tvrdoću, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost. [2]

Kapljeviti kristali imaju strukturne karakteristike i svojstva kristalnih čvrstih tvari, a teku kao kapljevine. [2]

2.1.1. Mehanička svojstva

Pojam mehanička svojstva podrazumijeva deformaciju materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. Razlikujemo tri vrste deformacije: savršeno elastična deformacija, viskoelastična deformacija i plastična deformacija.^[2]

Savršeno elastična deformacija je trenutna i reverzibilna deformacija. Ona ne ovisi ni o vremenu ni o brzini deformacije. Karakterizira ju linearna ovisnost naprezanja i deformacije. Elastična deformacija javlja se kod amornih polimera ispod staklišta i kristalnih polimera ispod tališta. ^[2]

Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja. Karakterizira ju nelinearna ovisnost naprezanja i deformacije. Javlja kod amornih polimera iznad staklišta i u otopinama kristalnih polimera. ^[2]

Plastična deformacija ili viskozno tečenje je trajna deformacija koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na drugu. Karakterizira ju nelinearna ovisnost naprezanja i brzine deformacije, uglavnom ne-Newtonova ovisnost. Samo pri vrlo malim brzinama naprezanja ta ovisnost postaje linearna. Deformacija se razvija postupno i neograničeno u vremenu. Tečenje se javlja kod amornih polimera iznad tecišta te u taljevinama kristalnih polimera. ^[2]

Mehanička svojstva različitih polimera ovise o strukturi i pokretljivosti ponavljanih jedinica oko C-C veze. Linearne molekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, a makromolekule s vrlo krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama kao i granate te umrežene makromolekule imaju ograničeno gibanje oko C-C veze. ^[2]

Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva istog polimera su: prosječna molekulska masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amornih polimera i stupanj kristalnosti. Mehanička svojstva polimera koji sadrže različite dodatke ovisit će o svemu navedenom, ali i o vrsti dodataka, veličini čestica dodataka, raspodjeli veličina čestica dodataka te kompatibilnosti dodataka s polimerom. ^[2]

Najvažnija mehanička svojstva polimernih materijala su: čvrstoća, tvrdoća, žilavost, duktilnost i krtost.

Čvrstoća je naprezanje koje je potrebno kako bi se uzorak pokidao. Razlikujemo nekoliko vrsta čvrstoća: vlačna(istezanje), kompresijska(sabijanje), torzijska(uvijanje) itd. Linearni polimeri imaju najmanju čvrstoću dok umreženi imaju najveću. [3]

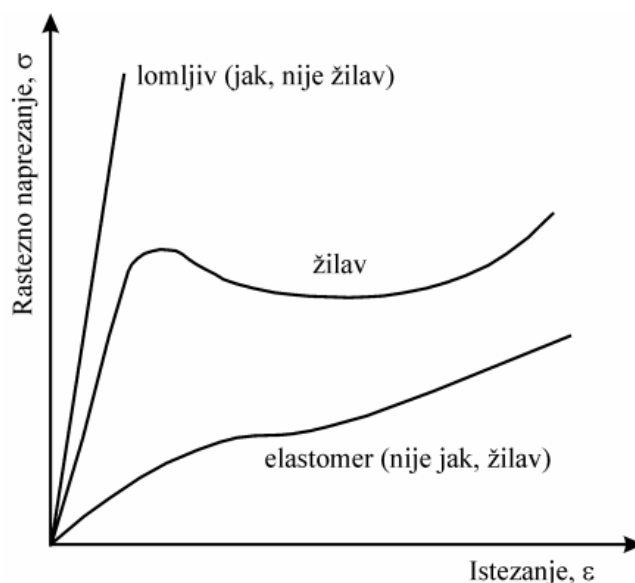
Tvrdoća je otpornost materijala na silu prodiranja odnosno sposobnost da se materijal odupre habanju, grebanju, rezanju ili probijanju.

Žilavost je svojstvo materijala koje mu omogućuje da podnese plastičnu deformaciju bez pojave loma. Određuje se kao površina ispod krivulje naprezanje-deformacija. [3]

Krtost je pojam suprotan žilavosti. Krtost opisuje svojstvo materijala da podnese naprezanje bez pojave plastične deformacije.

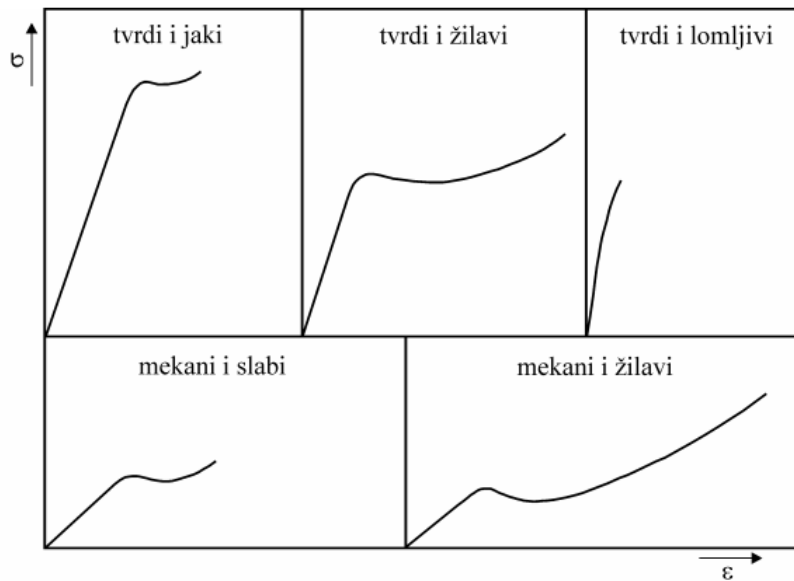
Duktilnost je svojstvo materijala da podnese velike plastične deformacije prije nastanka loma.

Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera prikazano je na *Slici 6*.



Slika 6. Ovisnost rasteznog naprezanja o istezanju za polimere [2]

Različiti polimeri posjeduju različita mehanička svojstva. Na *Slici 7* prikazano je nekoliko krivulja naprezanje-deformacija sa njihovim različitim mehaničkim karakteristikama. [2], [4]



Slika 7. Krivulje naprezanje istežanje za različite polimere [2], [4]

Youngov modul je omjer vlačnog naprezanja(σ) i deformacije u linearno elastičnom području(ϵ). Mjera je krutosti materijala. [3] Ova vrijednost se računa iz Hookov-og zakona te se još naziva i modul elastičnosti. [2]

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \text{tg}\alpha \quad (2)$$

Ako se Youngov modul prikaže kao funkcija temperature, dobiva se karakteristična krivulja koja je različitog oblika za različite vrste polimera. Kod amorfni polimera se ovakva krivulja može podijeliti na 5 područja:

staklasto područje ($T \leq T_g$, $E \approx 10^9 \frac{N}{m^2}$),

prijelazno područje($T \approx T_g$, E varira od 10^9 do $3 * 10^5 \frac{N}{m^2}$),

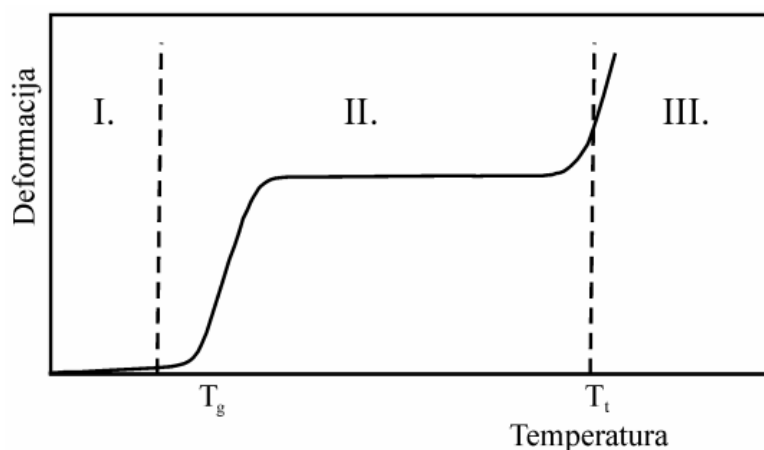
viskoelastično stanje (E se ne mijenja značajno $\approx 3 * 10^5 \frac{N}{m^2}$),

viskoelastičan prijelaz (E varira od $3 * 10^5$ do $3 * 10^3 \frac{N}{m^2}$),

i viskofluidno stanje ($E < 10^3 \frac{N}{m^2}$). [4]

2.1.2. Toplinska svojstva

Svojstva polimernih materijala nisu konstantna nego se mijenjaju promjenom temperature, tlaka i faznog stanja. Promjene koje se događaju mijenjanjem temperature polimernog materijala prikazuje termomehanička krivulja (*Slika 8.*) koja se dobije zagrijavanjem ispitnog uzorka pri konstantnoj temperaturi zadanom brzinom uz konstantno naprezanje. ^[2]



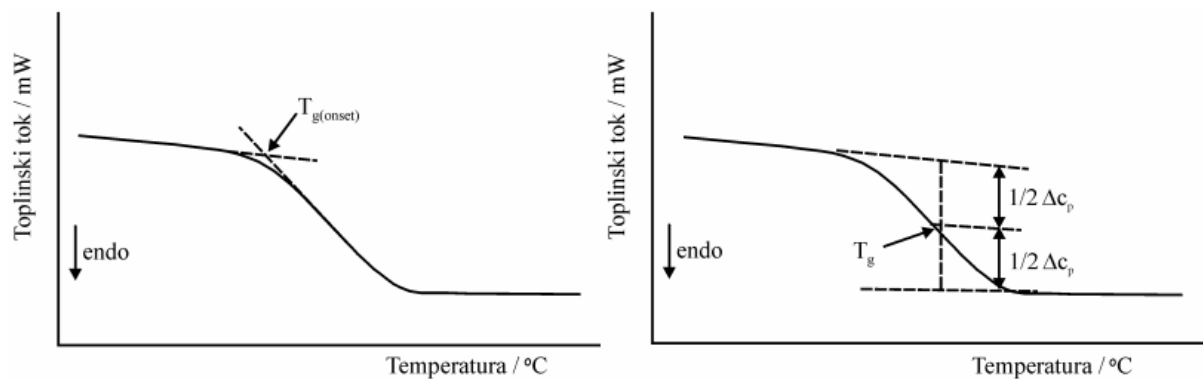
Slika 8. Termomehanička krivulja linearnog amorfno polimera, I. staklasto, II. Viskoelastično ili gumasto, III. Viskofluidno ili kapljevitostanje ^[2]

