

**S V E U Č I L I Š T E U S P L I T U**  
**K E M I J S K O – T E H N O L O Š K I F A K U L T E T**

**U L T R A Z V U Č N A R A Z G R A D N J A**  
**P O L I ( E T I L E N – O K S I D A )**

**Z A V R Š N I R A D**

**Xxxxxx Xxxxxx**

*Mat. br. xxx*

*Split, ožujak 20xx. godine*

Završni rad izrađen je u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom dr. sc. XXXX XXXXX, doc. u vremenu od veljače do ožujka 20xx. godine.

*U prvom redu zahvaljujem svom mentoru dr. sc. XxxX XxxX na pomoći, pažnji i strpljivosti koju mi je pružio tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Zahvaljujem se i svima na Zavodu za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade praktičnog dijela bili od velike pomoći.*

*Zahvaljujem se i svojim roditeljima koji su mi svih ovih godina studiranja bili velika potpora.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Primjenom ultrazvuka visoke snage provesti razgradnju vodene otopine poli(etilen-oksida) u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta.
2. Viskozimetrijom razrijeđenih otopina odrediti viskoznosti poli(etilen-oksida) nakon razgradnje ultrazvukom visoke snage.
3. Primjenom Kraemerove, Hugginsove i Schultze-Blaschkeove jednadžbe odrediti granične viskozne brojeve metodom ekstrapolacije.
4. Primjenom Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbe odrediti molekulne mase poli(etilen-oksida) nakon određenog vremena razgradnje te procijeniti utjecaj vremena razgradnje na konačnu molekulnu masu poli(etilen-oksida).

## SAŽETAK

Svrha ovog rada je primjenom ultrazvuka visoke snage provesti razgradnju vodenih otopina poli(etilen-oksida) u vodi u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta i istražiti utjecaj vremena razgradnje na konačnu molekulnu masu poli(etilen-oksida).

Primjenom Cannon-Übbelhodeova viskozimetra izmjerena je viskoznost razrijeđenih otopina pri temperaturi 30 °C. Određivanje graničnih viskoznih brojeva provedeno je pomoću Hugginsove, Kreamerove i Schultze-Blaschkeove jednadžbe metodom ekstrapolacije.

Primjenom Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbe određene su molekularne mase poli(etilen-oksida) nakon određenog vremena razgradnje. Utvrđeno je da ultrazvuk visoke snage dovodi do značajnog i vrlo brzog smanjenja molekularne mase poli(etilen-oksida).

# SADRŽAJ

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. UVOD .....</b>                                                          | <b>1</b>  |
| <b>2. OPĆI DIO .....</b>                                                      | <b>2</b>  |
| <b>2.1. Molekulna masa polimera .....</b>                                     | <b>2</b>  |
| <b>2.2. Viskoznost polimernih otopina .....</b>                               | <b>3</b>  |
| <b>2.2.1. Određivanje molekularne mase iz graničnog viskoznog broja .....</b> | <b>9</b>  |
| <b>2.3. Ultrazvuk .....</b>                                                   | <b>10</b> |
| <b>2.3.1. Princip ultrazvučne razgradnje .....</b>                            | <b>13</b> |
| <b>2.4. Poli(etilen-oksidi) .....</b>                                         | <b>17</b> |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>                                           | <b>19</b> |
| <b>3.1. Metodika .....</b>                                                    | <b>19</b> |
| <b>3.1.1. Materijal .....</b>                                                 | <b>19</b> |
| <b>3.2. Metoda rada i aparatura .....</b>                                     | <b>19</b> |
| <b>3.3. Rezultati i obrada rezultata .....</b>                                | <b>23</b> |
| <b>4. RASPRAVA .....</b>                                                      | <b>40</b> |
| <b>5. ZAKLJUČAK .....</b>                                                     | <b>44</b> |
| <b>6. LITERATURA .....</b>                                                    | <b>45</b> |

## 1. UVOD

Određivanje prosječnih vrijednosti molekulnih masa kao i raspodjele molekulnih masa polimera od velike je praktične važnosti, jer većina njihovih fizičkih, kemijskih i uporabnih svojstava ovisi o njihovim vrijednostima.<sup>1</sup> Vrlo jednostavna, jeftina i često primjenjiva metoda određivanja molekulnih masa je mjerenje viskoznosti polimernih otopina. Molekulna masa povezana je s viskoznošću polimerne otopine preko graničnog broja viskoznosti,  $[\eta]$ . Da bi se pouzdano utvrdila ovisnost  $[\eta]$  o molekulnoj masi za određeni polimer, potrebno je od šest do devet uzoraka različite molekulne mase, ali slične raspodjele molekulnih masa.<sup>2</sup> U slučajevima kad nije moguće proizvesti homolognu seriju polimera procesima polimerizacije ili zbog skupe sinteze, istu je moguće proizvesti iz samo jednog uzorka odgovarajućom metodom razgradnje.

Ultrazvučna razgradnja, odnosno primjena ultrazvuka velike snage, dokazana je i široko korištena metoda za razgradnju polimera u otopinama za proizvodnju homologne serije molekulnih masa. Njena primjena ne dovodi do proširenja raspodjele molekulnih masa i nastanka monomernih jedinica, nema utjecaja ni na kemijsku strukturu bočnih jedinica i zbog toga je nezamjenjiva metoda pri određivanju ovisnosti  $[\eta]$ - $M$  iz samo jednog polimernog uzorka.

Poli(etilen-oksid) (PEO) je relativno jeftin, komercijalno dostupan, vodljiv, vodotopljiv i biorazgradljiv polimer. Temperatura staklastog prijelaza mu je pri  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , talište između  $72$  i  $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ovisno o molekulnoj masi.<sup>3,4</sup> Pokazuje izvrsnu preradljivost i dobra mehanička svojstva. Ovisno o molekulnoj masi, nalazi primjenu kao komponenta ambalažnih materijala i poljoprivrednih filmova, zatim u farmaciji, premazima, kao kruti elektrolit u baterijama, kao materijal za pohranu toplinske energije

Svrha ovog rada je ispitati mogućnost smanjenja molekulne mase PEO u vodenim otopinama primjenom ultrazvuka visoke snage.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Molekulna masa polimera

Prosječne vrijednosti molekulnih masa izravno su povezane s eksperimentalnim metodama određivanja, a najpoznatije su metode koje se osnivaju na utvrđivanju njihovog broja, mase ili volumena. Najvažniji prosjeci relativnih molekulnih masa makromolekulnih sustava jesu brojčani prosjek molekulnih masa i maseni prosjek molekulnih masa, a često se zbog jednostavnosti koristi viskozni prosjek molekulnih masa.<sup>1</sup>

a) Brojčani prosjek relativnih molekulnih masa,  $\overline{M}_n$

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$M_1, M_2, M_3, M_4 \dots M_i$  su molekularne mase pojedinih skupina u smjesi, a  $n_1, n_2, n_3, n_4 \dots n_i$  njihov broj u pojedinoj skupini.  $\overline{M}_n$  se određuje množenjem broja molekula svake skupine s odgovarajućom molekulnom masom pa se njihovim sumiranjem dobiva zamišljena molekularna masa svih prisutnih molekula,  $\sum n_i M_i$ . Njenim dijeljenjem s brojem svih prisutnih molekula dobiva se  $\overline{M}_n$ . Određuje se metodama osmometrije, krioskopije i ebulioskopije.

b) Maseni prosjek relativnih molekulnih masa,  $\overline{M}_w$

Zbrajanjem masenog doprinosa svake pojedine skupine makromolekula u uzorku dobije se  $\overline{M}_w$ :

$$\overline{M}_w = \frac{n_1 M_1}{\sum n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2 M_2}{\sum n_i M_i} \cdot M_2 + \frac{n_3 M_3}{\sum n_i M_i} \cdot M_3 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2)$$

$\overline{M}_w$  se određuje metodama mjerenja intenziteta rasipanja svjetlosti te mjerenjem brzine sedimentacije polimernih molekula ultracentrifugiranjem u otopinama.



d) Viskozni prosjek relativnih molekulnih masa,  $\overline{M}_v$

Vrlo jednostavna i često primjenjiva metoda određivanja molekulnih masa je mjerenje viskoznosti polimernih otopina. Molekulna masa povezana je s viskoznošću polimerne otopine preko graničnog broja viskoznosti,  $[\eta]$ , izrazom koji je prema autorima poznat kao Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžba:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad (3)$$

Viskozimetrijsko mjerenje relativna je metoda određivanja molekulnih masa određenog polimera. Potrebno je prethodno odrediti ovisnost  $\overline{M}_v$  o  $[\eta]$  za veliki raspon molekulnih masa, otapalo i temperaturu, iz koje se zatim izračunaju konstante  $K$  i  $a$ .  $\overline{M}_v$  se tada računa iz izraza (4).

$$\overline{M}_v = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a} \quad (4)$$

## 2.2. Viskoznost polimernih otopina

Dakle, molekulna masa polimera može se vrlo jednostavno odrediti mjerenjem viskoznosti polimernih otopina. Viskoznost ili unutarnje trenje predstavlja otpor kojim se tekućina suprotstavlja tečenju. Pod tečenjem se podrazumijeva kontinuirana deformacija tekućine pod djelovanjem vanjske sile.

Viskoznost suspendiranih sferičnih ili koloidnih čestica,  $\eta$ , prema Albertu Einsteinu ovisi samo o volumnoj frakciji disperzne faze,  $\varphi$ :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi) \quad (5)$$

gdje je  $\eta$  viskoznost otopine,  $\eta_0$  viskoznost otapala a  $\varphi$  se za polimerne otopine sastoji od Avogardovog broja  $N$ , koncentracije  $c$  u  $\text{g cm}^{-3}$ , hidrodinamičkog volumena  $V_h$  otopljenih molekula i njihove prosječne molekulne mase.<sup>5</sup> Viskoznost se najčešće određuje mjerenjem

vremena protjecanja određenog volumena otopine i otapala kroz kapilarni dio staklenog viskozimetra, a rezultat se prikazuje kao relativna viskoznost,  $\eta_r$ :

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (6)$$

gdje su:  $t$  vrijeme protjecanja otopine,  $t_0$  vrijeme protjecanja otapala,  $\eta$  viskoznost otopine i  $\eta_0$  viskoznost otapala.

Specifična ili reducirana viskoznost,  $\eta_{sp}$  dana je izrazom:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta / \eta_0 - 1 \quad (7)$$

Velike razlike u viskoznosti otopina jednakih koncentracija niskomolekulnih i makromolekulnih tvari izravno upućuje na njihovu prirodu. Vrijednosti  $\eta / \eta_0$  dobivaju se mjerenjem pri određenim, konačnim koncentracijama, a njihov se utjecaj otklanja određivanjem granične vrijednosti.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = [\eta] \quad (8)$$

$[\eta]$  je granični viskozni broj ili intrinzička viskoznost, a također se naziva i Staundingerov indeks. Ima dimenzije recipročne gustoće tj.  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  i  $100 \text{ mL g}^{-1}$ .

U tablici 1 dan je prikaz različitog načina izražavanja viskoznosti otopine.

Tablica 1. Nomenklatura kod viskoznosti otopine

| NAZIV                      | SIMBOL I JEDNADŽBA DEFINICIJE                                                               |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| RELATIVNA VISKOZNOST       | $\eta_r = \eta / \eta_0 \approx t / t_0$                                                    |
| SPECIFIČNA VISKOZNOST      | $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta / \eta_0 - 1 = t / t_0 - 1$                                  |
| REDUCIRANA VISKOZNOST      | $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$                                                                |
| LOGARITAMSKI VISKOZNI BROJ | $\eta_{inh} = \ln \eta_r / c$                                                               |
| GRANIČNI VISKOZNI BROJ     | $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{rel} / c$ |

Kod ekstrapolacije na beskonačno razrjeđenje koriste se različite empirijske jednadžbe, kao što su Hugginsova, Kraemerova i Schultze-Blaschkeova jednadžba.

Hugginsova jednadžba ima oblik:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (9)$$

gdje je  $k_H$  je Hugginsova konstanta koja zavisi o otapalu i predstavlja mjeru jakosti otapala.

Kraemerova jednadžba ima oblik:

$$\ln \eta_r / c = [\eta] + k_K [\eta]^2 c \quad (10)$$

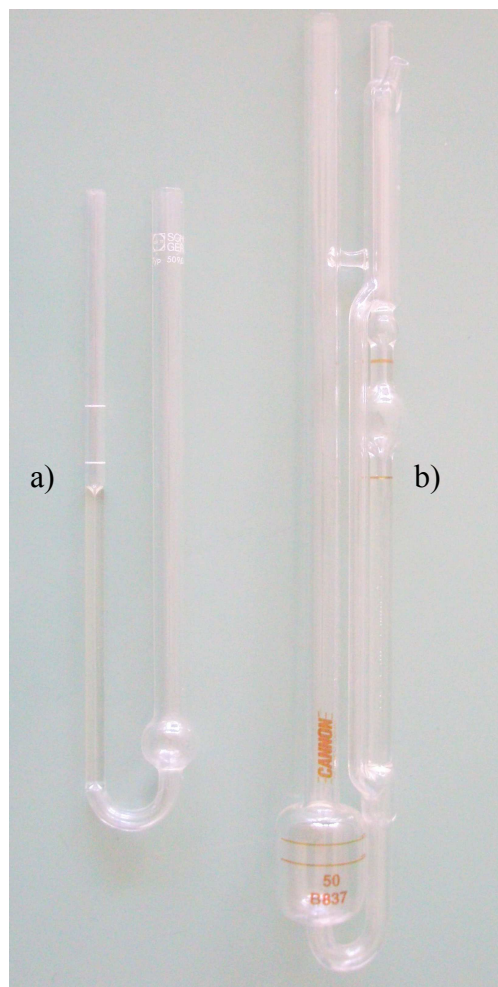
gdje je  $k_K$  Kraemerova konstanta.

Schultze-Blaschkeova jednadžba ima oblik:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (11)$$

gdje je  $k_{SB}$  Schultze-Blascheova konstanta koja u većini slučajeva ima vrijednost 0,27.

Viskoznost razrijeđenih polimernih otopina određuje se upotrebom kapilarnih viskozimetara. Najčešće se koriste Ostwaldov i Cannon-Übbelhodeov (slika 1).



Slika 1. Ostwaldov (a) i Cannon-Übbelhodeov (b) viskozimetar.

Mjerenje se vrši tako da se odredi vrijeme protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilaru ( $t$ ) i vrijeme protjecanja istog volumena otapala ( $t_0$ ). Iz omjera ovih vremena izračunava se  $\eta_{rel}$ .

