

# Kinetička analiza toplinske razgradnje PEO/ES kompozita

---

**Bokšić, Klara**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:044030>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**KINETIČKA ANALIZA TOPLINSKE RAZGRADNJE PEO/ES**  
**KOMPOZITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Matični broj: 310**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**KINETIČKA ANALIZA TOPLINSKE RAZGRADNJE PEO/ES**  
**KOMPOZITA**

**DIPLOMSKI RAD**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Matični broj: 310**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**ORIENTATION: MATERIALS**

**KINETIC ANALYSIS OF THERMAL DEGRADATION OF THE PEO/ES  
COMPOSITE**

**DIPLOMA THESIS**

**KLARA BOKŠIĆ**

**Parent number: 310**

**Split, October 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

### DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. ožujka 2022.

Mentor: doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: /

### KINETIČKA ANALIZA TOPLINSKE RAZGRADNJE PEO/ES KOMPOZITA

Klara Bokšić, 310

#### Sažetak:

U ovom diplomskom radu istraživana je termogravimetrijska razgradnja kompozita PEO/ES različitih sastava pri tri različite brzine zagrijavanja u struji dušika. Temeljem vrijednosti karakterističnih temperatura kompozita PEO/ES dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na toplinsku stabilnost PEO-a. Primjenom izokonverzijskih Flynn-Wall-Ozawa i Friedman metoda izračunate su prosječne energije aktivacije ( $E_a$ ) toplinske razgradnje navedenih kompozita. Na osnovu ovisnosti energije aktivacije toplinske razgradnje o konverziji ( $\alpha$ ) može se zaključiti da energija aktivacije u cijelom području konverzija ovisi o konverziji odnosno da je mehanizam složen. Dodatkom ljuskica jaja prosječna vrijednost energije aktivacije toplinske razgradnje se snižava, ali dodatak ne utječe na sam mehanizam razgradnje. Posebno se može izdvojiti kompozit PEO/ES sastava 90/10 koji sadrži najveći udio ljuskica jaja, zbog čega je vidljivo smanjenje  $E_a$  te promjena ovisnosti  $E_a$  o  $\alpha$  što sugerira da dolazi do promjene mehanizma reakcije. Na temelju promjene ostatne mase u ovisnosti brzine zagrijavanja kompoziti sastava 99/1 i 90/10 razgrađuju se drugačijim mehanizmom u odnosu na kompozite ostalih sastava.

**Ključne riječi:** poli(etilen)oksid, mljevene ljuskice jaja, termogravimetrijska analiza, energija aktivacije

**Rad sadrži:** 63 stranica, 39 slika, 5 tablica, 44 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić - mentor

**Datum obrane:** 27. listopada 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemical Tehnology, Orientation: Materials**

**Scientific area:** Tehnical sciences

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25. held on March 25<sup>th</sup> 2022.

**Mentor:** PhD. Miće Jakić, assistant professor

**Technical assistance:** /

#### KINETIC ANALYSIS OF THERMAL DEGRADATION OF THE PEO/ES COMPOSITE

Klara Bokšić, 310

#### **Abstract:**

In this thesis, the thermogravimetric decomposition of PEO/ES composites of different compositions was investigated at three different heating rates in a stream of nitrogen. Based on the values of the characteristic temperatures of the PEO/ES composite, the addition of ground eggshells slightly affects the thermal stability of PEO. Using isoconversional Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods, the average activation energy ( $E_a$ ) of the thermal decomposition of the mentioned composites was calculated. Based on the dependence of the activation energy of thermal decomposition on the conversion ( $\alpha$ ), it can be concluded that the activation energy in the whole area of conversion depends on the conversion, suggesting that the mechanism is complex. With the addition of eggshells, the average value of the thermal decomposition activation energy is lowered, but the addition does not affect the decomposition mechanism itself. The composite PEO/ES composition 90/10, which contains the largest proportion of eggshells, can be singled out in particular, which is why there is a visible decrease in  $E_a$  and a change in the dependence of  $E_a$  on  $\alpha$ , which suggests that there is a change in the reaction mechanism. On the basis of the change of the remaining mass in the dependence of the heating rate, the composites of the composition 99/1 and 90/10 are degraded by a different mechanism compared to the composites of the other compositions.