Na termomehaničkoj krivulji vidljiva su tri stanja polimera. Prvo je staklasto stanje u kojem toplinska energija gibanja nije dovoljno velika da bi segmenti makromolekule mogli savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentom te su zbog toga makromolekule zamrznute u statičkoj konformaciji. Deformacija je elastična, mala je po iznosu i slijedi Hookov zakon. ^[2] Polimeri koji su u staklastom stanju su kruti, tvrdi i kruti. ^[3] Drugo stanje polimera je viskoelastično ili gumasto stanje u kojemu je toplinska energija gibanja dovoljna za savladavanje potencijalne barijere pa makromolekula prelazi u konformaciju istegnutu u smjeru vanjske sile. ^[2] U ovom stanju polimer postaje savitljiv poput gume. ^[3] Temperatura pri kojoj staklasto stanje prelazi u viskoelastično naziva se temperatura staklastog prijelaza-staklišta (T_g). ^[2], ^[3] Treće stanje je viskofluidno ili kapljevitostanje u kojemu nastaje ireverzibilna deformacija odnosno viskozno tečenje. ^[2] Temperatura pri kojoj viskoelastično stanje prelazi u viskofluidno naziva se tecište (T_t). ^[2]

Prijelazi između deformacijskih stanja se ne događaju skokovito nego obično u prijelaznim temperaturnim područjima širine 20-30 °C. Kod slabo pokretnih makromolekula širina prijelaznog područja može biti i stotinjak stupnjeva.

Prijelazne temperature fundamentalne su značajke polimera, odraz su strukture te povezuju strukturu sa svojstvima. [2]

Staklište se određuje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Postoje dva načina određivanja staklišta. Prvi način je određivanje uz pomoć produženih pravaca s obje strane prijelaznog područja, a drugi način je određivanje staklišta kao temperature na polovini visine skokovite promjene druge derivacije Gibbsove energije u prijelaznom području (*Slika 9.*). [2]



Slika 9. Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom [2]

Staklište je svojstvo amorfni polimera i amornog dijela polukristalne krutine. Amorfni polimeri imaju niže staklište od polukristalnih jer posjeduju isprepletene lance sa razmacima između. Taj prostor poznat je pod nazivom slobodni volumen i što je on veći, temperatura staklastog prijelaza je niža. [5] Čimbenici o kojima ovisi temperatura staklišta su:

1. Kemijska struktura
2. Dodavanje plastifikatora
3. Sadržaj vlage
4. Učinak entropije i entalpije
5. Tlak i slobodni volumen
6. Ostali čimbenici (interakcije veze, fleksibilnost polimernog lanca, grananje, duljina lanaca) [5]

Kemijska struktura podrazumijeva molekulsku masu, molekularnu strukturu, kemijsko umrežavanje i polarne skupine. U ravnolančanim polimernim molekulama se povećanjem molekulske mase smanjuje broj skupina na krajevima lanaca što rezultira smanjenjem slobodnog volumena i povećanjem staklišta. Umetanjem velikih i nefleksibilnih bočnih skupina povećava se staklište polimernog materijala zbog smanjenja pokretljivosti. Povećanjem umreženosti smanjuje se pokretljivost polimera što dovodi do smanjenja slobodnog volumena i povećanja staklišta. Prisutnost polarnih skupina povećava međumolekularne sile, međulančano privlačenje i koheziju čime se smanjuje slobodni volumen te se opet povećava temperatura staklastog prijelaza. ^[5]

Dodavanjem plastifikatora u polimerne materijale odvajaju se polimeri lanci što znači da se povećava slobodni volumen i da se smanjuje temperatura staklastog prijelaza. ^[5]

Povećanje sadržaja vlage stvara vodikove veze između polimernih lanaca koje povećavaju udaljenost između lančanih struktura što rezultira povećanjem slobodnog volumena i smanjenjem temperature staklastog prijelaza. ^[5]

Entropija je visoka kod amorfni, a niska kod kristalnih materijala. Ako je entropija visoka, tada je i temperatura staklastog prijelaza visoka. ^[5]

Povećanjem tlaka okoline smanjuje se slobodni volumen i povećava se temperatura staklastog prijelaza. ^[5]

2.1.3. Reološka svojstva

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem deformacija materijala i njihovog toka uslijed djelovanja sile. Otpor fluida prema smičnoj deformaciji naziva se viskoznost. [6]
Najopćenitija reološka jednačba glasi:

$$\eta = f(\gamma, T, t, P, c, \dots) \quad (3)$$

U jednačbi η je dinamička viskoznost, γ je smična brzina, T je temperatura, t je vrijeme, P je tlak, a c je koncentracija. [7]

Dinamička viskoznost je omjer smičnog naprezanja i smične brzine. [7]

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

Smično naprezanje je sila koja djeluje na površinu. [7]

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Smična brzina je mjera brzine kojom se jedan sloj fluida pomiče u odnosu na drugi sloj tijekom izlaganja fluida smičnom naprezanju. Izražava se jednačbom:

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (6)$$

pri čemu je γ smična brzina, dv je promjena brzine između dva sloja, a dy je udaljenost između tih slojeva.

Kinematička viskoznost je dinamička viskoznost podijeljena s gustoćom. [7]

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

Intrinzička viskoznost je viskoznost razrijeđenih polimernih otopina. Računa se prema jednačbama:

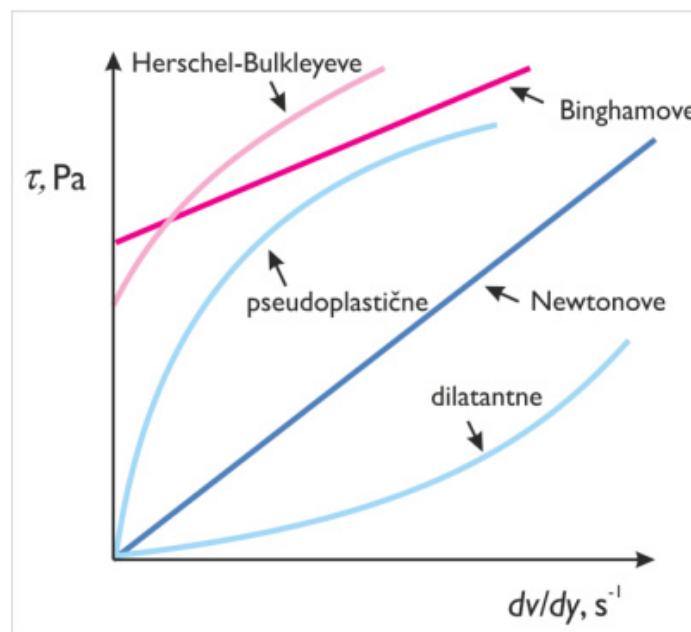
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \quad (8)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (9)$$

Pri čemu je η viskoznost otopine, η_s je viskoznost čistog otapala, c je koncentracija otopine, a η_{spec} je specifična viskoznost. [8]

Reološko ponašanje prikazuje se modelima koji prikazuju odnos između smičnog naprežanja i gradijenta smične brzine. Grafički prikaz ovisnosti prikazuje se reološkim dijagramom koji se naziva reogram. Obzirom na navedenu ovisnost razlikujemo Newtonove i ne-Newtonove kapljevine. [6]

Kapljevine kod kojih su smično naprežanje i smična brzina proporcionalni nazivaju se Newtonove kapljevine, a kapljevine kod kojih ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini nije linearna nazivaju se ne-Newtonove kapljevine. Ne-Newtonove kapljevine se dijele dvije skupine: u prvu pripadaju Ostwald de Waeleove kapljevine koje mogu biti pseudoplastične ili dilatantne, a u drugu viskoplastične kapljevine koje mogu imati Herschel-Bulkleyevo ili Binghamovo ponašanje (*Slika 10.*). [6], [7], [9]



Slika 10. Modeli reološkog ponašanja [6], [7], [9]

Newtonove kapljevine imaju konstantnu viskoznost koja je iskazana nagibom pravca u reološkom dijagramu. Za ove kapljevine vrijedi Newtonov zakon viskoznosti. [6]

$$\tau = \eta * \left(\frac{dv}{dy}\right) = \eta * \gamma \quad (10)$$

U jednadžbi τ predstavlja smično naprežanje, a $\left(\frac{dv}{dy}\right)$ je gradijent brzine što je ustvari smična brzina (γ).

Ponašanje Ostwald de Waleleovih kapljevin opisuje se modelom:

$$\tau = k * \left(\frac{dv}{dy}\right) = k * \gamma^n \quad (11)$$

pri čemu je k koeficijent konzistencije, a n je indeks ponašanja toka. Ovisno o vrijednosti indeksa ponašanja toka razlikujemo pseudoplastične i dilatantne kapljevine. Ako je $n < 1$ kapljevina je pseudoplastična, a kad je $n > 1$ tada je dilatantna. [6]

Ukoliko kapljevina posjeduje granicu tečenja (τ_0) onda pripada viskoplastičnim kapljevina. Kapljevina se prije postizanja granice tečenja ponaša kao elastično tijelo, a nakon što se postigne granica ona počinje teći jer je postignuto dovoljno smično naprezanje za tečenje. [6]

Pseudoplastična kapljevina nakon postizanja granice tečenja može imati ili linearnu ili nelinearnu ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini. Ukoliko je ta ovisnost linearna, tada govorimo o Bingamovom ponašanju i ono se opisuje jednačinom:

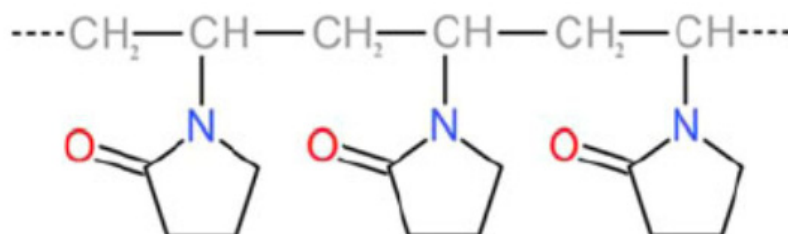
$$\tau = \tau_0 + \eta * \gamma^n \quad (12)$$