Jednadžbe protjecanja tekućine kroz kapilaru viskozimetra su:

$$\eta = k \rho t - E \rho / t^2 \quad (12)$$

$$\eta_0 = k \rho_0 t_0 - E \rho_0 / t_0^2 \quad (13)$$

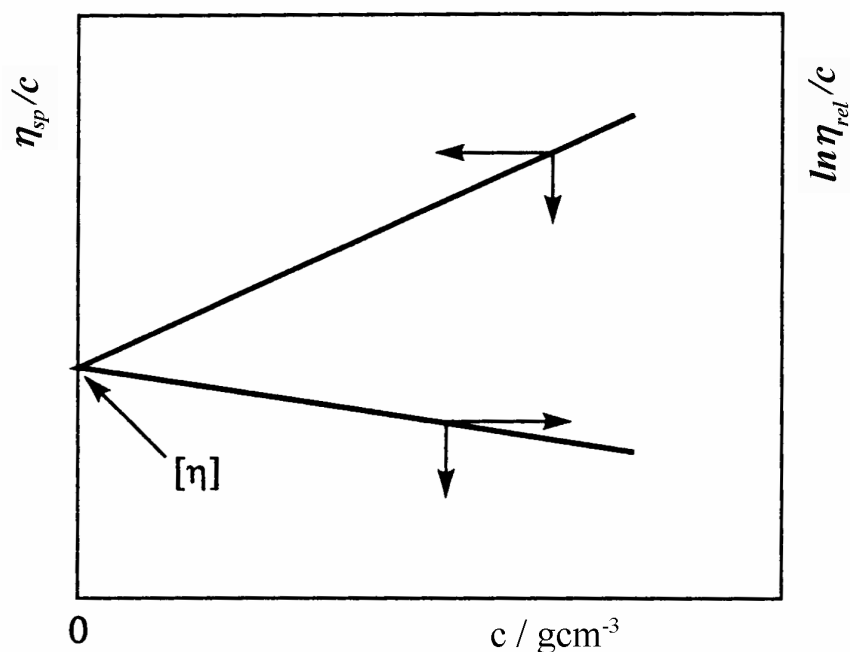
gdje je  $\rho$  gustoća otopine kojoj se određuje viskoznost,  $\rho_0$  gustoća otapala, dok su  $k$  i  $E$  konstante karakteristične za upotrijebljeni viskozimetar.

Viskozimetri se obično konstruiraju tako da je faktor za korekciju kinetičke energije (drugi član iz jednačbe 12 i 13) zanemariv. Povoljna konstrukcija kapilarnog viskozimetra je kada su vremena protjecanja veća od 100 sekundi.

U tom slučaju relativna viskoznost se prikazuje kao:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (14)$$

Relativna viskoznost dobiva se na ovaj način i iz nje se izračunaju druge vrijednosti koje su potrebne za crtanje ovisnosti  $(\eta_{sp} / c)$  odnosno  $(\ln \eta_{rel} / c)$  nasuprot koncentraciji,  $c$ , kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Određivanje graničnog viskoznog broja Hugginsovom i Kraemerovom jednačbom

Prema Hugginsovoj jednadžbi grafički prikaz ovisnosti ( $\eta_{sp} / c$ ) nasuprot  $c$  predstavlja pravac čijom se ekstrapolacijom na nultu koncentraciju dobije granična viskoznost  $[\eta]$  kao odsječak na ordinati, a  $k_H [\eta]^2$  predstavlja nagib pravca iz kojeg se odredi konstanta  $k_H$ . Što je nagib veći otapalo je bolje, potpunije je i otapanje.

Ekstrapolacija se može obaviti i po Kraemerovoj jednadžbi, gdje grafički prikaz ovisnosti ( $\ln \eta_{rel} / c$ ) nasuprot  $c$  predstavlja pravac čijom se ekstrapolacijom na nultu koncentraciju dobije granična viskoznost  $[\eta]$  kao odsječak na ordinati, a  $k_K [\eta]^2$  predstavlja nagib pravca iz kojeg se odredi konstanta  $k_K$ .

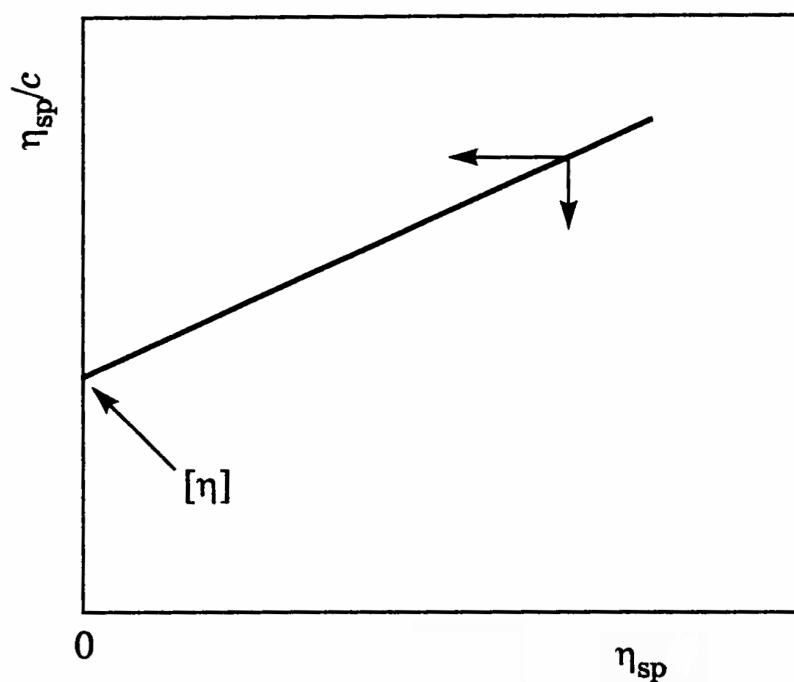
Prema Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi, grafički prikaz ovisnosti ( $\eta_{sp} / c$ ) nasuprot  $\eta_{sp}$  predstavlja pravac čijom se ekstrapolacijom na nultu vrijednost  $\eta_{sp}$  dobije granična viskoznost  $[\eta]$  kao odsječak na ordinati, a  $k_{SB} [\eta]$  predstavlja nagib pravca iz kojeg se odredi konstanta  $k_{SB}$  (slika 3).

Za uspješno izvođenje mjerenja postavljena su dva uvjeta:

1. ekstrapolirani Hugginsovi i Kraemerovi pravci sijeku se pri nultoj koncentraciji,
2. suma konstanti nagiba Hugginsove i Kraemerove jednadžbe treba biti:

$$k_H + k_K = 0,5 \quad (15)$$

Ako nije ispunjen jedan od dva uvjeta znači da se javljaju ionski efekti, molekulne agregacije ili drugi problemi.<sup>6</sup>



Slika 3. Određivanje graničnog viskoznog broja Schultze-Blascheovom jednađbom

### 2.2.1. Određivanje molekulne mase iz graničnog viskoznog broja

Molekulna masa povezana je s viskoznošću polimerne otopine preko graničnog viskoznog broja Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednađbom (3). Vrijednosti konstanti  $K$  i  $a$  u ovoj jednađbi određuju se eksperimentalno tako da se većem broju homogenih polimernih frakcija odrede molekulne mase jednom od apsolutnih metoda, kao što je ultracentrifugiranje ili metoda rasipanja svjetla, pa se iz logaritamskog oblika *Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada* jednađbe (17) dobije konstanta  $K$  kao odsječak na ordinati, a konstanta  $a$  kao nagib pravca.

$$\log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v \quad (17)$$

Da bi se pouzdano utvrdila ovisnost  $[\eta]$  o molekulnoj masi za određeni polimer, potrebno je od šest do devet uzoraka različite molekulne mase, ali slične raspodjele molekulnih masa.<sup>2</sup>

Za mnoge polimere moguće je različitim sintetskim metodama dobiti potrebnu homolognu seriju različitih molekulnih masa. Međutim, u slučajevima kad nije moguće proizvesti homolognu seriju polimera procesima polimerizacije ili je sinteza skupa, istu je moguće proizvesti iz samo jednog uzorka odgovarajućom metodom razgradnje.

Razgradnja polimera se može provesti na nekoliko načina, dok je kontrolirano smanjenje molekulne mase moguće postići samo ako ne dolazi do statističke razgradnje uzorka. Smanjenje molekulne mase moguće je ostvariti toplinskom, kemijskom, mehaničkom, te enzimatskom razgradnjom ili dovođenjem energije zračenja. Toplinska i kemijska razgradnja su statistički procesi koji dovode do nastanka neželjenih monomera ili oligomera, a mogu dovesti i do promjena u kemijskoj mikrostrukturi bočnih skupina. Nasuprot tome, mehanička ili ultrazvučna razgradnja daju veće segmente lanaca, bez stvaranja monomernih jedinica. Ipak, mehanička razgradnja nije primjenjiva za kontrolirano smanjivanje molekulne mase.

Ultrazvučna razgradnja, odnosno primjena ultrazvuka velike snage, dokazana je i široko korištena metoda za razgradnju polimera u otopinama za proizvodnju homologne serije molekulnih masa. Njena primjena ne dovodi do proširenja raspodjele molekulnih masa i nastanka monomernih jedinica i zbog toga je nezamjenjiva metoda pri određivanju ovisnosti  $[\eta]$  o molekularnoj masi iz samo jednog polimernog uzorka. Polidisperznost se vrlo malo mijenja s vremenom razgradnje ultrazvukom, čak i ako je originalni uzorak imao široku raspodjelu. Spektroskopske analitičke metode pokazuju da ultrazvuk nema utjecaja ni na kemijsku strukturu bočnih skupina. Naime, u biopolimerima velike bočne skupine ostaju netaknute sve dok je njihova duljina ispod minimalne duljine osnovnog polimernog lanca.<sup>2</sup>

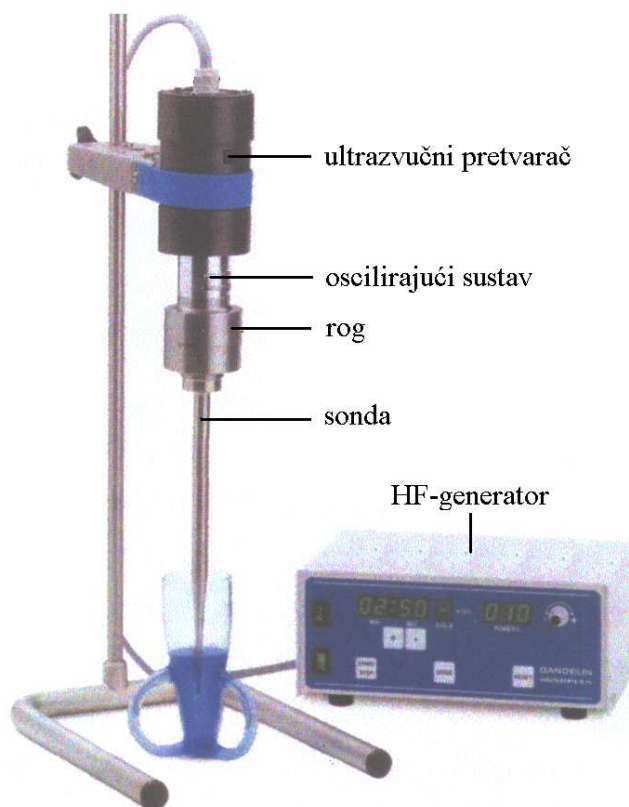


## 2.3. Ultrazvuk

Ultrazvuk obuhvaća široki zvučni spektar od 20 kHz do 100 MHz. Postoje dvije osnovne vrste ultrazvučnih uređaja, tj. oni koji proizvode ultrazvuk niskog intenziteta (*e. low intensity ultrasound*) i oni koji proizvode ultrazvuk velike snage (*e. high power ultrasound*). Ultrazvučni uređaji velike snage najčešće djeluju u području frekvencija od 20 do 100 kHz. Istraživanja djelovanja ultrazvuka velike snage novijeg su datuma - intenzivna primjena ovih uređaja započela je 80-tih godina prošlog stoljeća, ubrzo nakon pojave jeftinih i pouzdanih laboratorijskih generatora ultrazvuka visokog intenziteta.<sup>7</sup> Danas ultrazvuk ima vrlo široku primjenu. Koriste se u prehrambenoj industriji, laboratorijima, bolnicama i industrijskim istraživanjima gdje rješavaju različite zadatke u pripremi uzoraka, kontroli kvalitete, te znanstvenim istraživanjima. Primjeri primjene su:<sup>8</sup>

- intenzifikacija i/ili poboljšavanje specifičnih operacija prehrambene industrije, kao što su pasterizacija, sterilizacija, emulgiranje, disperzija, homogenizacija, ekstrakcija, pročišćavanje otpadnih voda, te kao brza analitička metoda kojom se dobivaju fizikalno-kemijska svojstva hrane
- cijepanje stanica (ekstrakcija mikroorganizama, stanica tkiva)
- homogenizacija tekućina, emulgiranje tekućina koje se teško miješaju, uklanjanje plinova iz tekućina
- dispergiranje aglomerata
- ubrzavanje kemijske reakcije
- u medicini (dijagnostičko sredstvo-ultrazvučni pregledi, terapijsko sredstvo u području fizikalne medicine, destruktivno sredstvo u kirurgiji), za estetske svrhe
- priprema uzorka u analiziranju okoliša (analiza muljeva, tla i sl.)
- ultrazvučna kemija (*e. sonochemistry*)

U ovom radu korišten je uređaj koji proizvodi ultrazvuk velike snage, SONOPULS HD2200 (slika 4). Princip rada ultrazvuka velike snage je osniva se na pretvaranju električne energije u ultrazvuk visoke snage s visokim amplitudama.



Slika 4. Uređaj za proizvodnju ultrazvuka velike snage, SONOPULS HD2200.

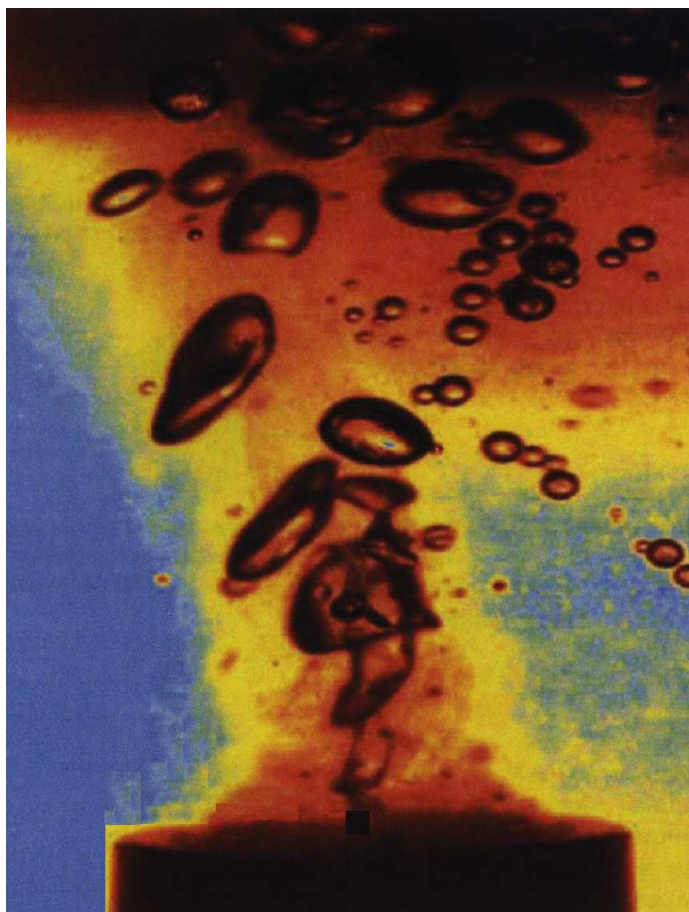
Generator visoke frekvencije (HF-generator) prevodi ulaznu snagu električne energije (snaga frekvencije 50/60 Hz) u snagu visoke frekvencije od 20 kHz. Ultrazvučni pretvarač (*e. ultrasonic converter*) povezan na HF-generator prevodi snagu visoke frekvencije iz HF generatora u ultrazvuk, prevodeći je tako u oblik mehaničke energije. Naime, sonda (*e. probe*) koja se uranja u uzorak i koja prenosi vibracije u uzorak, povezana je s ultrazvučnim pretvaračem preko tzv. standardnih ili pobuđivačkih rogova (*e. standard or booster horns*). Oni služe kao mehanički pretvornici, prenose oscilacije na sonde, te pojačavaju amplitudu zahvaljujući svojoj specijalnoj konstrukciji. Postoji velik broj standardnih ili pobuđivačkih rogova za ultrazvučnu razgradnju na koje se montiraju odgovarajuće sonde. Zbog navedenog i vrh sonde također vibrira na frekvenciji 20 kHz s vrlo visokom amplitudom. Amplituda

vibracija se tijekom rada održava konstantnom, pa je ponovljivost procesnih parametara osigurana.