**Keywords:** poly(ethylene)oxide, eggshells, thermogravimetric analysis, activation energy

**Thesis contains:** 63 pages, 39 figures, 5 tables, 44 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee:**

1. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - chair person
2. PhD, Damir Barbir, associate professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor - supervisor

**Defence date:** 27. October 2022.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića u razdoblju od lipnja do rujna 2022. godine.*



*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru doc.dr.sc. Mići Jakiću na vodstvu prilikom izrade ovoga diplomskog rada, koji je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovao i pomogao u realizaciji rada. Hvala svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu koji su mi svojom pozitivnom energijom, srdačnom pomoći, zalaganjem i strpljivošću pomogli u stjecanju znanja tijekom školovanja.*

*Osobitu zahvalnost dugujem svojim roditeljima, bez vas i vaše beskonačne podrške, ljubavi i vjere u moje sposobnosti ništa od ovog nebi bilo moguće.*

*Veliko hvala mom Mateu na svim riječima ohrabrenja, pozitivnim stavovima i pauzama od učenja. Hvala što si bio moj oslonac od prvog dana koji je uvijek i u svemu izvukao najbolji dio mene. Hvala svim mojim prijateljicama i kolegicama što su mi uljepšali, olakšali i učinili zabavnima sve izazove akademskog obrazovanja.*

*Hvala Ti.*

*„Prepusti Jahvi putove svoje, u njega se uzdaj, i on će sve voditi.“*

*Ps 37,5*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Provesti toplinsku razgradnju pripremljenih kompozita poli(etilen-oksida) (PEO) s dodatkom mljevenih ljuskica jaja (ES) koristeći termogravimetrijsku analizu pri tri brzine zagrijavanja (5, 10 i 20 °Cmin<sup>-1</sup>).
- Temeljem dobivenih podataka, a primjenom izokonverzijske Flynn-Wall-Ozawa i Friedmanove metode izračunati i odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji.
- Zaključiti o složenosti mehanizma toplinske razgradnje istraživanih kompozita.

## SAŽETAK

U ovom diplomskom radu istraživana je termogravimetrijska razgradnja kompozita PEO/ES različitih sastava pri tri različite brzine zagrijavanja u struji dušika. Temeljem vrijednosti karakterističnih temperatura kompozita PEO/ES dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na toplinsku stabilnost PEO-a. Primjenom izokonverzijskih Flynn-Wall-Ozawa i Friedman metoda izračunate su prosječne energije aktivacije ( $E_a$ ) toplinske razgradnje navedenih kompozita. Na osnovu ovisnosti energije aktivacije toplinske razgradnje o konverziji ( $\alpha$ ) može se zaključiti da energija aktivacije u cijelom području konverzija ovisi o konverziji odnosno da je mehanizam složen. Dodatkom ljuskica jaja prosječna vrijednost energije aktivacije toplinske razgradnje se snižava, ali dodatak ne utječe na sam mehanizam razgradnje. Posebno se može izdvojiti kompozit PEO/ES sastava 90/10 koji sadrži najveći udio ljuskica jaja, zbog čega je vidljivo smanjenje  $E_a$  te promjena ovisnosti  $E_a$  o  $\alpha$  što sugerira da dolazi do promjene mehanizma reakcije. Na temelju promjene ostatne mase u ovisnosti brzine zagrijavanja kompoziti sastava 99/1 i 90/10 razgrađuju se drugačijim mehanizmom u odnosu na kompozite ostalih sastava.