Ukoliko je ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini nelinearna nakon postizanja granice tečenja (τ_0) govorimo o Herschel-Bulkleyevim kapljevina čije ponašanje opisujemo jednačinom:

$$\tau = \tau_0 + K_{HB} * \gamma^n \quad (13)$$

2.2. Poli(vinil pirolidon)

PVP je sintetski polimer poznat kao polividon ili povidon, sastoji se od linearnih 1-vinil-2-pirolidonskih skupina. Ima ugljikov lanac koji sadrži amidnu skupinu u bočnom supstituentu (*Slika 11.*)^[10]

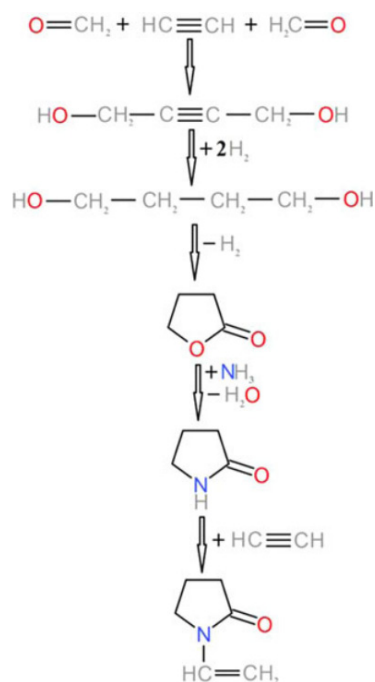


Slika 11. Kemijska struktura poli(vinil pirolidona)^[10]

2.2.1. Proizvodnja

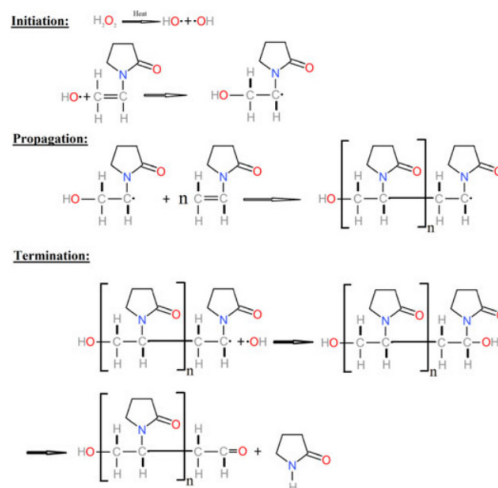
Poli(vinil pirolidon) je 1938. godine prvi dobio Walter Reppe, kemičar iz BASF-a.

Sinteza monomera N-vinilpirolidona započela je reakcijom acetilina s formaldehidom da bi se dobio 1,4-butindiol koji je zatim hidrogeniran u 1,4-butandiol. Oksidativnom ciklizacijom nastaje butirolakton koji u reakciji s amonijakom i uklanjanjem vode daje 2-pirolidon. Na kraju se uvodi vinilna skupina kao što je prikazano na *Slici 12.* kako bi se formirao N-vinilpirolidon.^[10]



Slika 12. Sinteza N-vinilpirolidona iz acetilina i formaldehida^[10]

Radikalaska polimerizacija N-vinilpirolidona može se provesti ili u masi, otopini ili u suspenziji što rezultira polimerima sa stupnjevima polimerizacije između 10 i 10⁵ (Slika 13.). Odgovarajuće molekulske mase su od 10³ do 10⁶ g/mol. [10]



Slika 13. Polimerizacija N-vinilpirolidona u vodenoj otopini [10]

Poli(vinil pirolidon) posjeduje različita kemijska svojstva ovisno o molekularnoj masi i obliku. [11] U *Tablici 1* prikazani su oblici PVP-a s različitim molekulskim masama i K vrijednostima. K vrijednost PVP-a je karakteristična vrijednost povezana s viskoznošću, a viskoznost je povezana s molekulskom masom. Što je veća vrijednost K, veća je viskoznost i veća je molekulska masa. [12]

Tablica 1. Oblici PVP-a [12]

Model	K vrijednost	Molekularna masa
K12	10,2-13,8	3000-7000
K15	12,75-17,25	8000-12000
K17	15,3-18,36	10000-16000
K25	22,5-27,0	30000-40000
K30	27,0-32,4	45000-58000
K60	54,0-64,8	270000-400000
K90	81,0-97,2	1000000-1500000

2.2.2. Svojstva i primjena

PVP je bijelo-žuti prah, netoksičan, biokompatibilan, stabilan polimerni materijal dobro topljiv u vodi i mnogim organskim otapalima. ^{[10], [11]}

Zbog svih navedenih svojstava koristi se u brojnim medicinskim, farmaceutskim i kućanskim primjenama. Zbog sposobnosti stvaranja stabilnih spojeva i kompleksa sa mnogim aktivnim tvarima, farmaceutska industrija i medicina su najpriznatija područja koja su imala koristi od upotrebe PVP-a počevši kao ekspander krvne plazme, danas je uobičajeni sastojak u proizvodnji lijekova, svih vrsta tableta, granula, peleta, mekih želatinskih kapsula, gelova, hidrogelova, filmova i premaza, prašaka, sirupa, kontaktnih leća i mnogih drugih. ^[10]

Zbog dobrih električnih svojstava ovaj polimer se koristi u električne i optičke svrhe kao što su proizvodnja zaslona, katodnih cijevi i solarnih ćelija. ^[10]

Zbog netoksičnosti i topljivosti u vodi te u mnogim organskim otapalima dodaje se kao aditiv i sredstvo za formiranje pora u proizvodnji membrana za pročišćavanje voda, obradu otpadnih voda, desalinizaciju te preradu hrane. ^[10]

Adhezivna svojstva PVP-a iskorištena su za upotrebe u ljepilima za kožu, toplo taljivim ljepilima te štapićima ljepila. Prijavljeno je da proizvodi od papira kao što su papir za kopiranje, papir za tiskanje, električni izolacijski papir također koriste ovaj polimer. Također se koristi u kozmetici, detrdžentima, sapunima te tekstilnoj industriji gdje se PVP koristi u proizvodnji vlakana, bojenju te završnoj obradi. ^[10]

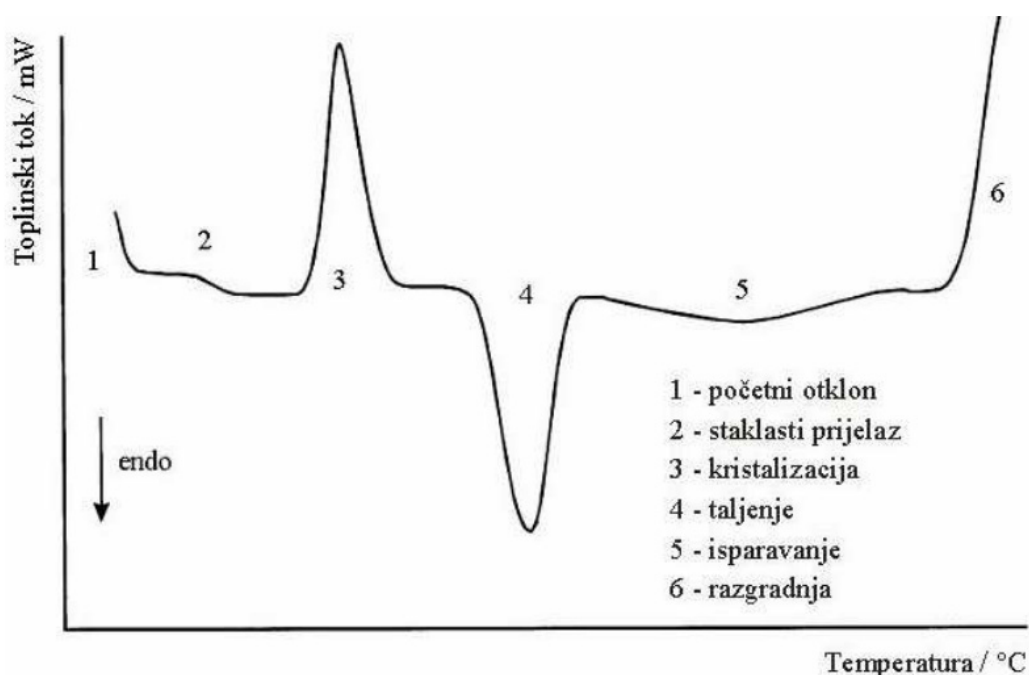
2.3. Metode karakterizacije

Termoanalitičke metode su skupina metoda kojima se mjere fizička svojstva tvari u funkciji temperature pri čemu je uzorak izložen kontroliranom temperaturnom programu. Temeljne termoanalitičke metode su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA). Obje metode podrazumijevaju kontinuirana mjerenja pri čemu se kao rezultate dobivaju termogrami, grafički prikazi ovisnosti određenog svojstva o programiranoj temperaturi ili vremenu. ^[2]

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snagu koja se dovodi uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju uz protjecanje određenog plina. [2] Plinovi koji se koriste su atmosferski zrak, kisik ili dušik. DSC mjeri razliku toplinske energije između malog izvaganog uzorak (oko 10 mg) u zatvorenoj aluminijskoj posudi i referentne prazne aluminijske posude pri čemu temperaturna razlika između njih konstantno treba biti nula. [13]

Termogram koji se dobije kao rezultat DSC analize prikazan je na *Slici 14*. [2]