Ultrazvučna razgradnja se može provesti u kontinuiranom (*e. continuous*) i pulsirajućem načinu rada (*e. pulse mode*). Kontinuirani način rada je onaj kod kojeg je intenzitet ultrazvuka stalan. Kod pulsirajućeg načina rada, koji je podijeljen na aktivne i pasivne intervale, djelovanje ultrazvuka se u pasivnom intervalu prekida, a ovakav način rada se provodi sa svrhom sprječavanja pretjeranog zagrijavanja otopine koje uzrokuje djelovanje ultrazvuka.

### **2.3.1. Princip ultrazvučne razgradnje**

Razvijene su mnoge teorije koje pokušavaju objasniti kako djelovanje zvuka visoke frekvencije od oko 20 kHz, dovodi do cijepanja kemijskih veza, te koji sve parametri utječu na kemijske reakcije izazvane djelovanjem zvuka visoke frekvencije (sonokemijske reakcije). Svim teorijama je zajedničko da je za sonokemijske reakcije odgovoran proces stvaranja, rasta i rasprskavanja mjehurića u otopinama izloženim zvuku visoke frekvencije.<sup>9</sup> Zvučni valovi iz ultrazvučnog generatora uzrokuju lokalizirane promjene tlaka u otopini što dovodi do adijabatske pretvorbe molekula otapala iz tekuće u plinovitu fazu, pri čemu nastaju mjehurići čije su dimenzije reda veličine do 100  $\mu\text{m}$ . Mjehurići rastu uslijed difuzije para u njihovu unutrašnjost i kada mjehurići dosegnu maksimalne dimenzije (kritični promjer od oko 250  $\mu\text{m}$ )<sup>10</sup> dolazi do njihovog rasprskavanja. Oni se rasprsnu u mikrosekundama (oko 20  $\mu\text{s}$ ) uz veliku energiju, a cijeli proces se naziva akustična kavitacija.



Slika 5. Stvaranje i rasprskavanje mjehurića plina u tekućini prilikom djelovanja ultrazvuka.

Raspadanjem mjehurića nastaje snažno smično elongacijsko polje u otopini. Ova smična polja zajedno s udarnim valom kao posljedicom rasprskavanja kavitacijskih mjehurića dovode do cijepanja polimernih lanaca u otopini. Polimerni lanci se cijepaju u svom gravitacijskom centru zahvaljujući ravnomjernoj raspodjeli hidromehaničkih sila u elongacijskom polju. Velike polimerne molekule brže se razgrađuju zahvaljujući velikim hidrodinamičkim interakcijama s otapalom u smičnom elongacijskom polju. Molekulna masa polimera eksponencijalno opada s vremenom ultrazvučne razgradnje i nakon određenog vremena razgradnje postiže gotovo konstantnu konačnu vrijednost. Naime, ispod određene duljine lanca, odnosno molekulne mase, hidrodinamičke sile nisu dovoljno velike da bi uzrokovale cijepanje polimernih lanaca. Minimalna molekulna masa koja se može postići ultrazvučnom razgradnjom ovisi ponajviše o vrsti polimera i energije ultrazvuka.

Ne postoje dokazi o bilo kakvoj interakciji između zvučnih valova i polimernih lanaca, već je ultrazvučna razgradnja posljedica utjecaja ultrazvuka na otapalo.<sup>10</sup>

Prolazak longitudinalnog zvučnog vala kroz otopinu može se opisati preko zvučnog tlaka u otopini:<sup>10</sup>

$$P_A = P_M \sin(2\pi vt) \quad (18)$$

$P_A$  – zvučni tlak u otopini

$P_M$  – amplituda zvučnog vala

$v$  – frekvencija zvučnog vala

Budući da je raspadanje mjehurića adijabatski proces, može se odrediti maksimalna temperatura,  $T_{max}$ , i maksimalni tlak,  $p_{max}$ , koji nastaju kavitacijom:<sup>11,12</sup>

$$T_{max} = T P_M (\kappa - 1) / p \quad (19)$$

$$p_{max} = p (p_M(\kappa - 1) / p)^{\kappa / (\kappa - 1)} \quad (20)$$

$T$  – sobna temperatura

$p$  – tlak u mjehurićima prije rasprskavanja

$\kappa$  – omjer specifičnih toplinskih kapaciteta pri konstantnom tlaku i volumenu (politropski omjer para otapala).

Jednadžbe predviđaju temperature u području od nekoliko tisuća Kelvina i tlakove od nekoliko stotina atmosfera, ovisno o sustavu. Ovi ekstremni uvjeti su uglavnom odgovorni za sonokemijske reakcije, jer pri ovim uvjetima dolazi do nastajanja slobodnih radikala i porasta kemijske reaktivnosti. U razrijeđenim otopinama, utjecaj oslobođene topline je od vrlo malog značaja za razgradnju polimera budući da su ove tzv. "vruće zone" (*e. hot spot*) lokalnog karaktera i da bi se trebale ohladiti za manje od 1  $\mu$ s, pa polimerne molekule nemaju vremena difundirati i doći do tih područja u tako kratkom vremenu. Prema tome kemijski utjecaji ultrazvuka ne nastaju u izravnoj interakciji s molekulnim vrstama, već ultrazvučna kemija

prije svega proizlazi iz akustične kavitacije koja služi kao djelotvorno sredstvo za koncentriranje difuzne energije zvuka.<sup>7</sup>

Istraživani su utjecaji različitih parametara na ultrazvučnu razgradnju polimera kao što su: početna molekularna masa polimera, koncentracija i viskoznost polimerne otopine, temperatura, napon para otapala i interakcije polimer-otapalo, snaga ultrazvuka itd.

Utvrđeno je da se konstanta brzine ultrazvučne razgradnje poli(etilen-oksida), poli(akrilamida), poli(butil-akrilata) i poli(metil-akrilata) ne mijenja u ovisnosti o početnoj molekularnoj masi, odnosno da brzina ultrazvučne razgradnje ne ovisi o početnoj molekularnoj masi polimera. Isto tako, minimalna molekularna masa koja se može postići ultrazvučnom razgradnjom ne ovisi o početnoj molekularnoj masi polimera.<sup>13</sup>

Porast koncentracije polimerne otopine dovodi do smanjenja konstante brzine ultrazvučne razgradnje polimera.<sup>9,14-16</sup> To je stoga što je pri većim koncentracijama veća i viskoznost otopina što smanjuje smicanje oko rasprskavajućih mjehurića. S druge strane, pri većim koncentracijama polimerni lanci su međusobno isprepleteni zbog čega su manje izloženi hidrodinamičkim silama oko rasprskavajućih mjehurića.

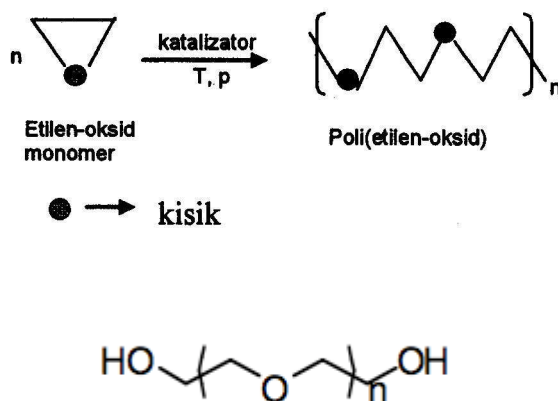
Porastom temperature povećava se napon para otapala što dovodi do pojačanog ulaska para otapala u kavitacijske mjehuriće za vrijeme njihovog rasta. To ima za posljedicu prigušen udar pri rasprskavanju mjehurića (*e. cushioning effect*), a time i smanjenje brzina ultrazvučne razgradnje. Najveća brzina ultrazvučne razgradnje postiže se u vodenim otopinama, koje imaju najniži napon para, a razgradnja progresivno opada s povećanjem napona para otapala.<sup>13</sup>

Utvrđeno je da je brzina ultrazvučne razgradnje veća u boljim otapalima, zbog toga što se polimer nalazi u izduženoj konformaciji koja je podložnija ultrazvučnoj razgradnji, a ne u formaciji klupka, u kojoj je vjerojatnost cijepanja uzrokovana smicanjem manja.<sup>14</sup>

Brzina ultrazvučne razgradnje raste s porastom intenziteta ultrazvuka.

## 2.4. Poli(etilen–oksid)

Poli(etilen–oksid) (PEO) najjednostavniji je polieter, opće formule  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ . Nastaje lančanom polimerizacijom monomera etilen–oksida (slika 6).



Slika 6. Shematski prikaz polimerizacije etilen-oksida monomera

Jednostavna struktura makromolekula PEO izgrađena je od ponavljanih jedinica  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  što omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. PEO je stoga kristaličan polimer, stupnja kristaličnosti iznad 70%,<sup>3,4</sup> tališta 72-76°C, ovisno o molekularnoj masi. Budući da u strukturi sadrži kisikov atom toplinski je nestabilan, no s druge strane to mu omogućava miješanje s drugim polimerima (npr. PVC-om) povezivanjem preko vodikovih veza. PEO podliježe utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju.<sup>17</sup>

PEO je polimer relativno novijeg datuma koji svoju široku i raznoliku primjenu pronalazi zahvaljujući svojstvima vodotopljivosti i biorazgradljivosti što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom.<sup>18</sup> Nadalje, relativno je jeftin, komercijalno dostupan u širokom rasponu molekularnih masa ( $1 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^6$ ), a pokazuje i svojstvo električne vodljivosti (polielektrolit). Pri sobnoj temperaturi otapa se u vodi u svim omjerima. Otopine polimera većih molekularnih masa ljepljive su već pri vrlo malim koncentracijama (manjim od 1 %). Pri koncentracijama većim od 20 % otopina postaje elastični gel. PEO je osim u vodi topljiv i u nekoliko organskih otapala (kloroform, dikloretna, benzen, toluen).

Ovisno o molekularnoj masi može se koristiti u:

- a) farmaciji: zbog svojstva da se lako ispire s kože, lako pjenu i otapa koristi se u različitim vodotopljivim proizvodima,
- b) kozmetici: budući da je vodotopljiv i neagresivan koristi se kao djelotvorno otapalo i može povećati apsorpciju preko kože i tako povećati učinkovitost pojedinih dodataka, te se stoga koristi u cijelom asortimanu kozmetike,
- c) ambalaži: folije PEO-a su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji, poljoprivedi,
- d) litijским polimernim ćelijama: budući da PEO pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija sendvič strukture, u kojima je polimerni elektrolit između Li-anode i kompozitne katode.<sup>19</sup> Takve baterije sadrže više energije po jedinici mase od drugih Li-ion baterija.

Nedostatak PEO-a kao polimernog elektrolita je visoki stupanj kristalčnosti, a vodljivost se ne može odvijati u kristalu gdje segmenti lanca nisu mobilni, pa mu je pri sobnoj temperaturi vodljivost manja od  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ .<sup>20</sup> Povećanje vodljivosti PEO-a postiže se kopolimerizacijom s drugim monomerima, čime se smanjuje sposobnost lanaca PEO da prave kristale. Na taj način povećava mu se udio amorfne faze u kojoj se primarno i odvija migracija iona. Na sličan način djeluje i dodatak omekšavala poli(etilen-glikola), koji smanjuje udio kristalne faze. Vodljivost PEO-a može se također povećati dodatkom različitih metalnih soli.

Obzirom da posjeduje veliku toplinu taljenja PEO se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije.

Molekule PEO-a mogu imati specifičnu strukturu zvjezdatog oblika koju karakterizira veliki broj lanaca iste veličine koji se granaju iz male jezgre. Važan je kao modelni materijal za usporedbu utjecaja grananja na reologiju i morfologiju. Zanimljiva je primjena ovog polimera kao enzimskog imobilizatora, reološkog modifikatora i površinski aktivne tvari. Optička i mehanička svojstva polimera ovise o konformaciji polimernih lanaca.

Vrše se istraživanja u svrhu uporabe PEO-a kao materijala za kontrolirano otpuštanje aktivne komponente lijekova.<sup>18</sup>



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Metodika

##### 3.1.1. Materijal

U radu je korišten prah poli(etilen-oksida) sljedećih značajki:

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| POLIMER                       | POLI(ETILEN-OKSID)  |
| OZNAKA                        | PEO                 |
| PROIZVOĐAČ                    | Sigma Aldrich       |
| TALIŠTE, $T_f/^\circ\text{C}$ | 65 $^\circ\text{C}$ |

Kao otapalo korištena je redestilirana voda.

#### 3.2. Metoda rada i aparatura

Početna otopina PEO dobivena je otapanjem 1,25 g PEO u redestiliranoj vodi pri čemu je dobivena otopina koncentracije  $0,005 \text{ g cm}^{-3}$ . Otapanje je provedeno u odmjernoj tikvici od 250 mL. Da bi se ubrzalo otapanje PEO, otopina se oprezno zagrije (talište  $65^\circ\text{C}$ ) i ostavi preko noći. Kada je PEO potpuno otopljen odmjerna tikvica napuni se do oznake vodom pri sobnoj temperaturi.

Ultrazvučna razgradnja otopina PEO provedena je ultrazvučnim homogenizatorom SONOPULS HD 2200 (Bandelin, Njemačka). Za razgradnju je korištena sonda oznake DH 13 G, izrađena od visokokvalitetne titanove legure i dijamantom presvučene površine. Frekvencija ultrazvuka iznosila je 20 kHz, a izlazna snaga 108 W. Razgradnja je provedena u tzv. pulsirajućem načinu rada (e. pulse mode), koji je podijeljen na aktivne i pasivne intervale, a da bi se spriječilo pretjerano zagrijavanje otopine koje uzrokuje djelovanje ultrazvuka. Aktivni interval je podešen u trajanju od 0,6 sekundi, a pasivni u trajanju od 0,4 sekunde.

100 mL otopine PEO koncentracije  $0,005 \text{ g cm}^{-3}$  otopine uliveno je u staklenu čašu od 250 mL i ultrazvučno razgrađivano kroz 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta. Razgradnja je vršena pri  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ . Budući da djelovanje ultrazvuka dovodi do zagrijavanja otopine, staklena čaša s otopinom

stavi se u hladnu vodu, a konstantnost temperature se provjeravana je u intervalima od 5 minuta.