**Ključne riječi:** poli(etilen)oksid, mljevene ljuskice jaja, termogravimetrijska analiza, energija aktivacije

## SUMMARY

In this thesis, the thermogravimetric decomposition of PEO/ES composites of different compositions was investigated at three different heating rates in a stream of nitrogen. Based on the values of the characteristic temperatures of the PEO/ES composite, the addition of ground eggshells slightly affects the thermal stability of PEO. Using isoconversion Flynn-Wall-Ozawa and Friedman methods, the average activation energy ( $E_a$ ) of the thermal decomposition of the mentioned composites was calculated. Based on the dependence of the activation energy of thermal decomposition on the conversion ( $\alpha$ ), it can be concluded that the activation energy in the entire area of conversion depends on the conversion, that is, that the mechanism is complex. With the addition of eggshells, the average value of the thermal decomposition activation energy is lowered, but the addition does not affect the decomposition mechanism itself. The composite PEO/ES composition 90/10, which contains the largest proportion of eggshells, can be singled out in particular, which is why there is a visible decrease in  $E_a$  and a change in the dependence of  $E_a$  on  $\alpha$ , which suggests that there is a change in the reaction mechanism. On the basis of the change of the remaining mass in the dependence of the heating rate, the composites of the composition 99/1 and 90/10 are degraded by a different mechanism compared to the composites of the other compositions.

**Keywords:** poly(ethylene)oxide, eggshells, thermogravimetric analysis, activation energy

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1 Poli(etilen-oksidi) (PEO) .....	4
1.1.1 Dobivanje poli(etilen-oksida) .....	5
1.1.2 Primjena poli(etilen)oksida .....	7
1.1.3 Toplinska razgradnja PEO-a .....	9
1.2 Kompoziti .....	10
1.3 Ljuske jajeta (ES) .....	12
1.3.1 Kemijski sastav ljuske jaja .....	14
1.3.2 Fizikalna svojstva ljuske jaja .....	15
1.3.3 Primjena ljuske jaja .....	16
1.4 Dosadašnja istraživanja PEO/ES kompozita .....	17
1.5 Kinetika heterogenih kemijskih reakcija .....	17
1.5.1 Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera .....	18
1.5.2 Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije .....	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
2.1 Materijali .....	25
2.2 Termogravimetrijska analiza .....	25
2.3 Izokonverzijske metode analize .....	27
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
3.1 Termogravimetrijska analiza .....	29
3.2 Kinetička analiza .....	39
3.2.1 Flynn-Wall-Ozawa metoda .....	39
3.2.2 Friedmanova metoda .....	48
4. ZAKLJUČAK .....	57
5. LITERATURA .....	59

**UVOD**

Polimeri se zbog svojih specifičnih svojstava rijetko upotrebljavaju u svom izvornom obliku. Najčešće im se dodaju niskomolekulski spojevi, dodatci odnosno aditivi. Ti dodatci modificiraju jedno ili više svojstava polimera. Oni moraju biti djelotvorni u poboljšavanju određenog svojstva, što ovisi o vrsti dodatka, polimeru kojem se dodaje, o procesu homogenizacije te ukupnom mehanizmu djelovanja. Dodatci ne smiju hlapiti, migrirati prema površini i stvarati agregate ili kristalne nakupine te je poželjno da su niske toksičnosti. Poboljšavajući jedno svojstvo dodatci mogu narušavati druga svojstva polimera i zbog toga je prilikom odabira dodatka vrlo važno obratiti pažnju na njegovo ukupno djelovanje.<sup>1</sup> Kompoziti se proizvode da bi se dobili materijali takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. Ponekad je primarni razlog proizvodnje kompozita sniziti cijenu polimernog materijala.<sup>2</sup> U današnje vrijeme posebno se skreće pozornost na važnost korištenja biorazgradljivih netoksičnih, bezopasnih dodataka koji su inače otpad; odličan primjer su ljuske jaja. Dodatkom ljuski jajeta osigurava se i ekološki prihvatljiv način recikliranja ovog čvrstog otpada. Na taj način se smanjuju otpad i štetni učinak na okoliš.