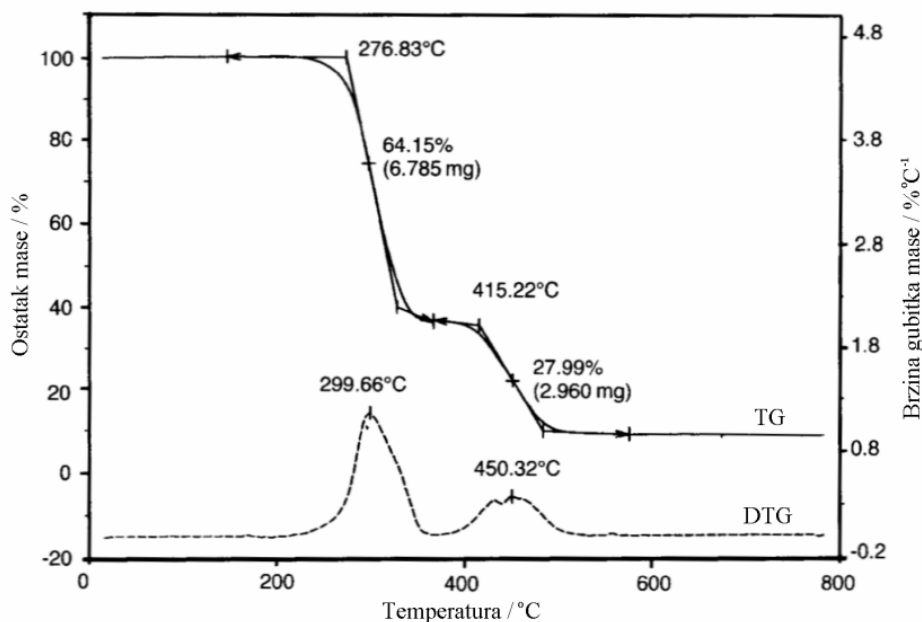
Slika 14. Opći DSC termogram [2]

Iz DSC termograma se mogu izravno očitati: temperatura uzorka, toplinski tok te djelomična ili ukupna entalpija. Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije, entalpije i entropije. Entalpijske promjene prikazane su maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod pika predstavlja entalpiju promjene. Iz entalpijske promjene pri taljenju ili kristalizaciji može se odrediti talište odnosno kristalište i to kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu sjecišta pravaca na početku entalpijske promjene. [2]

2.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom. Osnovni dio uređaja je termovaga.^[2]

Termogram dobiven termogravimetrijskom analizom prikazan je na *Slici 15*.^[12]



Slika 15. TG i DTG krivulja PVC-a u temperaturnom području od 0 °C do 800 °C u dušiku pri brzini zagrijavanja $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ [2]

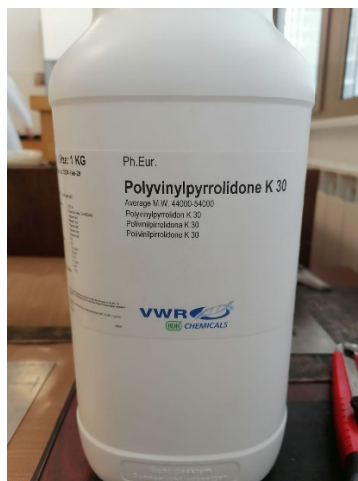
Termogravimetrijska krivulja (TG) prikazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenata: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peč. Iz krivulje se kvantitativno određuje gubitak mase koji je u funkciji temperature ili udio toplinski razgrađene tvari kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa promjena mase. Diferencijalna krivulja (DTG) pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase. Mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma može se procijeniti relativni gubitak mase pojedinih komponenti.^[2] DTG je ustvari derivirana TG i prikazuje brzinu gubitka mase.

Uobičajene primjene TGA su: karakterizacija materijala kroz analizu karakterističnih načina razgradnje, proučavanje mehanizama razgradnje i kinetike reakcije, određivanje organskog sadržaja u uzorku te određivanje anorganskog sadržaja (pepela) u uzorku.^[14] TGA se također može koristiti za mjerenje sadržaja punila unutar polimernog sustava.^[15]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Ispitni materijal

U sklopu ovog završnog rada ispitivana su svojstva poli(vinil pirolidona) oblika PVP K-30. Prema Tablici 1. molekulska masa takvog polimera iznosi 45000-58000. Ovaj polimer je prah bijelo-žute boje i dobro je topljiv u vodi.



Slika 16. PVP K-30

3.2. Priprema uzoraka

Za ispitivanje mehaničkih svojstava bilo je potrebno napraviti pločicu iz praha PVP-a dimenzija 10 x 10 centimetara koristeći hidrauličku prešu Fortune i prešu Dake (*Slika 17.*)



Slika 17. Hidraulička preša Fortune (lijevo) i preša Dake (desno)

Prešanje je provedeno pri temperaturama 140 °C, 150 °C i 180 °C uz 3 minute predgrijavanja i 5 minuta zagrijavanja.

Za DSC analizu bilo je potrebno pripremiti uzorak oko 10 mg praha PVP K-30 koji je stavljen u aluminijsku posudicu te je zatvoren uz pomoć preše (Slika 18.).



Slika 18. Preša marke Mettler Toledo

Za TGA analizu izvagana je količina od oko 10 mg PVP praha.

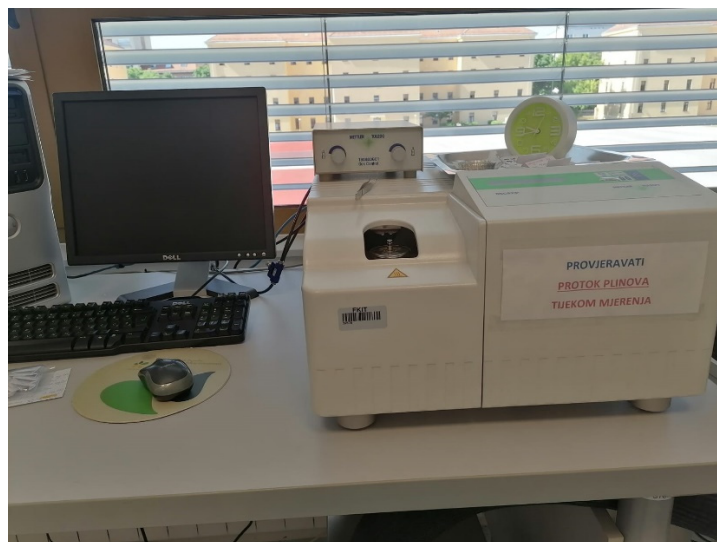
Za reološke analize bilo je potrebno napraviti otopine različitih koncentracija ispitivanog polimera. Koncentracije otopina u masenim postotcima bile su: 0.005 %, 0.05 %, 0.5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % i 6 %. (Slika 19.)



Slika 19. Otopine poli(vinil pirolidona) K-30 različitih koncentracija

3.3. Određivanje toplinskih prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Kako bi se odredili toplinski prijelazi PVP-a, pripremljeni uzorak u aluminijskoj posudici stavljen je u uređaj DSC 823 (*Slika 20.*).



Slika 20. Uređaj DSC 823

Mjerenje se provodilo u inertoj atmosferi u struji dušika pri protoku $60 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ uz brzinu zagrijavanja od $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$. Temperaturni intervali ciklusa bili su:

Prvi ciklus: 25-200 °C

Drugi ciklus: izotermno na 200 °C

Treći ciklus: 200-25 °C

Četvrti ciklus: 25-200 °C

Prvi ciklus provodi se kako bi se izbrisala povijest polimera. Za analizu rezultata koriste se podaci dobiveni u ciklusu hlađenja i podaci dobiveni u drugom ciklusu zagrijavanja.

3.4. Određivanje toplinske stabilnosti termogravimetrijskom analizom

Kako bi se ispitala toplinska razgradnja PVP praha, pripremljeni uzorak u platinastoj posudici stavljen je u TGA uređaj TA Instruments Q500 marke Mettler Toledo (*Slika 21.*)



Slika 21. TGA uređaj TA Instruments Q500

Mjerenje je provedeno u inertoj atmosferi od sobne temperature do 900 °C pri brzini zagrijavanja od $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$.

3.5. Određivanje reoloških svojstava

Kako bi se odredila ovisnost smičnog napreznja i viskoznosti o smičnoj brzini za otopine poli(vinil pirolidona), pripremljene otopine različitih koncentracija analizirane su rotacijskim reometrom RheolabQC proizvođača Anton Paara (*Slika 22.*)



Slika 22. Rotacijski reometar RheolabQC

Mjerenje je provedeno pri 25 °C u rasponu smičnih brzina od 150 do 1200 s^{-1} .

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je odrediti mehanička i toplinska svojstva poli(vinil pirolidona) te reološka svojstva njegovih vodenih otopina različitih koncentracija. U nastavku su prikazani rezultati dobiveni prešanjem uzorka, rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije, rezultati termogravimetrijske analize te rezultati reoloških ispitivanja.

4.1. Rezultati pripreme uzoraka za mehanička ispitivanja

Kako bi odredili mehanička svojstva PVP-a bilo je potrebno prethodno prešanjem praha pripremiti pločice veličine 10 x 10 centimetara iz kojih bi potom pripremili epruvete određenih dimenzija. Prešanje je provedeno postupkom opisanim u eksperimentalnom dijelu 3.2. Međutim, nakon prešanja praha uzorci su prilikom vađenja iz kalupa pucali u komade različitih veličina (*Slika 23.*) bez obzira na temperaturu na kojoj je prešanje provedeno (140 °C, 150 °C, 180 °C).

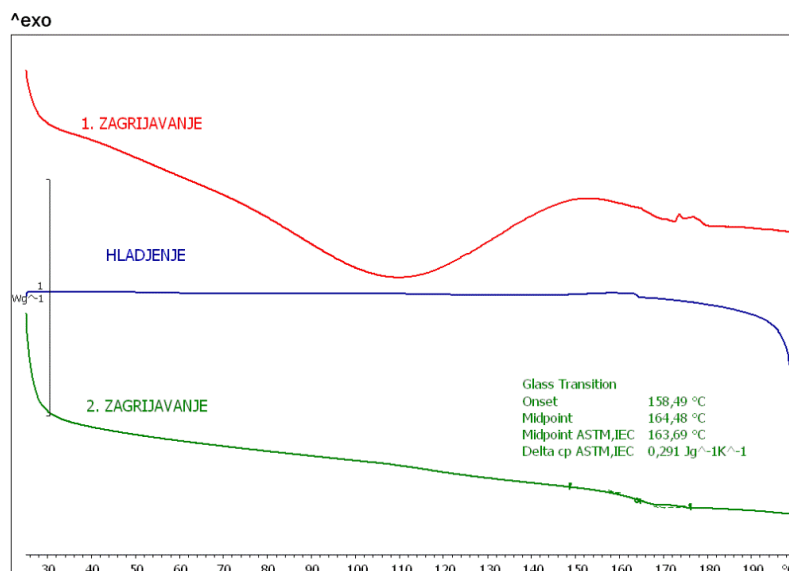


Slika 23. Uzorak prešanog PVP praha

Slijedom navedenog nije bilo moguće pripremiti epruvete za mjerenje mehaničkih svojstava PVP-a. Razlog pucanja prešanih pločica je najvjerojatnije visoko staklište što će biti objašnjeno u poglavlju 4.2. te se na sobnoj temperaturi polimer nalazi u staklastom stanju.