Nakon isteka odgovarajućeg vremena razgradnje, pripremljene su otopine PEO koncentracija 0,005, 0,004, 0,003, 0,002 i 0,001 g cm<sup>-3</sup> za viskozimetrijska mjerenja razrjeđenjem početne otopine, kako slijedi:

| c (PEO) / g cm <sup>-3</sup> | V <sub>1</sub> / mL | V <sub>2</sub> / mL |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| 0,005                        | 25                  | 0                   |
| 0,004                        | 20                  | 5                   |
| 0,003                        | 15                  | 10                  |
| 0,002                        | 10                  | 15                  |
| 0,001                        | 5                   | 20                  |

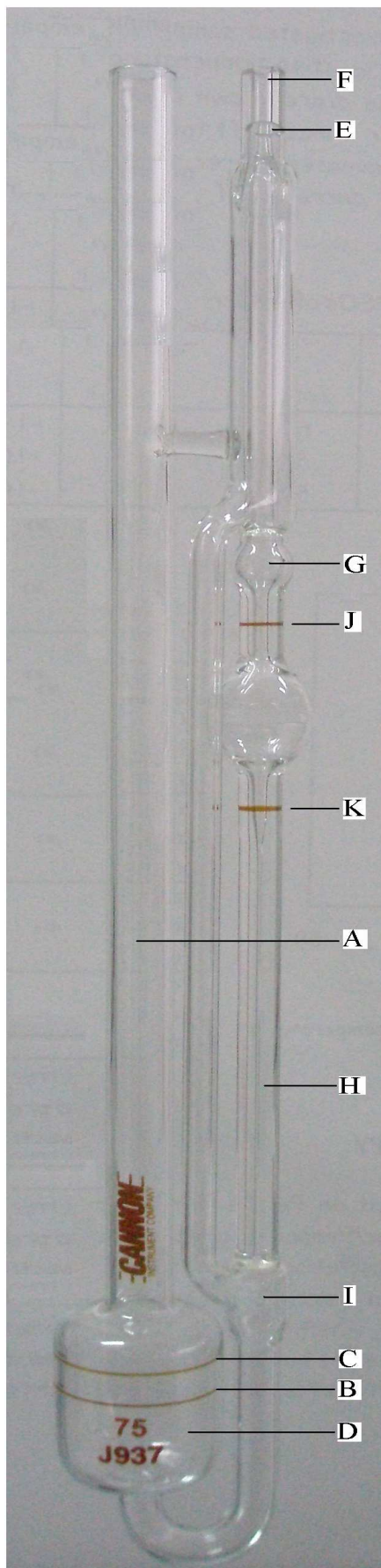
V<sub>1</sub> - volumen razgrađivane otopine PEO / mL; V<sub>2</sub> - volumen dodanog otapala / mL

Prije viskozimetrijskih mjerenja svi uzorci su filtrirani na staklenim filterima (B3). Viskozimetrijska mjerenja provedena su pri temperaturi 30,0 ± 0,1 °C. Prije mjerenja uzorci su termostatirani 15 minuta koristeći vodenu kupelj i Cole Parmer termostat. Za mjerenje viskoznosti polimernih otopina PEO korišteni su Cannon-Übbelhodeovi viskozimetri oznake B 837 (k= 0,004396 mm<sup>2</sup>/ s<sup>2</sup>) i B 838 (k= 0,004289 mm<sup>2</sup>/ s<sup>2</sup>).

Aparatura za provedbu viskozimetrijskih mjerenja, a koja je korištena u ovom radu prikazana je na slici 7, dok je Cannon-Übbelhodeov viskozimetar i uputstva za rad prikazan na slici 8.



Slika 7. Aparatura za provedbu viskozimetrijskih mjerenja



1. Viskozimetar se čisti upotrebom odgovarajućih otapala i propuhivanjem čistog, suhog, filtriranog zraka kako bi se uklonili i posljednji tragovi otapala. Povremeno bi se tragovi organskog depozita trebali ukloniti alkoholom.

2. Ako postoji mogućnost da se u tekućem uzorku nalaze bilo kakvi čvrste čestice, potrebno je uzorak filtrirati kroz stakleni filter.

3. Viskozimetar se puni lijevanjem dovoljne količine uzorka kroz cijev A kako bi napunili najniži spremnik (D) i to dok tekućina ne dođe između maksimuma (C) i minimuma (B).

4. Viskozimetar se smjesti na stalak i uroni u vodenu kupelj određene temperature. Postavi se vertikalno u odnosu na kupelj.

5. Uzorak se ostavi da se termostatira oko 15 minuta.

6. Zatvori se cijev E prstom i primijeniti sisanje na cijev F dok tekućina ne dostigne sredinu kugle G. Ukloni se sisanje s cijevi E. Ukloni se prst s cijevi E i odmah stavi na cijev F dok kapljice uzorka ne počnu kapati iz nižeg kraja kapilare H u kuglu I. Ukloni se prst i mjeri vrijeme protjecanja.

7. Da bi se izmjerilo vrijeme protjecanja, treba dopustiti uzorku da slobodno teče prolazeći pored oznake J. Mjeri se vrijeme za koje meniskus prođe od oznake J do oznake K. Prihvaćaju se mjerenja koja odstupaju od 0,2 do 0,01 sekunde.

8. Bez pražnjenja viskozimetra, provjeri se točnost mjerenja ponavljajući korake 6 i 7.

Slika 8. Cannon-Übbelhodeov viskozimetar.

### 3.3 Rezultati i obrada rezultata

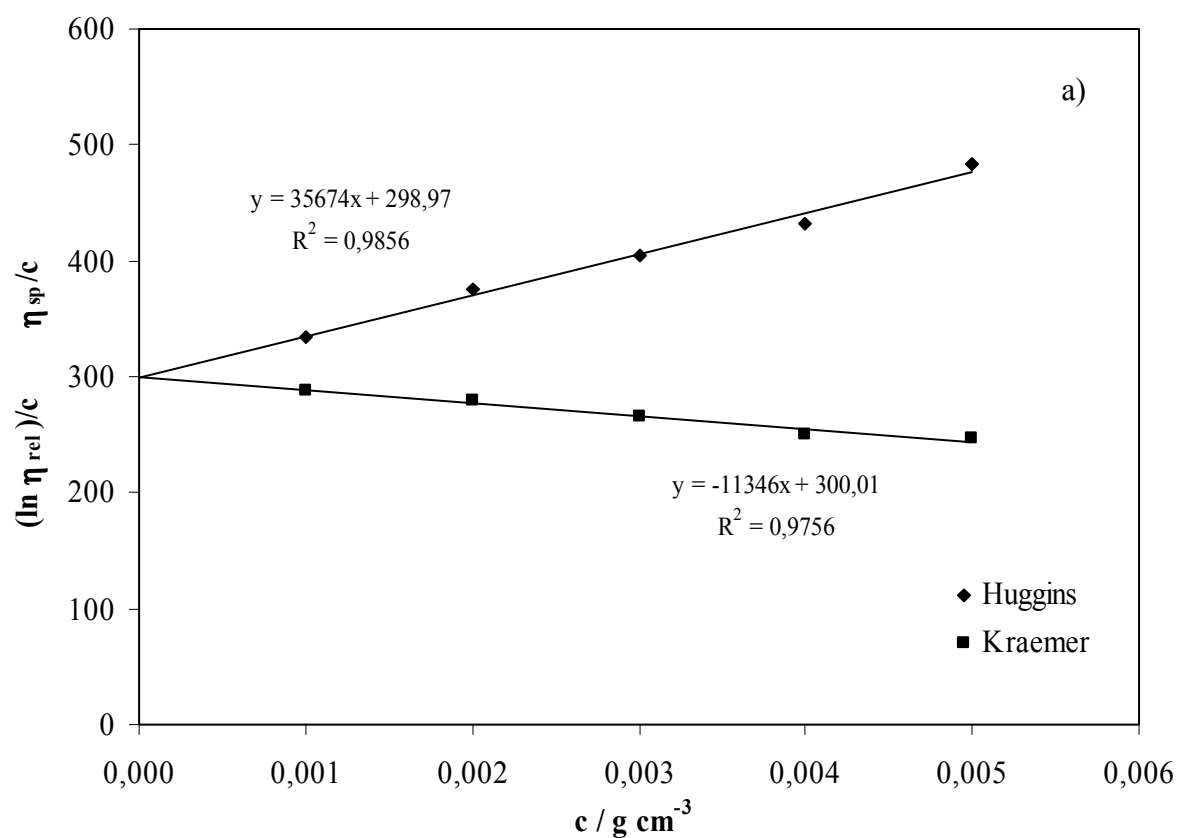
Rezultati viskozimetrijskih mjerenja vodenih otopina PEO razgrađivanih ultrazvukom visoke snage u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta prikazani su u tablicama 2- 7. Naime, prema jednadžbama (6) i (7) izračunate su vrijednosti  $\eta_{rel}$  i  $\eta_{sp}$  te iz njih ostale vrijednosti ( $\eta_{sp}/c$  i  $\ln\eta_{rel}/c$ ) potrebne za grafičko prikazivanje Hugginsove, Kraemerove i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbe.

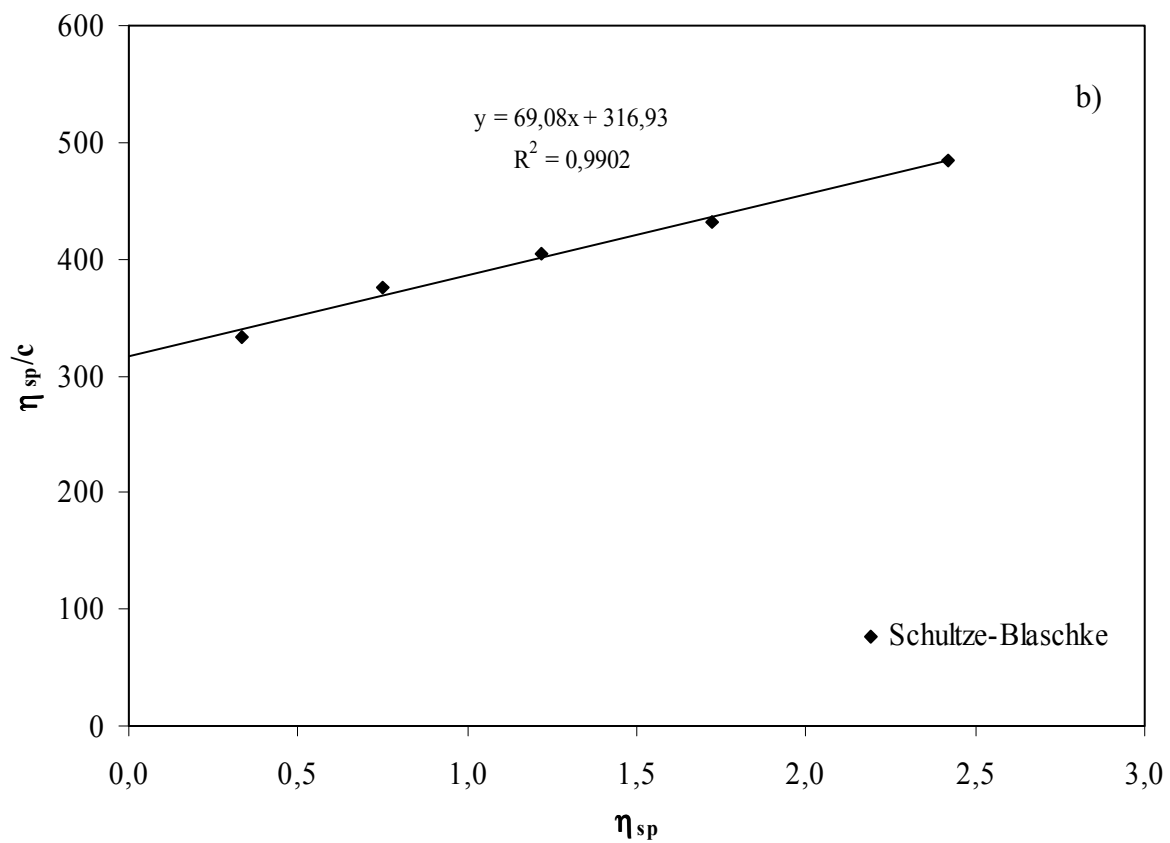
Vrijeme protjecanja otapala za Cannon-Übbelohdeov viskozimetar oznake B 837 iznosilo je  $t_0 = 188,70$  s, a za viskozimetar oznake B 838  $t_0 = 191,26$  s.

Pravci  $\eta_{sp}/c$  nasuprot  $c$  (Hugginsova jednadžba),  $\ln\eta_{rel}/c$  nasuprot  $c$  (Kraemerova jednadžba), te i  $\eta_{sp}/c$  nasuprot  $\eta_{sp}$  (Schultze-Blaschkeova jednadžba) prikazani su za sva vremena razgradnje na slikama 9-14, a na slikama 15-17 zbirni Hugginsovi, Kraemeovi i Schultze-Blaschkeovi pravci. Ekstrapolacijom Hugginsovih i Kraemerovih pravaca na nultu koncentraciju, te Schultze-Blaschkeovih pravaca na nultu vrijednost  $\eta_{sp}$  dobivene su vrijednosti graničnih viskoznih brojeva  $[\eta]$  iz odsječaka na ordinati za svako vrijeme razgradnje, a iz nagiba navedenih pravaca određene su odgovarajuće konstante.

Tablica 2. Rezultati viskozimetriranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 0$  min

| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 251,68         | 1,334        | 0,334       | 333,76        | 0,288            | 288,00               |
| 0,00200                | 334,87         | 1,751        | 0,751       | 375,43        | 0,560            | 280,05               |
| 0,00300                | 423,84         | 2,216        | 1,216       | 405,35        | 0,796            | 265,24               |
| 0,00400                | 521,12         | 2,725        | 1,725       | 431,17        | 1,002            | 250,59               |
| 0,00500                | 645,60         | 3,421        | 2,421       | 484,26        | 1,230            | 246,00               |

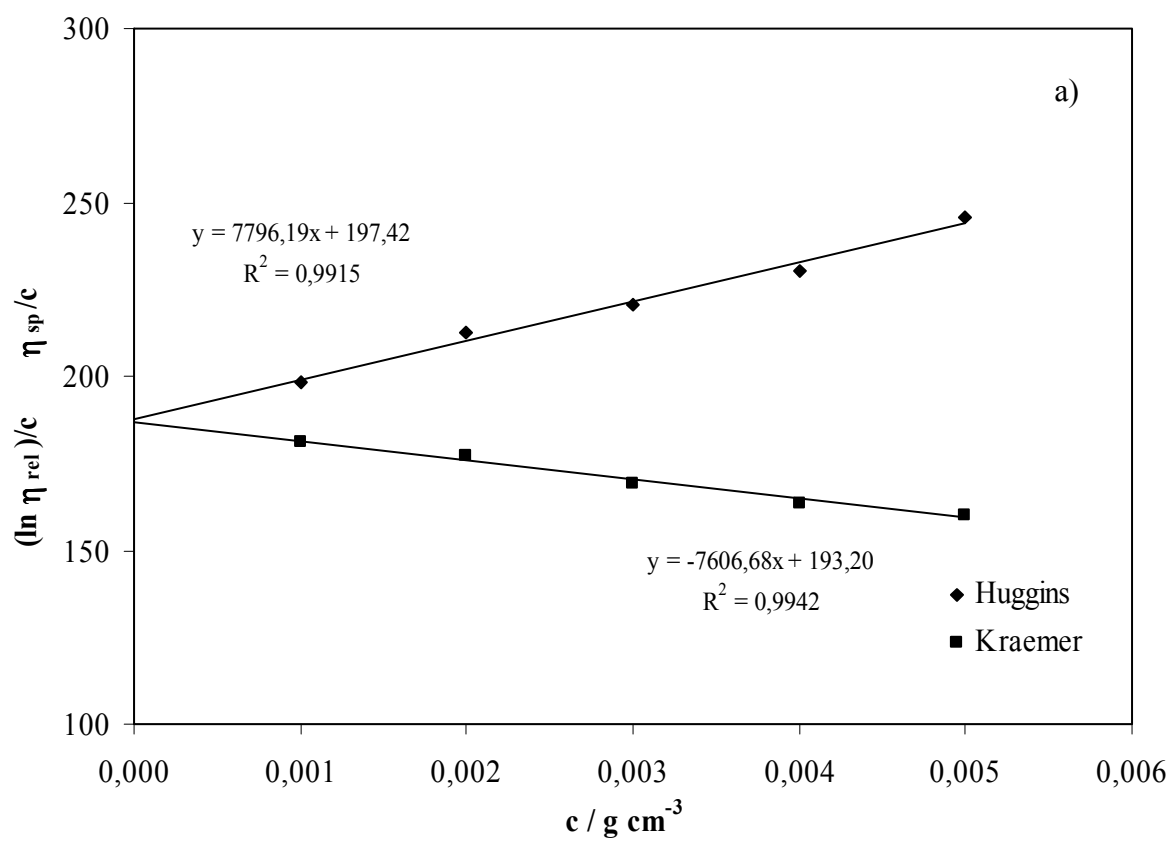




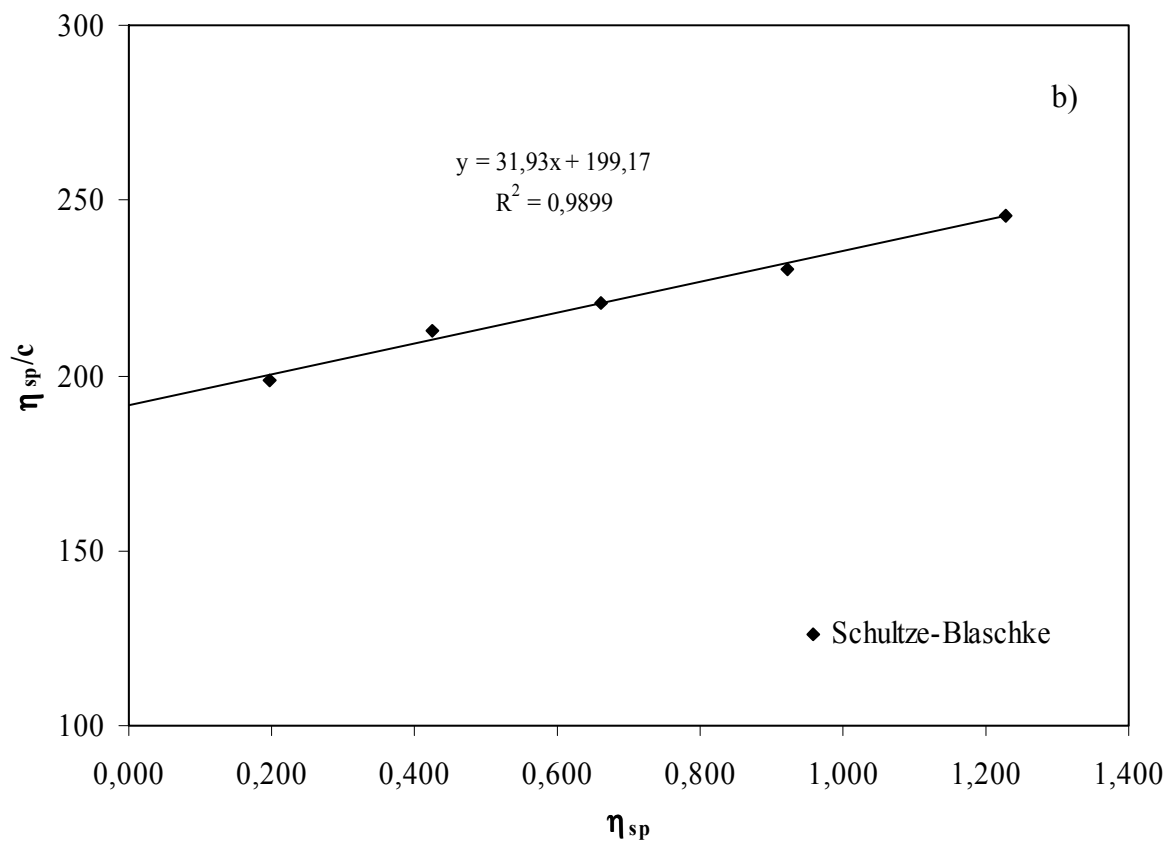
Slika 9. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 0$  min.

Tablica 3. Rezultati viskozimetiranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 5$  min

| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 229,20         | 1,198        | 0,198       | 198,37        | 0,181            | 180,96               |
| 0,00200                | 272,60         | 1,425        | 0,425       | 212,64        | 0,354            | 177,19               |
| 0,00300                | 317,80         | 1,662        | 0,662       | 220,54        | 0,508            | 169,26               |
| 0,00400                | 367,60         | 1,922        | 0,922       | 230,50        | 0,653            | 163,34               |
| 0,00500                | 426,20         | 2,228        | 1,228       | 245,68        | 0,801            | 160,25               |



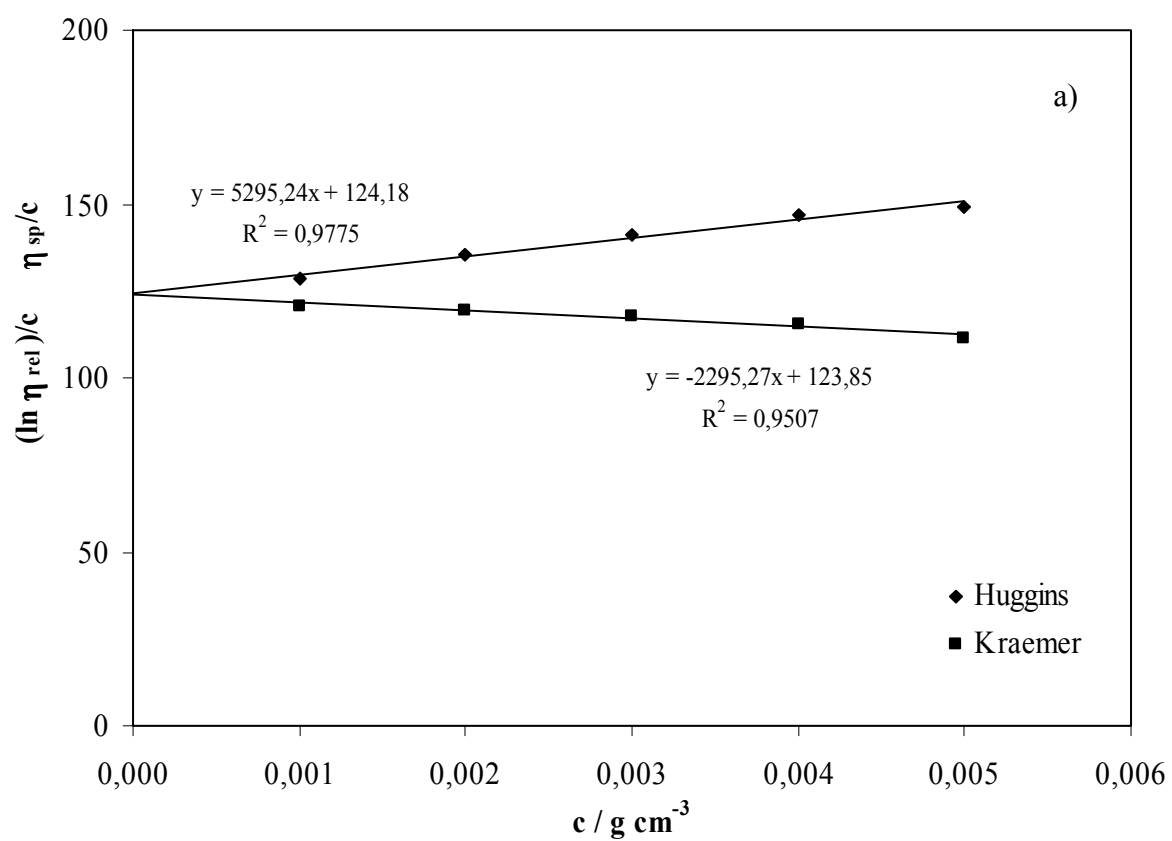


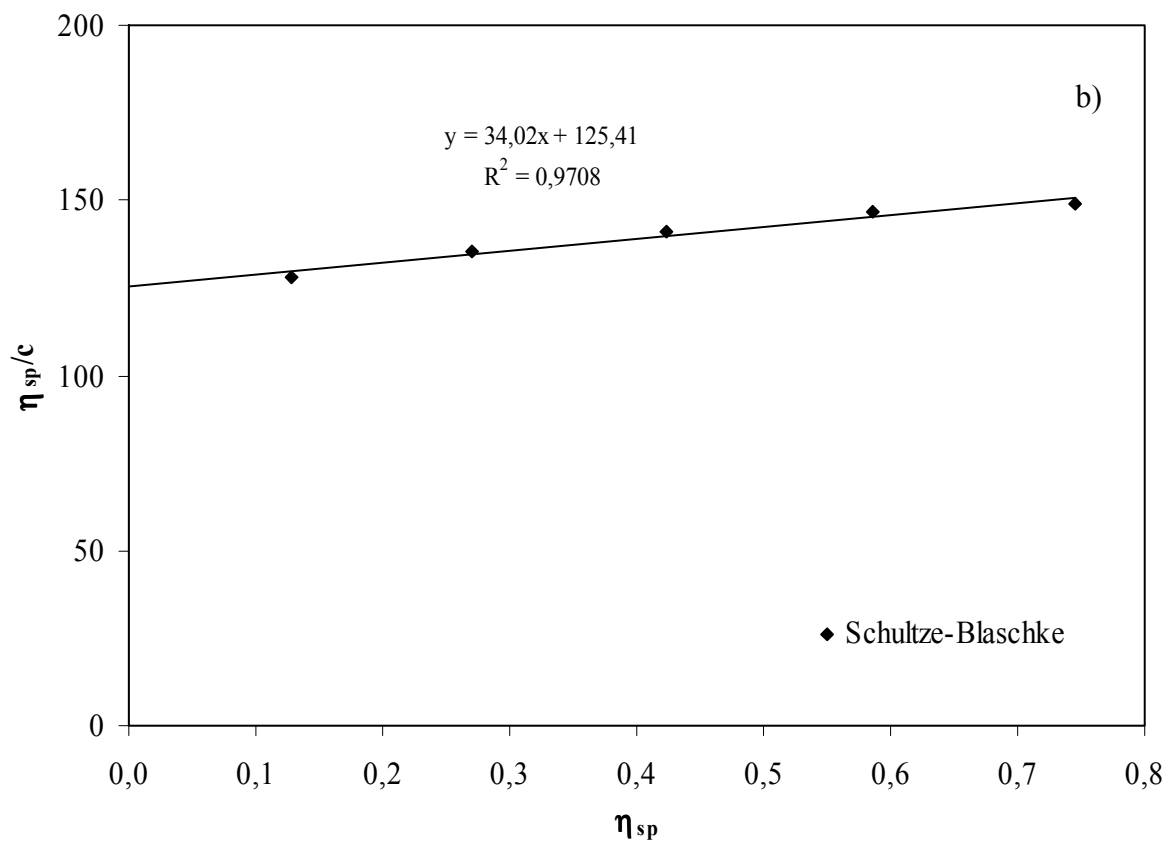


Slika 10. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 5$  min.

Tablica 4. Rezultati viskozimetiranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 15$  min

| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 215,80         | 1,128        | 0,128       | 128,31        | 0,121            | 120,72               |
| 0,00200                | 243,00         | 1,271        | 0,271       | 135,26        | 0,239            | 119,71               |
| 0,00300                | 272,20         | 1,423        | 0,423       | 141,06        | 0,353            | 117,63               |
| 0,00400                | 303,40         | 1,586        | 0,586       | 146,58        | 0,461            | 115,35               |
| 0,00500                | 333,87         | 1,746        | 0,746       | 149,12        | 0,557            | 111,42               |

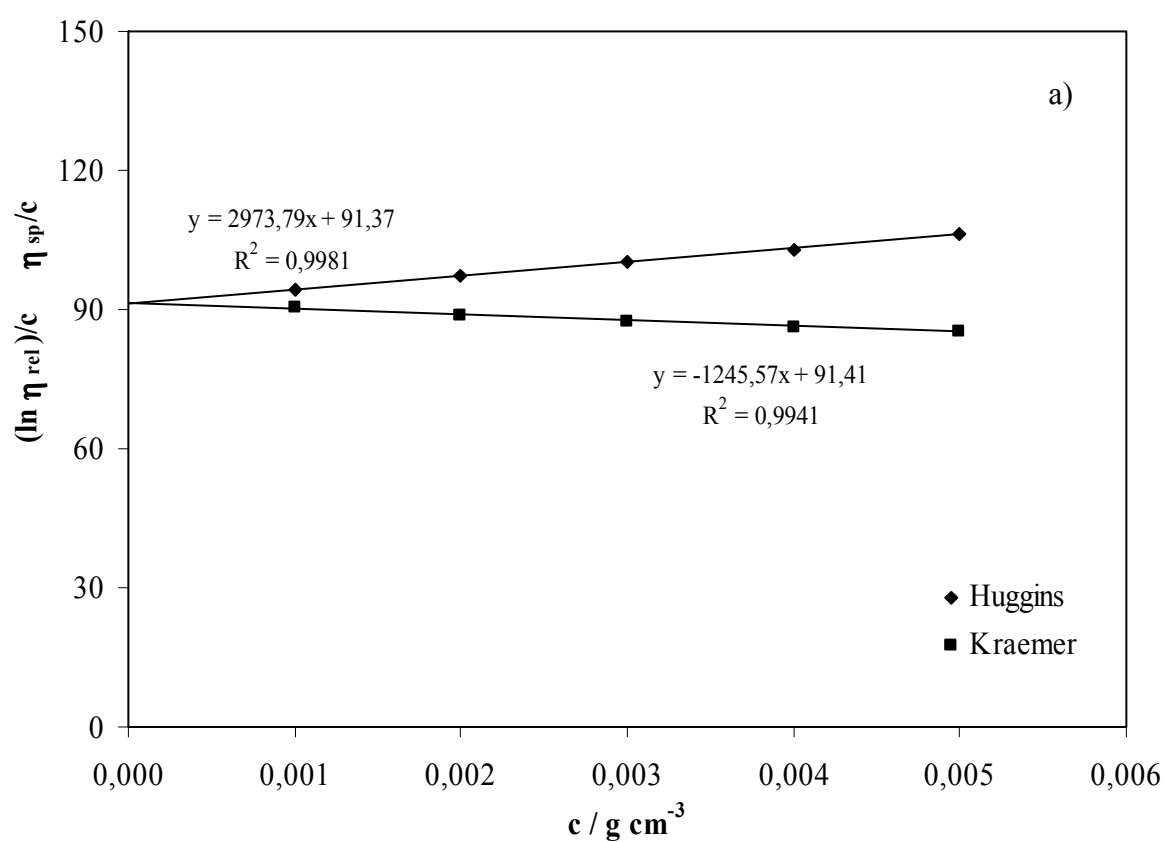


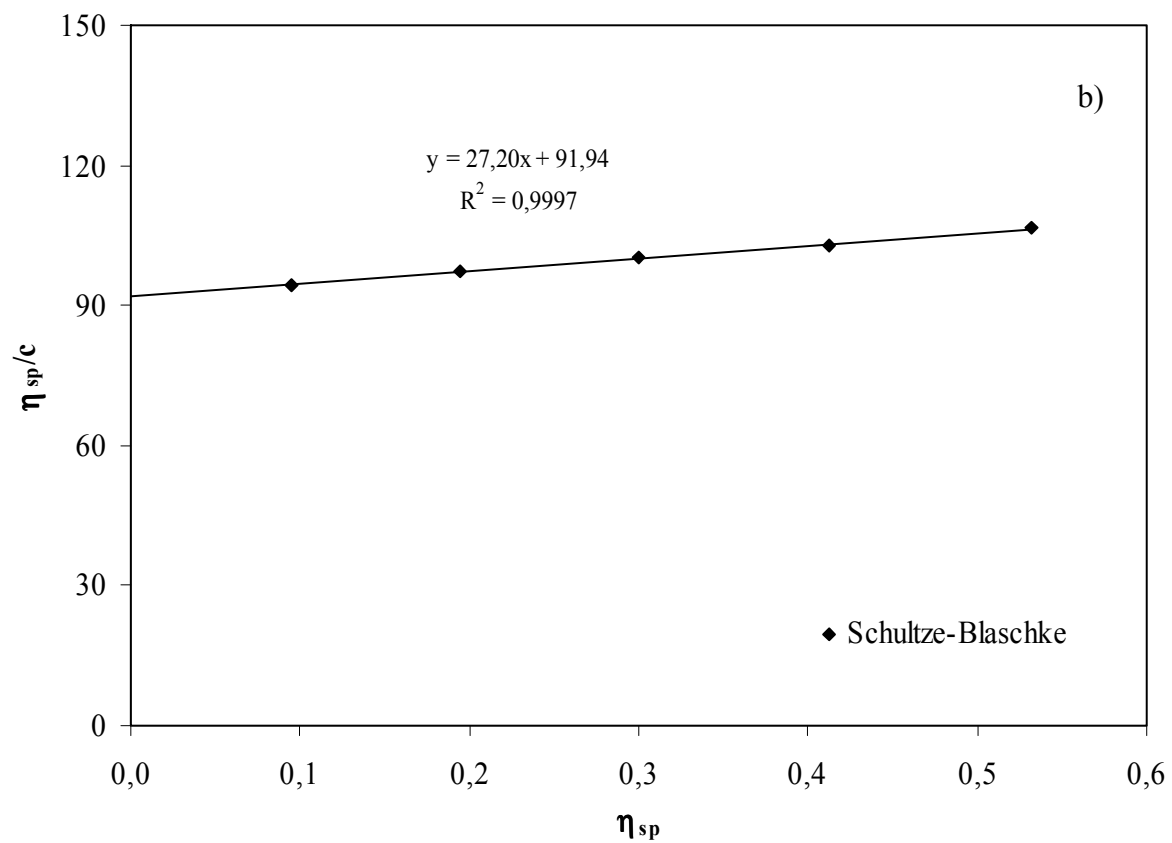


Slika 11. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schulze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 15$  min.