4.2. Toplinski prijelazi PVP-a

Toplinski prijelazi PVP-a određivani su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) prema metodi opisanoj u eksperimentalnom dijelu rada 3.3. Termogram dobiven diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom prikazan je na *Slici 24*.



Slika 24. Krivulje dobivene DSC-om za PVP

Na krivulji prvog zagrijavanja vidljiv je široki endotermni pik u rasponu temperatura od 60 do 150 °C koji se pripisuje isparavanju vode adsorbirane na čestice PVP praha. Druge egzotermne ili endotermne promjene u prvom ciklusu zagrijavanja nisu vidljive.

Na krivulji dobivenoj tijekom hlađenja nisu vidljive endotermne niti egzotermne promjene.

Na krivulji drugog zagrijavanja vidljiv je samo staklasti prijelaz. Temperatura staklastog prijelaza iznosi 164.4 °C.

Prema literaturnom navodu [10] temperatura staklastog prijelaza PVP-a ovisi o molekulskoj masi, a može biti u rasponu od 100 do 175 °C. Za PVP K-30 koji se koristi u ovom radu literaturna vrijednost temperature staklastog prijelaza iznosi 160 °C. [16] Iz navedenih podataka vidljivo je da se temperatura staklastog prijelaza navedena u literaturi razlikuje za oko 4 °C u odnosu na vrijednost dobivenu u ovome radu što se može pripisati razlici u molekulskoj masi.

Izostanak endotermnih pikova tijekom drugog zagrijavanja koji bi se mogli povezati s taljenjem kristalne faze upućuje na potpuno amorfnu strukturu PVP praha.

U usporedbi sa sintetskim polimerima kao što su poli(vinil klorid), polipropilen i polistiren, poli(vinil pirolidon) ima visoku temperaturu staklastog prijelaza. Kemijske strukture i staklišta za navedene polimere prikazana su u *Tablici 2.* ^[17]

Tablica 2. Karakteristike sintetskih polimera ^[17]

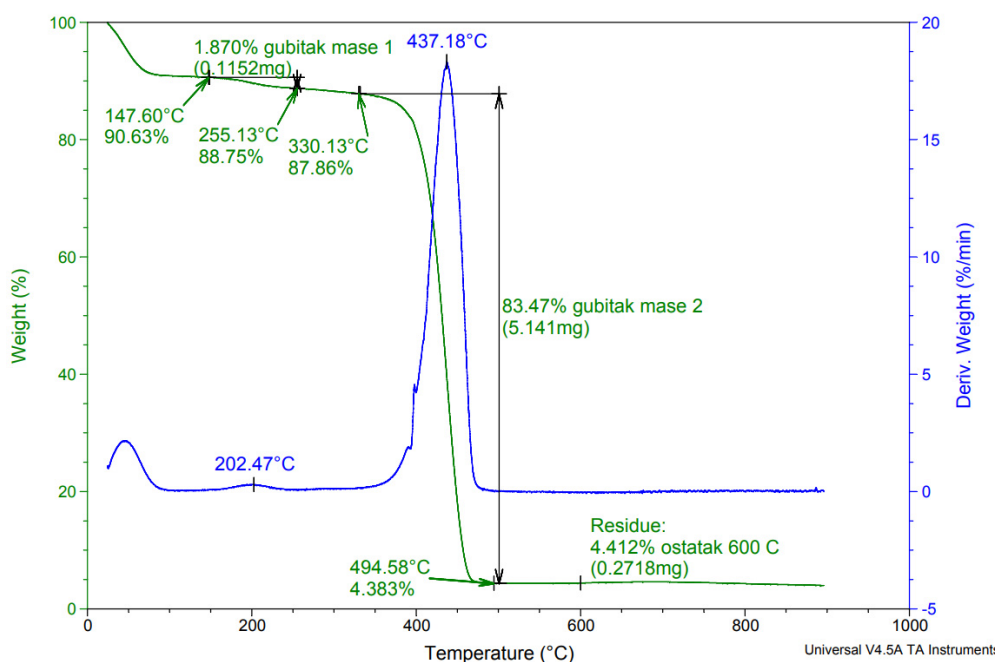
Polimer	PVC	PP	PS
Struktura	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
Staklište	65-85 °C	100 °C	90-110 °C

Iz navedenih podataka vidljivo je da poli(vinil klorid) ima najniže, a polistiren najviše staklište. Glavni razlog tomu je kemijska struktura. Naime, PVC je linearna makromolekula koja sadrži samo atome vodika i klora, dok polistiren sadrži atome vodika i benzenski prsten koji zbog steričkih smetnji smanjuje mogućnost rotacije oko -C-C- veza u glavnom lancu i posljedično pokretljivost lanaca te je stoga staklište PS značajno više u usporedbi sa staklištem PVC-a.

Poli(vinil pirolidon) ima još više staklište od polistirena jer u svojoj kemijskoj strukturi u bočnom lancu ima pirolidonski prsten koji sadrži amidnu skupinu koja je polarna. Polarna skupina povećava međumolekularne sile, međulančano privlačenje i koheziju zbog čega se povećava temperatura staklastog prijelaza.

4.3 Toplinska stabilnost PVP-a

Na *Slici 25*. prikazan je termogram dobiven termogravimetrijskom analizom PVP-a.



Slika 25. Termogram PVP-a

Iz termogravimetrijske krivulje (TG) i diferencijalne krivulje (DTG) vidljivo je da se gubitak mase PVP-a događa u dvije faze.

Prvi gubitak mase odvija se u temperaturnom intervalu od 147.60 do 255.13 °C. Gubitak mase u prvoj fazi iznosi 1.870%, a maksimalna brzina gubitka mase bila je pri 202.47 °C. Ova faza odgovara gubitku vode adsorbirane na čestice praha PVP-a što je već uočeno kod analize uzorka PVP-a diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Drugi gubitak mase odvija se u temperaturnom intervalu od 330.13 do 500 °C. Ova faza odgovara razgradnji PVP polimera. Gubitak mase u drugoj fazi iznosio je 83.47%, a temperatura maksimalne brzine razgradnje bila je pri 437.18 °C. Ostatak uzorka iznosio je 4.412% što odgovara masi od 0.2718 mg.

Usporedba temperatura maksimalnih brzina razgradnje nekih sintetskih polimera prikazana je u *Tablici 3*.

Tablica 3. Temperature maksimalnih brzina razgradnje sintetskih polimera ^[18]

Polimer	PVC	PP	PS
Temperatura maksimalne brzine razgradnje	294 °C	482 °C	411 °C
Kristalnost	Nema kristalnu fazu	Ima kristalnu fazu	Nema kristalnu fazu

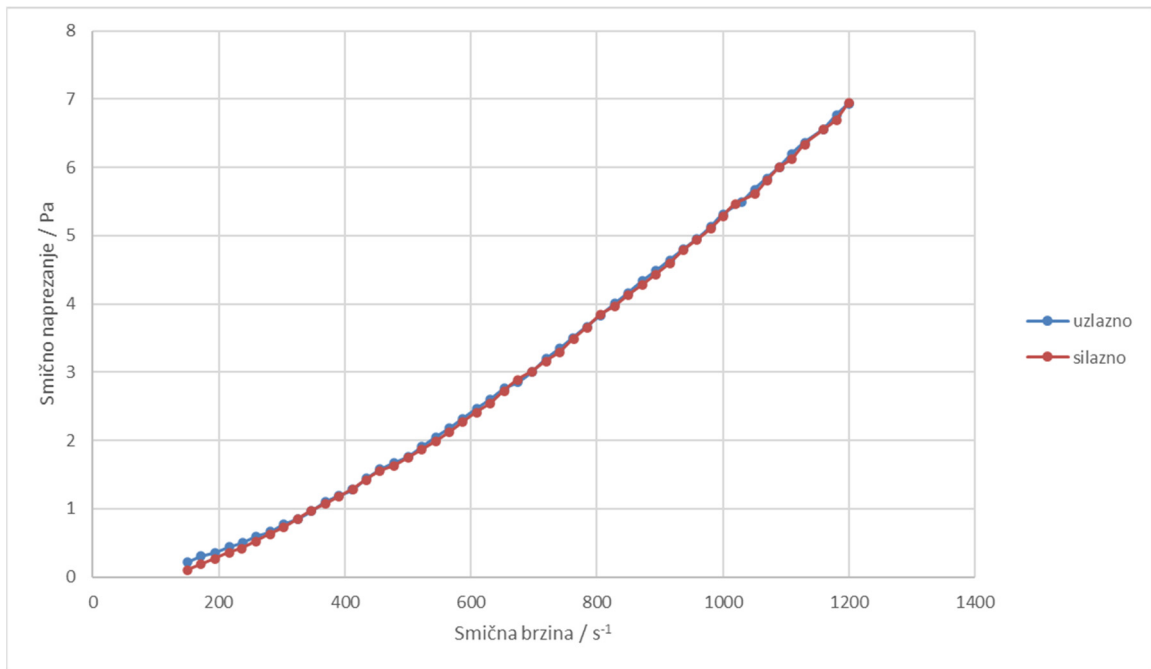
Iz *Tablice 3.* vidljivo je da najvišu temperaturu maksimalne brzine razgradnje ima PP zbog posjedovanja kristalne faze. PVC i PS su amorfni, ne posjeduju kristalnu fazu te zbog toga imaju nižu temperaturu maksimalne brzine razgradnje. Nadalje, PS ima višu temperaturu maksimalne brzine razgradnje od PVC-a jer je više krt te je zbog toga i toplinski stabilniji. PVC ima najmanju temperaturu maksimalne brzine razgradnje i posljedično najmanju toplinsku stabilnost zbog posjedovanja Cl- koji se zagrijavanjem eliminira u obliku HCl-a uz nastajanje nezasićenih dvostrukih skupina. Takve skupine smanjuju toplinsku stabilnost.

PVP je amorfni polimer isto kao i PS, no ima višu temperaturu maksimalne brzine razgradnje zbog prisutnosti polarne amidne skupine u pirolidonskom prstenu koja izaziva jača privlačenja između samih makromolekula, a i jača privlačenja između lanaca polimera što znači da će biti potrebna viša temperatura kako bi se takav polimer razgradio.

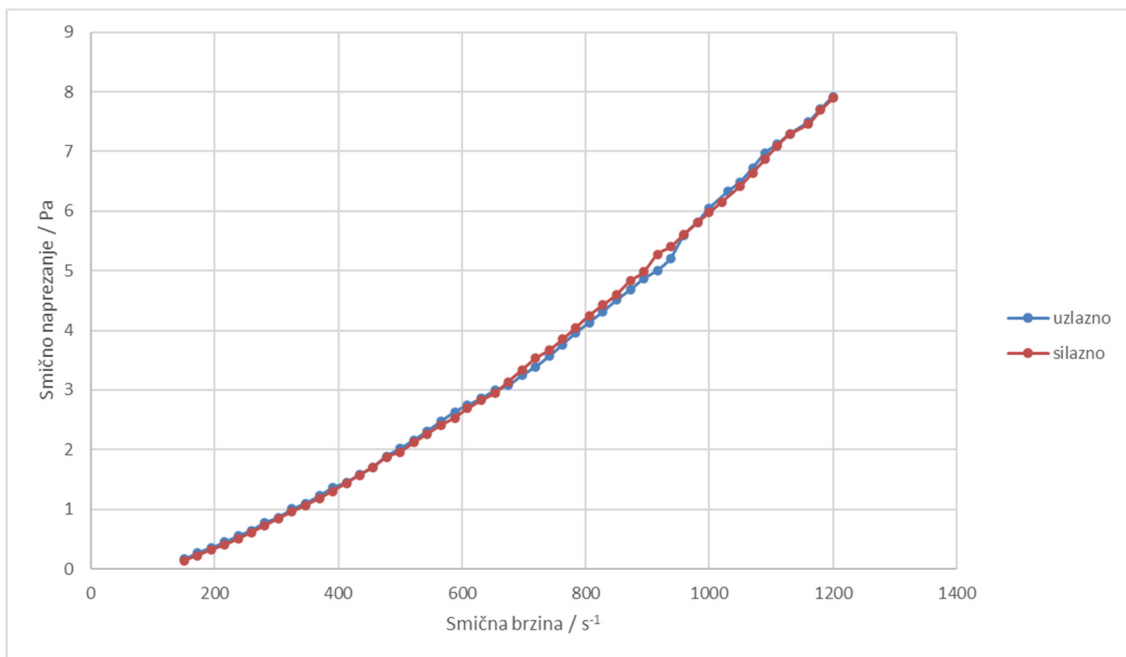
4.4. Reologija vodenih otopina PVP-a

Ispitivanje reoloških svojstava provedeno je kako bi se odredilo reološko ponašanje otopina poli(vinil pirolidona) te pripadajuće viskoznosti.

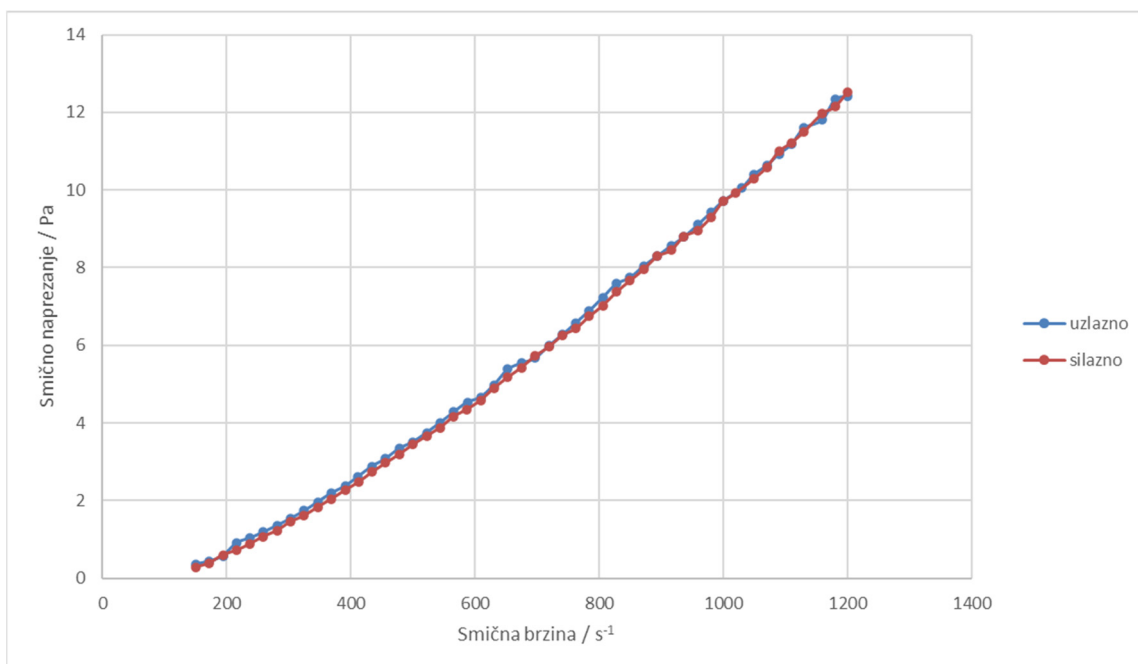
Rezultati dobiveni mjerenjem smičnog naprezanja u funkciji smične brzine za koncentracije 0.005 %, 1 % i 6 % prikazani su na slikama u nastavku (*Slika 26.*, *Slika 27.*, *Slika 28.*). Uzlazno mjerenje je provedeno uz povećanje, a silazno uz smanjenje smične brzine.



Slika 26. Dijagram ovisnosti smičnog napreznaja o smičnoj brzini za vodenu otopinu PVP-a koncentracije 0.005 %

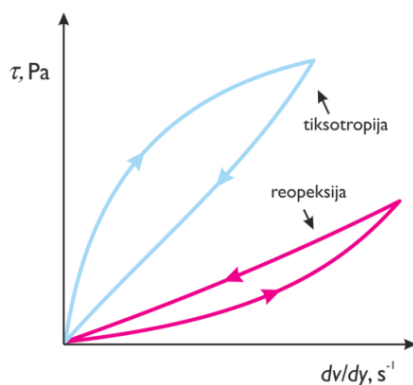


Slika 27. Dijagram ovisnosti smičnog napreznaja o smičnoj brzini za vodenu otopinu PVP-a koncentracije 1 %



Slika 28. Dijagram ovisnosti smičnog napreznja o smičnoj brzini za vodenu otopinu PVP-a koncentracije 6 %

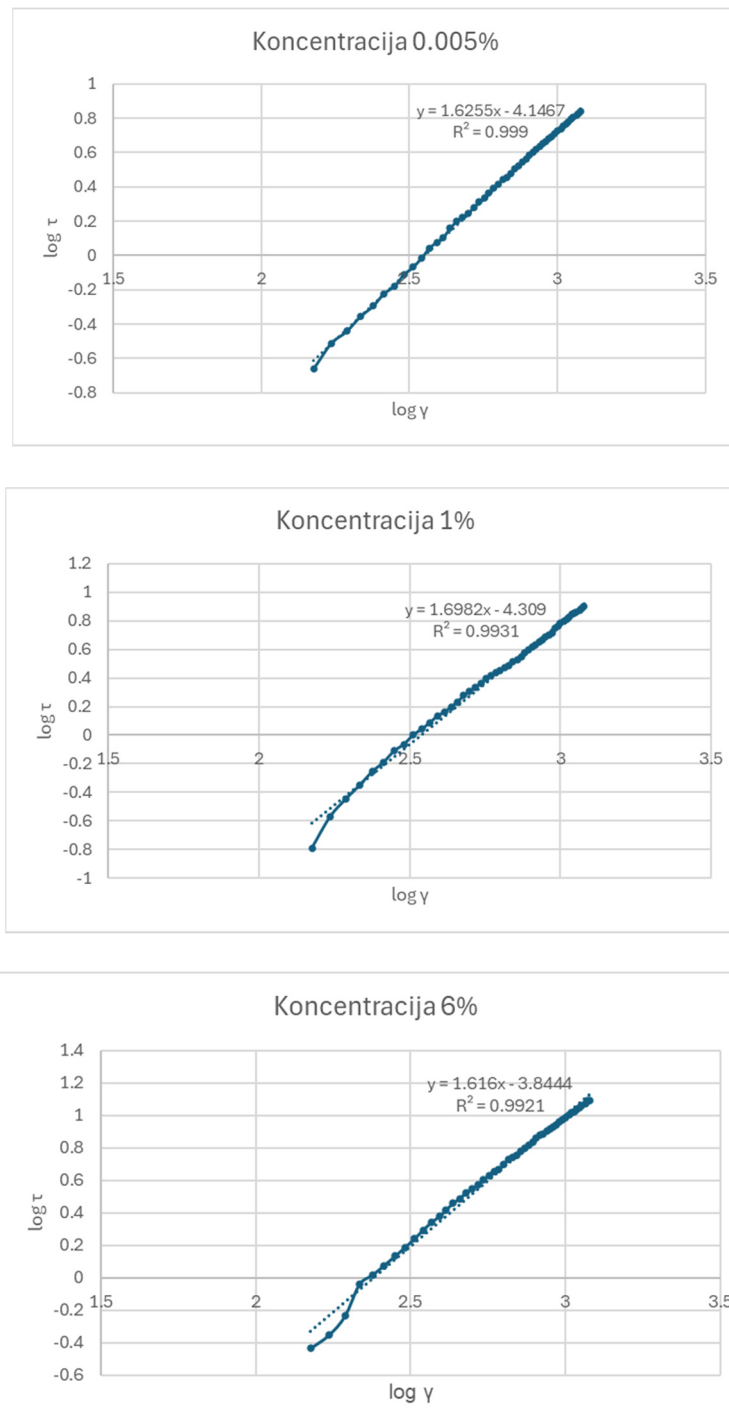
Iz prikazanih dijagrama vidljivo je da su uzlazne i silazne krivulje gotovo identične što znači da u sustavima ne dolazi do pojave reopeksije niti tiksotropije. Kada bi u sustavima dolazilo do navedenih pojava, postojala bi razlika između krivulja dobivenih povećanjem smične brzine (uzlaznih krivulja) i smanjenjem smične brzine (silaznih krivulja) prikazanih na *Slici 29*.