Tablica 5. Rezultati viskozimetiranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 30$  min

| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 209,33         | 1,094        | 0,094       | 94,50         | 0,090            | 90,29                |
| 0,00200                | 228,47         | 1,195        | 0,195       | 97,27         | 0,178            | 88,88                |
| 0,00300                | 248,73         | 1,300        | 0,300       | 100,17        | 0,263            | 87,58                |
| 0,00400                | 270,07         | 1,412        | 0,412       | 103,01        | 0,345            | 86,26                |
| 0,00500                | 293,10         | 1,532        | 0,532       | 106,49        | 0,427            | 85,38                |

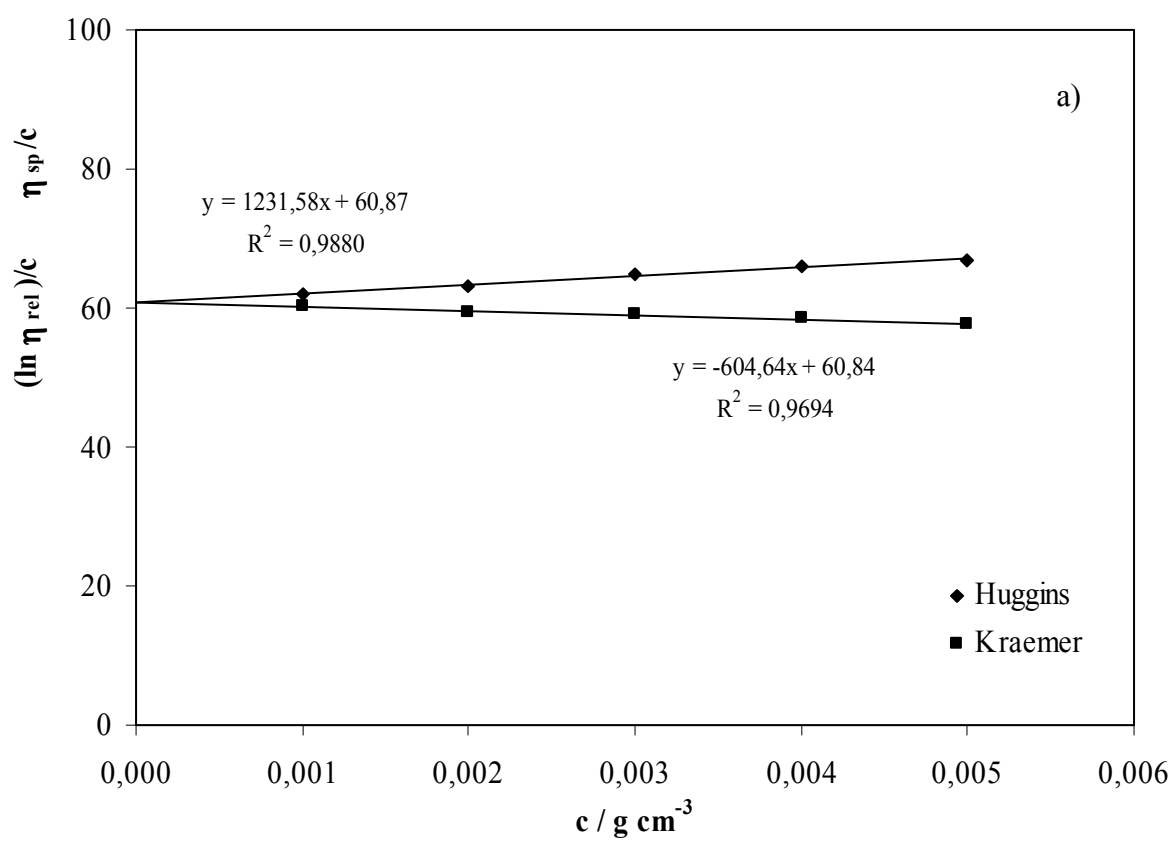


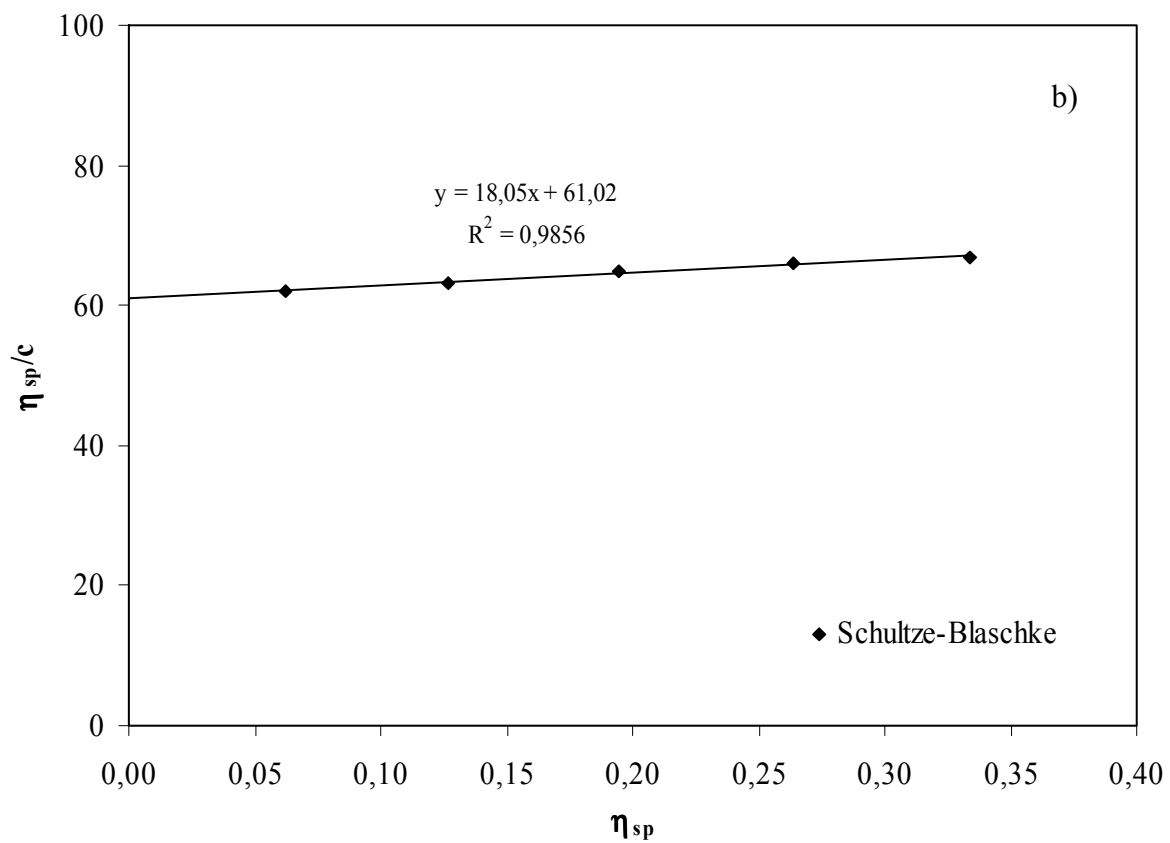


Slika 12. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 30$  min.

Tablica 6. Rezultati viskozimetriranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 60$  min

| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 200,40         | 1,062        | 0,062       | 62,00         | 0,060            | 60,16                |
| 0,00200                | 212,56         | 1,126        | 0,126       | 63,22         | 0,119            | 59,53                |
| 0,00300                | 225,40         | 1,194        | 0,194       | 64,83         | 0,178            | 59,24                |
| 0,00400                | 238,50         | 1,264        | 0,264       | 65,98         | 0,234            | 58,55                |
| 0,00500                | 251,71         | 1,334        | 0,334       | 66,78         | 0,288            | 57,62                |

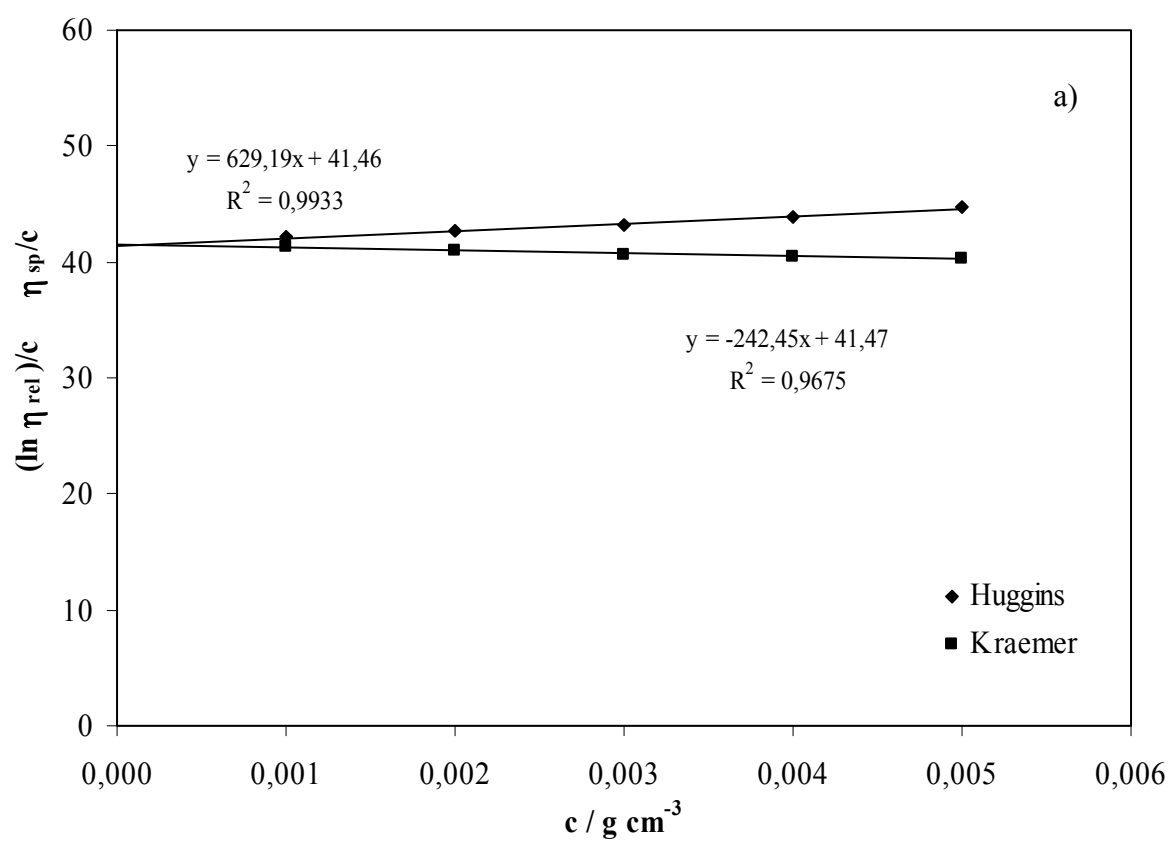




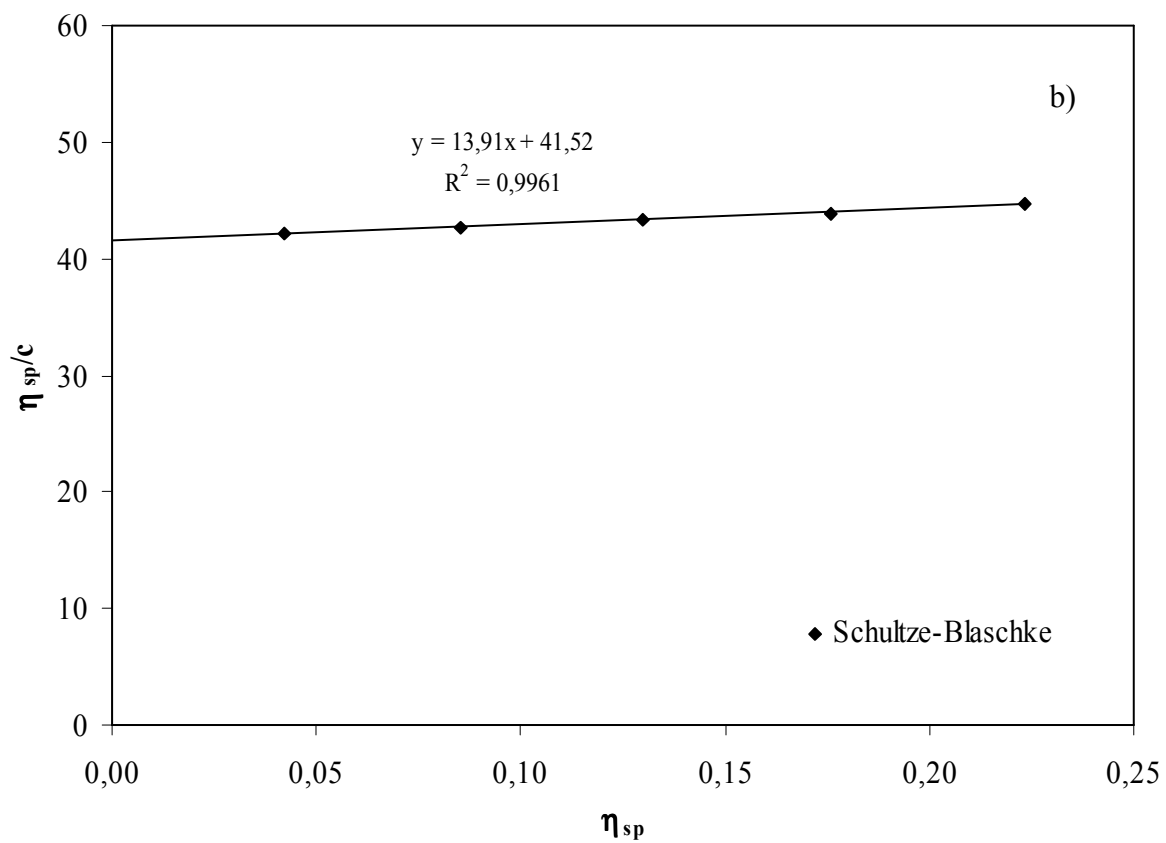
Slika 13. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 60$  min.

Tablica 7. Rezultati viskozimetriranja vodene otopine PEO; vrijeme razgradnje  $t = 120$  min

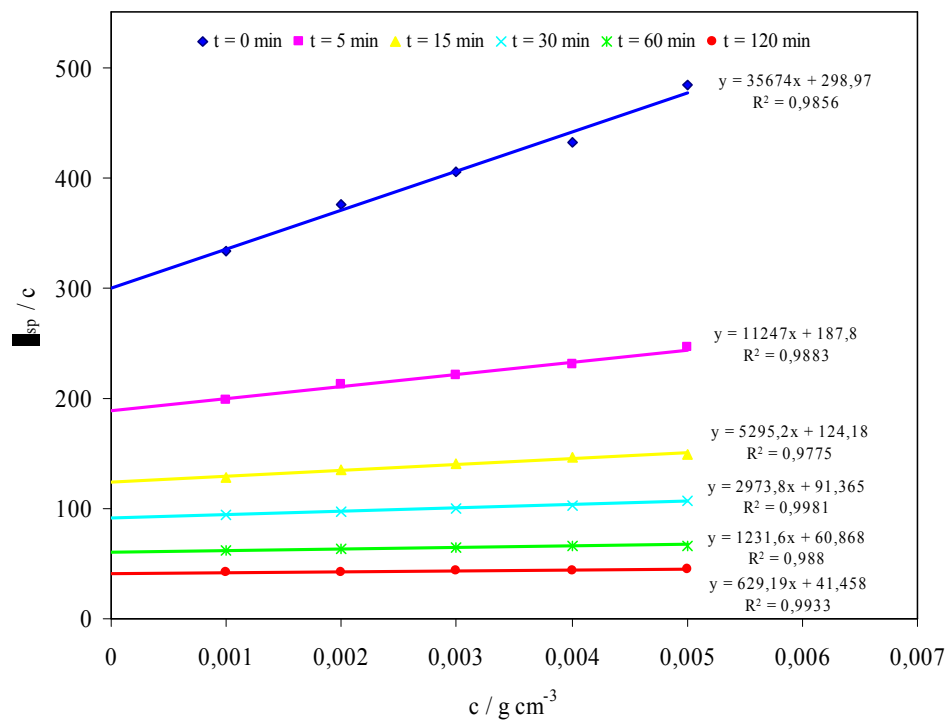
| $c / \text{g cm}^{-3}$ | $t / \text{s}$ | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{sp}/c$ | $\ln \eta_{rel}$ | $(\ln \eta_{rel})/c$ |
|------------------------|----------------|--------------|-------------|---------------|------------------|----------------------|
| 0,00100                | 199,33         | 1,042        | 0,042       | 42,18         | 0,041            | 41,31                |
| 0,00200                | 204,80         | 1,085        | 0,085       | 42,66         | 0,082            | 40,94                |
| 0,00300                | 213,20         | 1,130        | 0,130       | 43,28         | 0,122            | 40,69                |
| 0,00400                | 221,85         | 1,176        | 0,176       | 43,92         | 0,162            | 40,46                |
| 0,00500                | 234,00         | 1,223        | 0,223       | 44,69         | 0,202            | 40,34                |



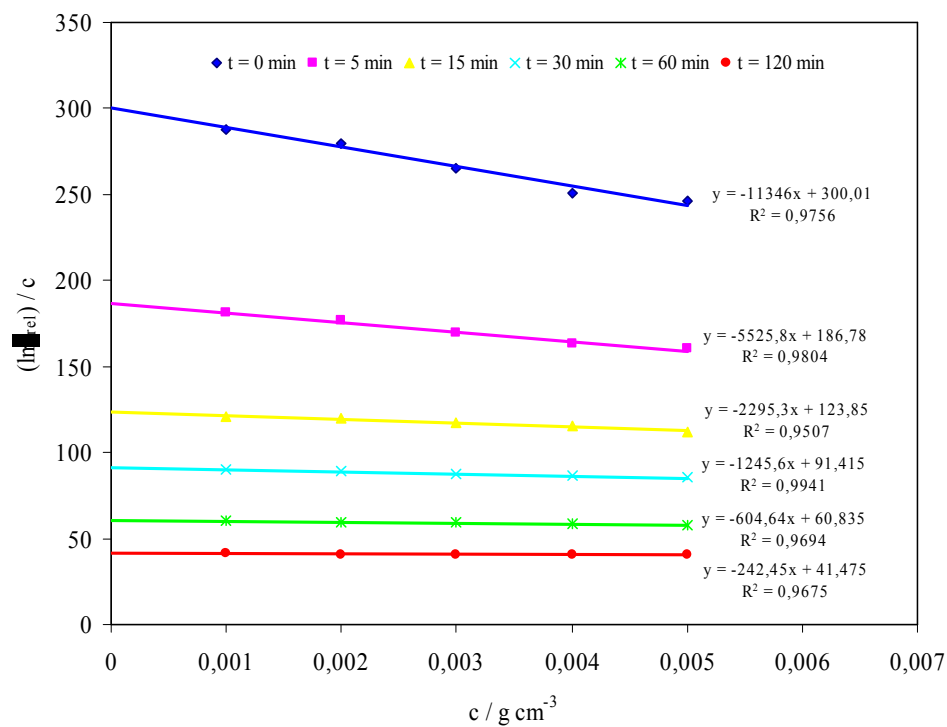




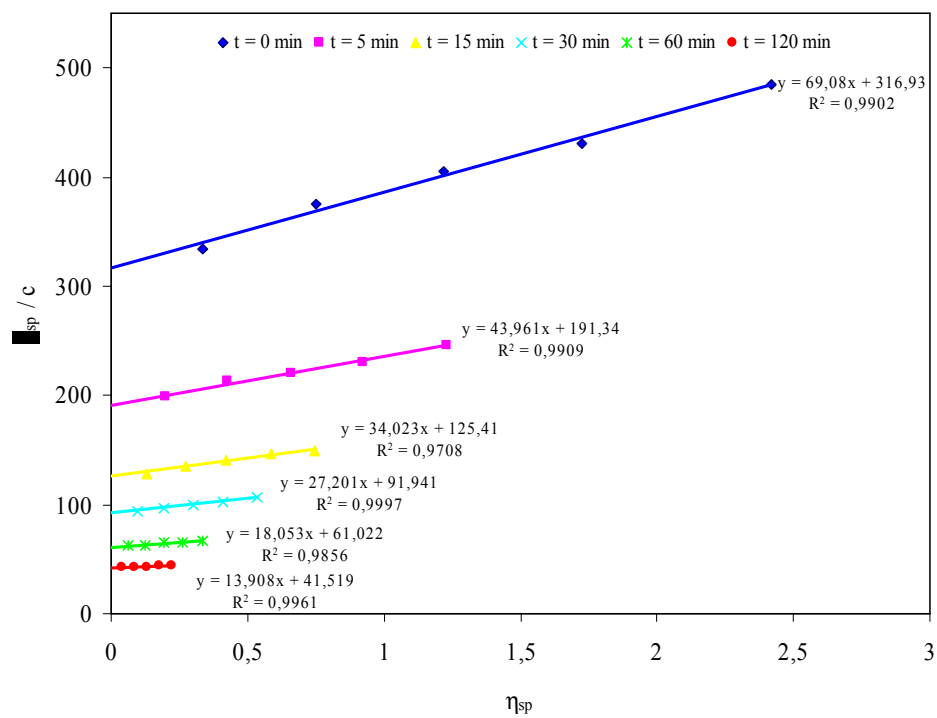
Slika 14. Određivanje graničnog viskoznog broja otopine PEO prema Hugginsovoj i Kraemerovoj (a) i Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi (b); vrijeme razgradnje  $t = 120$  min



Slika 15. Hugginsovi pravci u ovisnosti o vremenu ultrazvučne razgradnje.



Slika 16. Kraemerovi pravci u ovisnosti o vremenu ultrazvučne razgradnje.



Slika 17. Schultze-Blaschkeovi pravci u ovisnosti o vremenu ultrazvučne razgradnje.

Odsječak pravaca na ordinati jednak je  $[\eta]$ , a iz nagiba pravaca određene su prema jednačbama (9), (10) i (11) Hugginsove ( $k_H$ ), Kraemerove ( $k_K$ ) i Schultze-Blaschkeove ( $k_{SB}$ ) konstante kako slijedi:

$$\text{nagib} = k_H \cdot [\eta]^2 \quad (21)$$

$$\text{nagib} = k_K \cdot [\eta]^2 \quad (22)$$

$$\text{nagib} = k_{SB} \cdot [\eta] \quad (23)$$

Vrijednosti graničnih viskoznih brojeva, nagiba pravaca i konstanti prema Hugginsovoj, Kraemerovoj i Schultze-Blaschkeovoj jednačbi prikazane su u tablici 8.

Tablica 8. Granični viskozni brojevi, nagib pravaca i konstante prema Hugginsovoj, Kraemerovoj i Schultze-Blaschkeovoj jednačbi.

| $t/\text{min}$ | $[\eta]_H$ | $[\eta]_K$ | $[\eta]_{SB}$ | $k_H [\eta]^2$ | $k_K [\eta]^2$ | $k_{SB} [\eta]$ | $k_H$ | $k_K$ | $k_{SB}$ |
|----------------|------------|------------|---------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-------|----------|
| 0              | 298,97     | 300,01     | 316,93        | 35674,0        | -11346,0       | 69,08           | 0,40  | 0,13  | 0,22     |
| 5              | 197,42     | 193,20     | 199,17        | 7796,2         | -7606,7        | 31,93           | 0,32  | 0,16  | 0,23     |
| 15             | 124,18     | 123,85     | 125,41        | 5295,2         | -2295,3        | 34,02           | 0,34  | 0,15  | 0,27     |
| 30             | 91,37      | 91,42      | 91,94         | 2973,8         | -1245,6        | 27,201          | 0,36  | 0,15  | 0,29     |
| 60             | 60,87      | 60,84      | 61,02         | 1231,6         | -604,6         | 18,053          | 0,33  | 0,16  | 0,29     |
| 120            | 41,46      | 41,48      | 41,52         | 629,2          | -242,5         | 13,908          | 0,37  | 0,14  | 0,33     |

Zatim se primjenom *Kuhn-Mark-Houwink-Sekurada* jednačbe (14) izračunaju viskozni prosjeci relativnih molekulnih masa,  $\overline{M}_v$ . Vrijednosti konstante  $K$  i  $a$  za PEO, vodu kao otapalo pri temperaturi od 30 °C su  $K = 1,25 \times 10^{-3}$  i  $a = 0,78$ .<sup>21</sup>

Stoga se jednačba (14) može pisati u obliku:

$$[\eta] = 1,25 \cdot 10^{-3} \overline{M}_v \quad (24)$$

Budući da su u jednadžbi (24) poznate sve varijable, njenim rješavanjem izračunavaju se vrijednosti  $\overline{M}_v$  za svako vrijeme ultrazvučne razgradnje prema izrazu (25):

$$\overline{M}_v = \left( \frac{[\eta]}{1,25 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/0,78} \quad (25)$$

Vrijednosti  $\overline{M}_v$  za svako vrijeme ultrazvučne razgradnje određene Hugginsovoj, Kraemerovoj i Schultze-Blaschkeovom jednadžbom prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Vrijednosti  $\overline{M}_v$  za svako vrijeme ultrazvučne razgradnje.

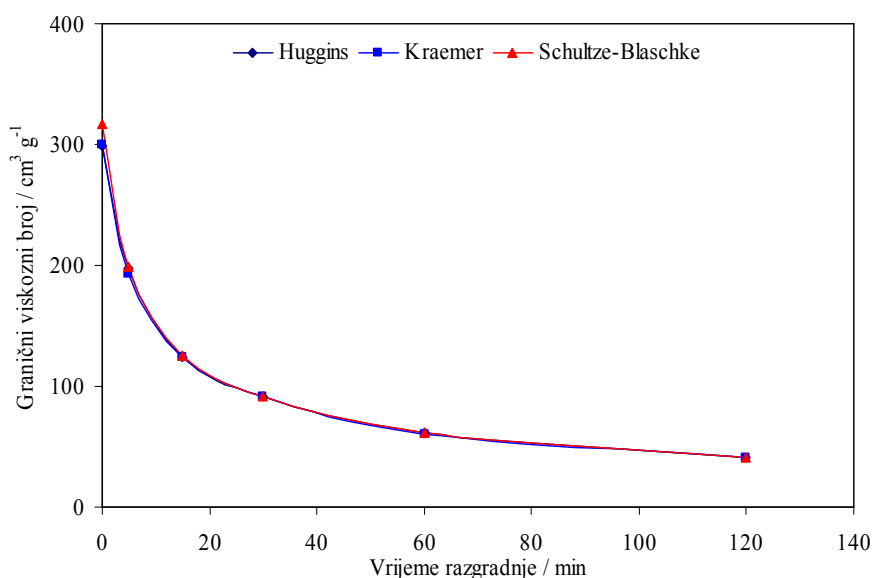
| $t / \text{min}$ | $\overline{M}_v$ (Huggins)/ $10^{-3}$ | $\overline{M}_v$ (Kraemer)/ $10^{-3}$ | $\overline{M}_v$ (Schultze-Blaschke)/ $10^{-3}$ |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 0                | 410                                   | 413                                   | 443                                             |
| 5                | 226                                   | 225                                   | 232                                             |
| 15               | 132                                   | 133                                   | 135                                             |
| 30               | 90                                    | 90                                    | 91                                              |
| 60               | 53                                    | 53                                    | 54                                              |
| 120              | 33                                    | 33                                    | 33                                              |

## 4. RASPRAVA

U ovom radu je primjenom ultrazvuka visoke snage provedena razgradnja vodenih otopina poli(etilen-oksida) (PEO) u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta, te istraživani utjecaji vremena razgradnje na molekulnu masu PEO. Molekulna masa PEO nakon ultrazvučne razgradnje određena je mjerenjem viskoznosti razrijeđenih otopina PEO pri 30°C, primjenom Cannon-Übbelhodeovih viskozimetara.

Iz viskozimetrijskih podataka izračunate su vrijednosti relativne i reducirane viskoznosti otopina PEO nakon određenog vremena razgradnje, što je prikazano u tablicama 2-7. Na osnovu podataka iz ovih tablica, nacrtani su pravci primjenom Hugginsove (9), Kraemerove (10) i Schultze-Blaschkeove (11) jednadžbe (slike 9-14). Iz ovih slika može se zaključiti da su mjerenja uspješno provedena budući da je zadovoljen uvjet da se Hugginsovi i Kraemerovi pravci ekstrapoliranjem sijeku pri nultoj koncentraciji.