Slika 29. Prikaz tiksotropije i reopeksije [6]

Iz dobivenih dijagrama na *Slikama 26.-28.* zaključuje se da vodene otopine povidona pokazuju ne-Newtonsko ponašanje. Budući da povećanjem smične brzine smično napreznje eksponencijalno raste te da ne postoji granica tečenja, ponašanje se opisuje Ostwald-de Waeleovim modelom (jednadžba 11).

U teorijskom dijelu 2.1.3 navedeno je da su za takve reološke modele karakteristična dva parametra: koeficijent konzistencije (k) i indeks ponašanja toka (n). Kako bi se odredili navedeni parametri, dobivene vrijednosti smičnih napreznja i smičnih brzina su logaritmirane te su vrijednosti parametara k i n dobivene iz jednadžbi pravaca (*Slika 30.*) (*Tablica 4.*)

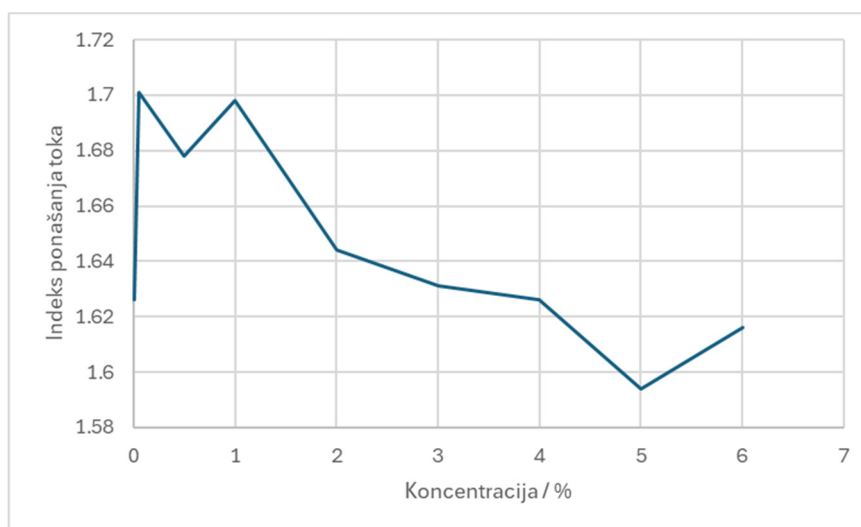


Slika 30. Logaritamska ovisnost smičnog napreznja o smičnoj brzini za odabrane otopine PVP-a

Tablica 4. Parametri reološkog modela

Koncentracija otopine PVP-a	Koeficijent konzistencije (k) / mPa s ⁿ	Indeks ponašanja toka (n)
0.005 %	0.071	1.626
0.05 %	0.044	1.701
0.5 %	0.053	1.678
1 %	0.049	1.698
2 %	0.078	1.644
3 %	0.091	1.631
4 %	0.114	1.626
5 %	0.145	1.594
6 %	0.143	1.616

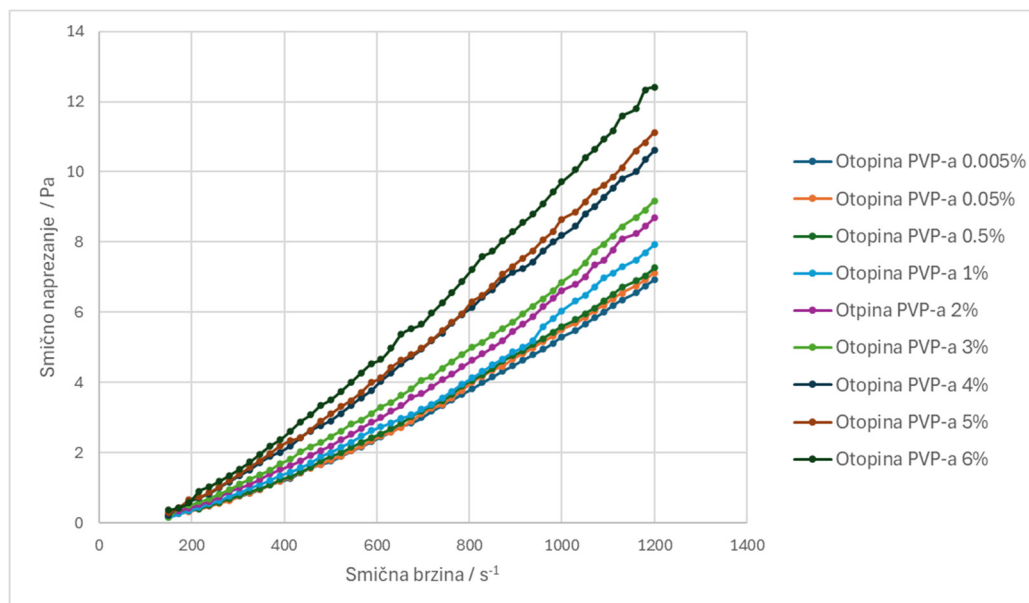
Iz *Tablice 4.* vidljivo je da je indeks ponašanja toka uvijek veći od 1 što nam ukazuje da je ponašanje vodene otopine PVP-a dilatantno, odnosno da viskoznost raste povećanjem smične brzine. Raspon vrijednosti n je od 1.594 do 1.701. Grafički prikaz ovisnosti n o koncentraciji prikazan je na *Slici 31.*



Slika 31. Ovisnost indeksa ponašanja toka o koncentraciji vodene otopine PVP-a

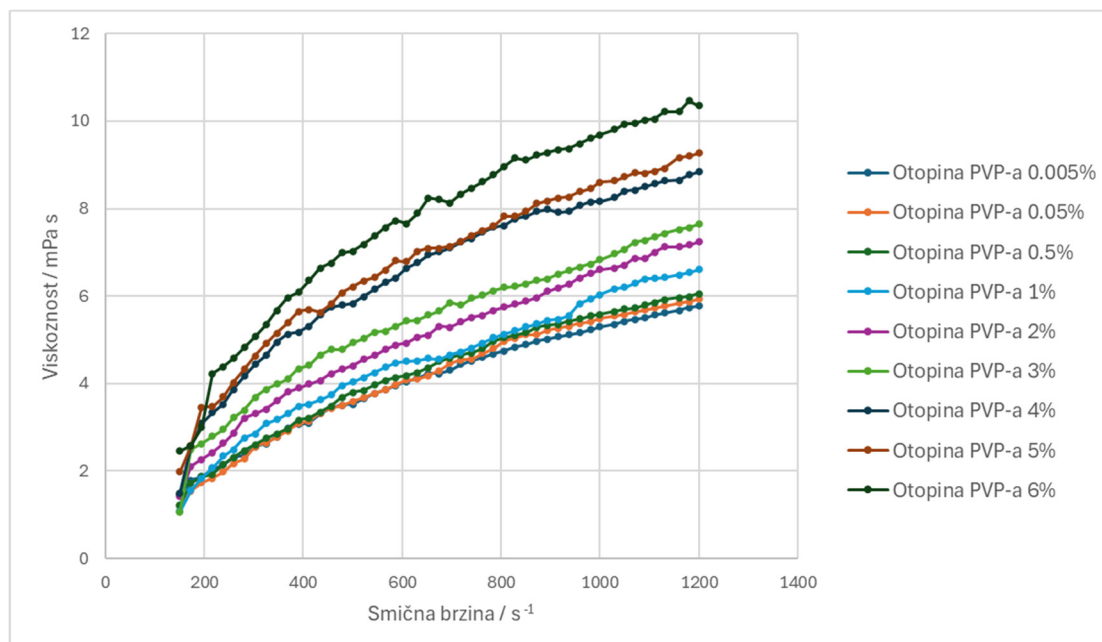
Iz dobivene ovisnosti vidljivo je da indeks ponašanja toka uglavnom opada s porastom koncentracije te varira oko vrijednosti 1.64 ± 0.05 .

Dobiveni dijagram ovisnosti smičnog napreznaja o smičnoj brzini za sve ispitivane vodene otopine PVP-a prikazan je na *Slici 32*.



Slika 32. Dijagram ovisnosti smičnog napreznaja o smičnoj brzini za otopine PVP-a različitih koncentracija

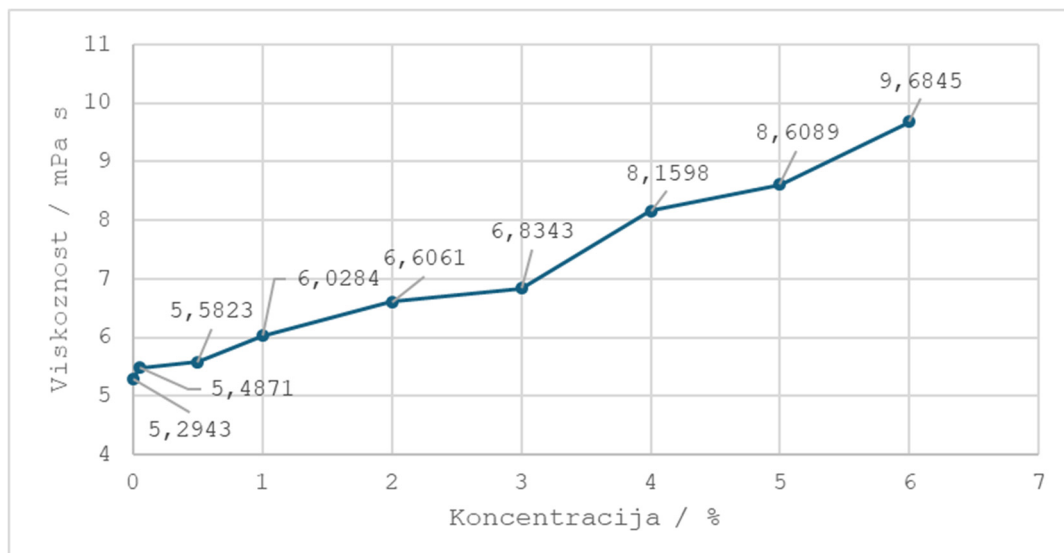
Dobiveni dijagram ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za sve ispitivane otopine PVP-a prikazan je na *Slici 33*.