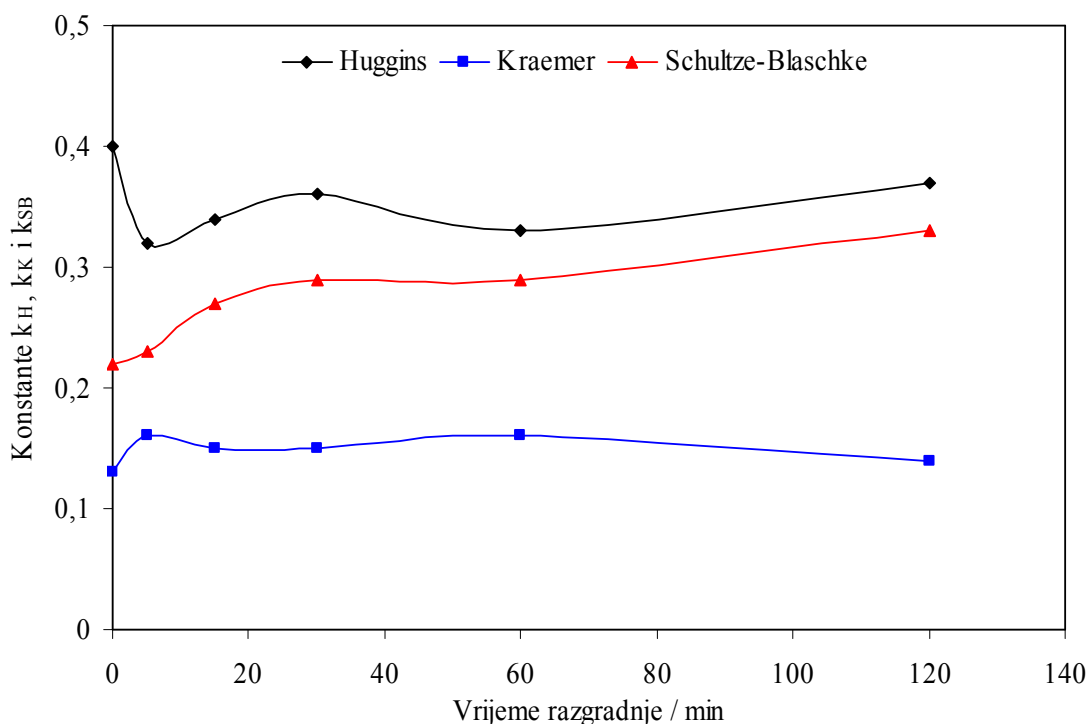
Ekstrapolacijom ovih pravaca na nulte vrijednosti koncentracije (Hugginsova i Kraemerova jednadžba), te nulte vrijednosti  $\eta_{sp}$  (Schultze-Blaschkeova jednadžba) izračunate su vrijednosti graničnih viskoznih brojeva  $[\eta]$  iz odsječaka na ordinati za svaki uzorak. Na slici 18 prikazana je ovisnost graničnih viskoznih brojeva o vremenu ultrazvučne razgradnje izračunatih na osnovu sve tri ekstrapolacijske jednadžbe.



Slika 18. Ovisnost graničnog viskoznog broja o vremenu ultrazvučne razgradnje.

Vrijednosti  $[\eta]$  izračunate navedenim jednadžbama su gotovo iste za sve analizirane uzorke, s iznimkom vrijednosti  $[\eta]$  izračunate Schultze-Blaschkeovom jednadžbom za vrijeme razgradnje  $t = 0$  min (tablica 8, slika 18). Porastom vremena razgradnje granični viskozni broj se smanjuje i to vrlo brzo u prvih 30-tak minuta razgradnje, a zatim se postupno približava graničnoj vrijednosti. Ovisnost  $[\eta]$  o vremenu razgradnje je eksponencijalnog tipa.

Iz nagiba Hugginsovih, Kraemerovih i Schultze-Blaschkeovih pravca izračunate su pripadajuće konstante  $k_H$ ,  $k_K$  i  $k_{SB}$ . Njihove vrijednosti su prikazane u tablici 8, a ovisnost o vremenu razgradnje na slici 19.

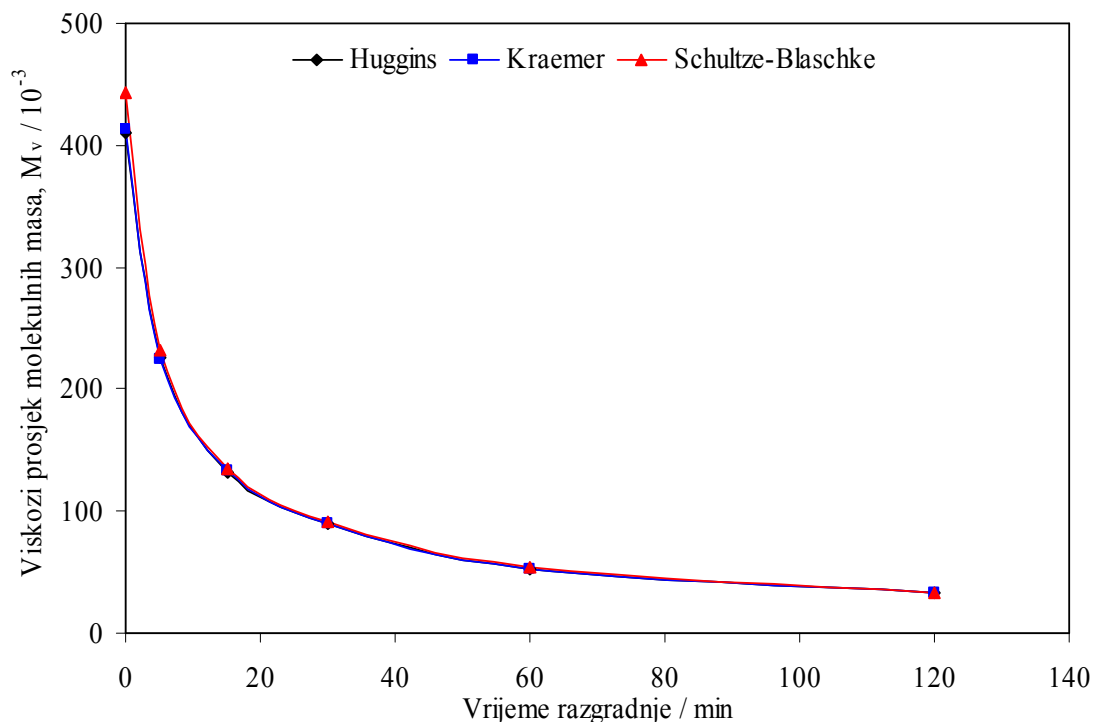


Slika 19. Ovisnost konstanti  $k_H$ ,  $k_K$  i  $k_{SB}$  o vremenu ultrazvučne razgradnje.

Prema podacima iz tablice 8, suma konstanti iznosi  $k_H + k_K = 0,5 \pm 0,03$ . Ovime je zadovoljen jedan od uvjeta uspješnog izvođenja mjerenja, prema kojem suma konstanti  $k_H + k_K$  treba biti 0,5.

Konstanta  $k_{SB}$  ima vrijednost  $k_{SB} = 0,27 \pm 0,06$  što se također može smatrati zadovoljavajućim vrijednostima budući da je eksperimentalno utvrđeno da Schultze-Blascheova konstanta u većini slučajeva ima vrijednost 0,27.

Molekularna masa,  $\overline{M}_v$  PEO nakon određenog vremena razgradnje izračunata je primjenom jednadžbe (25). Izračunate vrijednosti  $\overline{M}_v$  prikazane su u tablici 9, a ovisnost  $\overline{M}_v$  o vremenu ultrazvučne razgradnje na slici 20.



Slika 20. Ovisnost  $\overline{M}_v$  o vremenu ultrazvučne razgradnje

Rezultati pokazuju da  $\overline{M}_v$  naglo opada u prvih 30-tak minuta razgradnje, a zatim postupno opada do granične vrijednosti (eksponencijalna ovisnost  $\overline{M}_v$  o vremenu razgradnje). Dalji porast vremena razgradnje ne dovodi do značajnije promjene  $\overline{M}_v$ . Svim trima metodama dobivena je granična vrijednost  $\overline{M}_v \approx 33\,000$  g/mol. Ova vrijednost je u skladu s podacima u literaturi, gdje su za PEO dobivene granične vrijednosti brojčanog prosjeka molekulnih masa,  $\overline{M}_n$  oko 20 000 g/mol.<sup>15,16</sup>

Poznato je da su, s iznimkom nekih bioloških makromolekulnih tvari, svi polimeri dobiveni sintetskim metodama neuniformni i da za njih vrijedi poredak molekulnih masa:  $\overline{M}_w \geq \overline{M}_v > \overline{M}_n$ , odnosno za statističku raspodjelu njihov je omjer približno jednak:  $\overline{M}_w / \overline{M}_v / \overline{M}_n = 2/1,9/1$ . Dakle, vrijedi općenito pravilo da je  $\overline{M}_v = 1,9 \overline{M}_n$ .



U ovom slučaju, iz granične vrijednosti  $\overline{M}_v \approx 33\,000$  g/mol izračuna se  $\overline{M}_n$  PEO od oko 17 500 g/mol što se dobro podudara s podacima iz literature. Stoga PEO nije razgrađivan u duljim vremenskim periodima jer to ne bi dovelo do značajnijeg smanjenja njegove molekularne mase.

## 5. ZAKLJUČAK

1. Primjena ultrazvuka visoke snage na vodene otopine poli(etilen-oksida) prikladna je metoda za smanjenje molekulne mase poli(etilen-oksida).
2. Ultrazvučna razgradnja provedena je u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta. Molekulna masa poli(etilen-oksida) nakon odgovarajućeg vremena razgradnje određena je viskozimetrijski Cannon-Übbelhoneovim viskozimetrima te primjenom Hugginsove, Kraemerove i Schultze-Blaschkeove jednačbe.
3. Rezultati dobiveni iz ove tri jednačbe međusobno se vrlo dobro podudaraju.
4. Molekulna masa poli(etilen-oksida) eksponencijalno opada s vremenom ultrazvučne razgradnje i postiže graničnu vrijednost od oko  $\overline{M}_v \approx 33\,000$  g/mol.

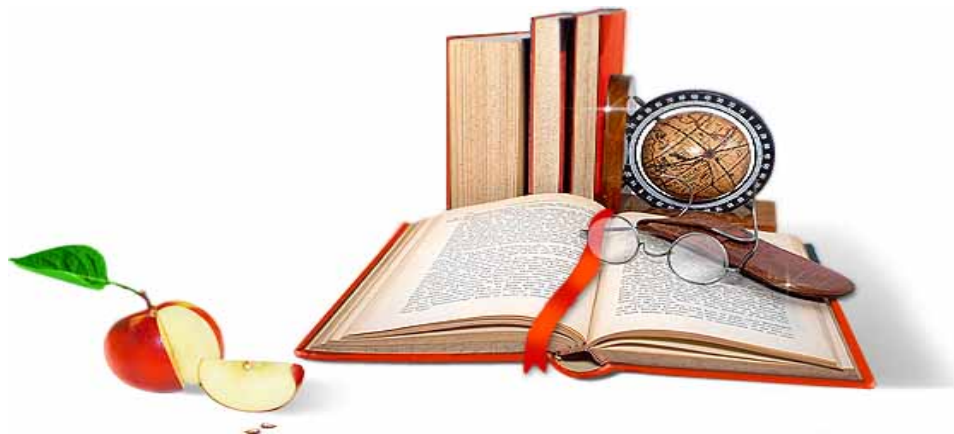
## 6. LITERATURA

1. Z. Janović: *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb 1997. str. 29-31.
2. m
3. J. M. Marentette and G. R. Brown: Polym. 39 (1998) 1415
4. A. G. Margaritis and N. K. Kalfoglou: Polym. Physics 26 (1988) 1600
5. I. Klarić: *Karakterizacija polimera*, Inertna skripta Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
6. I. M. Campbell: *Introduction to synthetic polymers, second edition*, Oxford University Press, New York, 2000 p. 18
7. H. Juretić: Doktorski rad Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007, str. 28
8. Operating Instructions: Sonopuls Ultrasonic homogenizers, BANDELIN electronics, GmbH & Co. KG
9. F. Kanwal, J. J. Liggat, R. A. Pethrick: Polym. Degrad. Stab. 68 (2000) 445
10. M. T. Taghizadeh, A. Mehrdad: Ultrason. Sonochem. 10 (2003) 309
11. G. J. Price, P. F. Smith: Polymers 34 (1993) 4111
12. J. P. Lorimer et al.: Eur. Polym. J. 2 (1995) 55
13. S. P. Vijayalakshmi, G. Madras: Polym. Degrad. Stab. 90 (2005) 116
14. M. T. Taghizadeh, A. Mehrdad, J. Appl. Polym. Sci. 96 (2005) 2373
15. S. P. Vijayalakshmi, G. Madras: J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 4888
16. S. P. Vijayalakshmi, G. Madras: Polym. Degrad. Stab. 84 (2004) 341
17. M. M. Crowley et al: Biomaterials 23 (2002) 4241
18. J. F. Pinto, K. F. Wunder and A. Okoloekwe: AAPS PharmSci 6 (2004) 15
19. Y. J. Liu et al: Chem. Mater. 8 (1996) 525
20. Y. Al-Ramadin: Opt. Mater. 14 (2000) 287-290

21. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4<sup>th</sup> Edition, Vol. 2, Wiley-Interscience, SAD, 1999, str. VII/32.

**BESPLATNI GOTOVI SEMINARSKI, DIPLOMSKI I MATURSKI RAD.**

**RADOVI IZ SVIH OBLASTI, POWERPOINT PREZENTACIJE I DRUGI EDUKATIVNI  
MATERIJALI.**



**[WWW.SEMINARSKIRAD.ORG](http://WWW.SEMINARSKIRAD.ORG)**

**[WWW.MATURSKIRADOVI.NET](http://WWW.MATURSKIRADOVI.NET)**

**[WWW.MATURSKI.NET](http://WWW.MATURSKI.NET)**

**[WWW.SEMINARSKIRAD.INFO](http://WWW.SEMINARSKIRAD.INFO)**

**[WWW.MATURSKI.ORG](http://WWW.MATURSKI.ORG)**

**[WWW.ESSAYSX.COM](http://WWW.ESSAYSX.COM)**

**[WWW.FACEBOOK.COM/DIPLOMSKIRADOVI](https://WWW.FACEBOOK.COM/DIPLOMSKIRADOVI)**

NA NAŠIM SAJTOVIMA MOŽETE PRONAĆI SVE, BILO DA JE TO [SEMINARSKI](#), [DIPLOMSKI](#) ILI [MATURSKI](#) RAD, POWERPOINT PREZENTACIJA I DRUGI EDUKATIVNI MATERIJAL. ZA RAZLIKU OD OSTALIH MI VAM PRUŽAMO DA POGLEDATE SVAKI RAD, NJEGOV SADRŽAJ I PRVE TRI STRANE TAKO DA MOŽETE TAČNO DA ODABERETE ONO ŠTO VAM U POTPUNOSTI ODGOVARA. U BAZI SE NALAZE [GOTOVI SEMINARSKI, DIPLOMSKI I MATURSKI RADOVI](#) KOJE MOŽETE SKINUTI I UZ NJIHOVU POMOĆ NAPRAVITI JEDINSTVEN I UNIKATAN RAD. AKO U [BAZI](#) NE NAĐETE RAD KOJI VAM JE POTREBAN, U SVAKOM MOMENTU MOŽETE NARUČITI DA VAM SE IZRADI NOVI, UNIKATAN SEMINARSKI ILI NEKI DRUGI RAD RAD NA LINKU [IZRADA RADOVA](#). PITANJA I ODGOVORE MOŽETE DOBITI NA NAŠEM [FORUMU](#) ILI NA [MATURSKIRADOVI.NET@GMAIL.COM](mailto:MATURSKIRADOVI.NET@GMAIL.COM)