Slika 33. Dijagram ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini otopina PVP-a različitih koncentracija

Na svim krivuljama koje prikazuju ovisnost smičnog naprežanja o smičnoj brzini primjećuje se eksponencijalni rast što potvrđuje dilatantno ponašanje otopina PVP-a. Na svim krivuljama koje prikazuju ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini vidljivo je da s porastom smične brzine viskoznost raste što također potvrđuje dilatantno ponašanje. S obzirom na to da se viskoznost mijenja ovisno i smičnoj brzini, viskoznost na određenoj smičnoj brzini naziva se prividna viskoznost. Razlog dilatantnog ponašanja otopine PVP-a moglo bi biti zaplitanje lanaca tijekom povećanja smične brzine, što predstavlja povećanje otpora tečenju otopine i stoga utječe na povećanje viskoznosti.

Kako bi se odredila ovisnost prividne viskoznosti o koncentraciji vodene otopine PVP-a pri jednoj smičnoj brzini, napravljen je dijagram te ovisnosti pri smičnoj brzini od 1000 s^{-1} (Slika 34.).



Slika 34. Ovisnost prividne viskoznosti o koncentraciji za sve otopine PVP-a pri smičnoj brzini od 1000 s^{-1}

Iz dijagrama prikazanog na Slici 34. vidljivo je da povećanjem koncentracije PVP-a prividna viskoznost raste.

Reologija bilo koje otopine ili suspenzije određena je volumenom disperzne faze u njoj. Raspršene čestice povećavaju viskoznost izobličavanjem strujnih linija oko pojedinačnih čestica i zbog trenja na površini čestica. Einsteinova jednadžba (14) za tvrde sferične čestice opisuje odnos između koncentracije čvrstih čestica i viskoznosti za razrijeđene sustave. [19]

$$\eta = \eta_{otapala}(1 + 2,5 \phi) \quad (14)$$

gdje je η – viskoznost suspenzije, $\eta_{otapala}$ - viskoznost otapala, ϕ – volumni udio krutih čestica u suspenziji.

Prema jednadžbi 14 ovisnost viskoznosti suspenzije o volumnom udjelu čestica je linearan i upućuje da će povećanje broja čestica u otopini izazvati odgovarajuće, izravno proporcionalno povećanje viskoznosti. ^[19]

Jednadžba 14 može se proširiti na otopine polimera uz pretpostavku da su polimerna klupka u otapalu nepropusne kugle kroz koje otapalo ne može protjecati. Jednadžba 15 prikazuje modificiranu Einsteinovu jednadžbu ^[19] koja se uz navedenu pretpostavku koristi za razrijeđene polimerne otopine (koncentracije ispod 10 %):

$$\eta = \eta_{otapala}(1 + [\eta]c) \quad (15)$$

gdje je η – viskoznost polimerne otopine, $\eta_{otapala}$ - viskoznost otapala u ovom slučaju vode, c – koncentracija polimera u otapalu, $[\eta]$ – intrinzička viskoznost koja je konstanta za određeni par polimer - otapalo.

Modificirana Einsteinova jednadžba (15) upućuje da se povećanjem koncentracije polimera u otopini povećava viskoznost otopine, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu prikazanim na slici 34. Iz podataka prikazanih na slici vidljivo je da povećanjem koncentracije u rasponu od 0,005 do 6 % prividna viskoznost kontinuirano raste u rasponu od oko 5,2 do 9,7 mPa s.

5. ZAKLJUČAK

- Ispitivanje mehaničkih svojstava nije bilo moguće provesti jer PVP ima jako visoku temperaturu staklastog prijelaza (164.4 °C) te je zbog krтости izazvane visokim staklištem pločica PVP-a pri svakoj temperaturi nižoj od staklišta pucala.
- Ispitivanjem toplinske stabilnosti utvrđeno je da PVP ima jako visoku temperaturu maksimalne brzine razgradnje i posljedično jako veliku toplinsku stabilnost. Uzroci tomu su amorfnost struktura i prisutnost polarne amidne skupine u pirolidonskom prstenu koja izaziva jako privlačenje između samih makromolekula i između polimernih lanaca zbog čega je potrebna viša temperatura kako bi se polimer razgradio.
- Ispitivanjem reoloških svojstava utvrđeno je da vodena otopina PVP-a slijedi Ostwald de Waelovo ponašanje s indeksom ponašanja toka $n=1.64\pm 0.05$ što nam ukazuje da je otopina dilatantna. Viskoznost dilatantnih otopina raste s povećanjem smične brzine. Pri istoj smičnoj brzini, s povećanjem koncentracije PVP-a prividna viskoznost se povećava, što je u skladu s modificiranom Einsteinovom jednadžbom.
- Primjena PVP-a česta je u raznim industrijama zbog njegovih dobrih svojstava koja poboljšavaju kvalitetu proizvoda. Koristi se u farmaceutskoj industriji jer je netoksičan i ima visoku topljivost u vodi. PVP se dodaje kao aditiv tabletama jer povećava čvrstoću tableta djelujući kao vezivno sredstvo zbog stvaranja tankih filmova. Također, zbog sposobnosti stvaranja tankih slojeva koristi se u tekstilnoj industriji kao sredstvo za impregnaciju i premazivanje. Koristi se kao aditiv u proizvodnji papira jer povećava njegovu čvrstoću i glatkoću. Zbog velike stabilnosti ima uporabu kao stabilizator u proizvodnji boja i pigmenata.

6. LITERATURA

- [1] Hiemenz P. C., Lodge T. P., Polymer Chemistry, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [2] Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [3] Balani K., Verma V., Agarwal A., Narayan R., Physical, thermal and mechanical properties of polymers, u: Balani K., Verma V., Agarwal A., Narayan R., Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective, New Jersey, 2014, 329-344
- [4] Krevelen van D. W., Nijenhuis te K., Mechanical Properties of Solid Polymers, u: Krevelen van D. W., Nijenhuis te K., Properties of polymers, Elsevier, Amsterdam 2009., 383-504
- [5] URL: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-property/glass-transition-temperature> (pristup: 1. svibnja 2024.)
- [6] Matijašić G., Mehanika fluida, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [7] Lenk R. S., Polymer rheology, Springer, London, 1978.
- [8] Krevelen van D. W., Nijenhuis te K., Limiting Viscosity Number (Intrinsic Viscosity) and Related Properties of Very Dilute Solutions, u: Krevelen van D. W., Nijenhuis te K., Properties of polymers, Elsevier, Amsterdam, 2009., 245-286
- [9] Ramli H., Zainal N. F. A., Hess M., Han Chan C., Basic principle and good practise of rheology for polymers for teachers and beginners, Chemistry Teacher International, 10.1515/cti-2022-0010
- [10] Teodorescu M., Bercea M., Poly(vinilpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54 (2015) 923-943
- [11] Kurakula M., Koteswara Rao G. S. N., Pharmaceutical assessment of polyvinilpirrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition, J Drug Deliv Sci Technol, 10.1016/j.jddst.2020.102046
- [12] URL: <https://www.chemicalcas.com/news/molecular-weight/> (pristup: 30. lipnja 2024.)

- [13] Cheremisinoff N.P., Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis, Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [14] Marković G., Marinović-Cincović M., Jovanović V., Samaržija-Jovanović S., Polymer characterization (II), u: Mendez-Vilas A., Solano-Martin A., Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects, Formatex Research Center, Spain, 2016., 397-403
- [15] Bashir S., Ng H. M., Omar S., Ramesh K., Ramesh S., Saidi N. M., Thermogravimetric Analysis of Polymers, (2018), 10.002/0471440264.pst667
- [16] Simerdeep Singh G., Anuprabha M., Tapan P., Abu T. M. Serajuddin, Investigation of thermal and viscoelastic properties of polymers relevant to hot melt extrusion-I: Polyvinylpyrrolidone and related polymer, Journal of Excipients And Food Chemicals, Vol 5 (2014) 32-45
- [17] URL: https://www.researchgate.net/figure/Glass-transition-temperatures-Tg-and-densities-of-selected-polymers_tbl2_337963139 (pristup: 14.7.2024.)
- [18] Novak M., Toplinska svojstva i stabilnost polimera, Zagreb, 2021.
- [19] Duffy, J., Measuring the rheology of polymer solution, <https://cdn.technologynetworks.com/TN/Resources/PDF/WP150324MeasRheologyPolymerSols.pdf> (pristup: 14.7.2024.)

7. POPIS SIMBOLA

A	površina
c	koncentracija
E	Youngov modul elastičnosti
F	sila
k	koeficijent konzistencije
M	molekulska masa polimera
M_o	molekulska masa monomera
N	stupanj polimerizacije
n	indeks ponašanja toka
P	tlak
PP	polipropilen
PS	polistiren
PVC	poli(vinil klorid)
t	vrijeme
T	temperatura
T_g	temperatura staklastog prijelaza
T_t	tecište
v	brzina
γ	smična brzina
η	dinamička viskoznost
η_s	viskoznost čistog otapala
η_{spec}	specifična viskoznost
$[\eta]$	intrinzička viskoznost
ρ	gustoća
σ	vlačno naprezanje
τ	smično naprezanje
τ_0	granica tečenja
ν	kinematička viskoznost
ϕ	volumni udio krutih čestica u suspenziji

8. ŽIVOTOPIS

Valentina Antunović [REDACTED] Osnovnu školu pohađala je od 2008. do 2015. u OŠ „Mladost“ Jakšić, a srednju, Opću gimnaziju u Požegi, od 2015. do 2019. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisala je 2019. godine. Stručnu praksu tijekom prijediplomskog studija Ekoinženjerstvo odrađivala je u Centru za razvoj održivih tehnologija – CROTEH d.o.o.