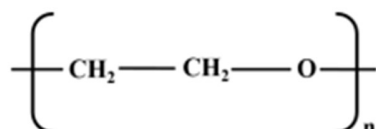
U ovom diplomskom radu provedena je neizotermna termogravimetrijska razgradnja kompozita poli(etilen-oksida) s ljuskicama jaja pri tri različite brzine zagrijavanja. Temeljem dobivenih podataka i primjenom izokonverzijskih metoda analize izračunata je energija aktivacije procesa toplinske razgradnje istraživanih kompozita.

## **1. OPĆI DIO**



## 1.1 Poli(etilen-oksidi) (PEO)

Poli(etilen-oksidi) (PEO), koji se u literaturi može pronaći i pod nazivima poli(oksi-etilen) (POE) ili poli(etilen-glikol) (PEG), pripada skupini polimernih spojeva koji imaju najmanje jednu etersku skupinu, odnosno skupini polietera. PEO se priprema polimerizacijom etilen-oksida, monomera koji je u obliku epoksidnog prstena te koji tijekom procesa polimerizacije, u prisustvu katalizatora, formira lance strukturne formule prikazane na slici 1.



*Slika 1. Struktura makromolekule PEO<sup>3</sup>*

Kisikov atom u strukturi omogućava miješanje s drugim polimerima s kojima se povezuje vodikovim vezama. PEO je djelomično kristalan polimer tališta 57-76 °C. Komercijalno je dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000-8 000 000 g mol<sup>-1</sup>).<sup>4</sup> Ime PEO najčešće se upotrebljava za polimere molekulske mase iznad 20 000 g mol<sup>-1</sup>, PEG za polimere molekulske mase ispod 20 000 g mol<sup>-1</sup>, a POE za polimere bilo koje molekulske mase. PEO je vrlo nestabilan jer podliježe utjecaju zraka ili kisika te dolazi do njegove oksidacijske razgradnje, a povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju razgradnja se ubrzava.<sup>5</sup> U vodi je topljiv pri sobnoj temperaturi u svim omjerima. Također je topljiv i u nekoliko organskih otapala kao što su kloroform, dikloretn, benzen i toluen. Nije topljiv u dietil-eteru i heksanu.<sup>6</sup> Otopine ovog polimera većih molekulskih masa su vrlo viskozne već pri malim koncentracijama dok pri koncentracijama većim od 20% otopina postaje elastični gel. Duljina lanca PEO-a određuje svojstva te područje primjene.<sup>7,8</sup>

### 1.1.1 Dobivanje poli(etilen-oksida)

Dobivanje PEO odvija se u dva stupnja od kojih je prvi dobivanje etilen oksida (EO), a drugi njegova polimerizacija u poli(etilen-oksid).

#### A. Dobivanje etilen-oksida

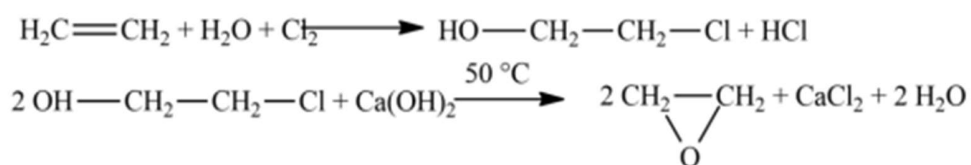
EO se industrijski proizvodi isključivo od etilena pomoću dva procesa:

- 1) neizravnom oksidacijom etilena (klorhidrinski proces),
- 2) izravnom oksidacijom etilena.

Klorhidrinski proces je potpuno istisnut iz upotrebe 1975. godine jer je proces izravne oksidacije etilena ekonomičniji i ekološki prihvatljiviji.

#### 1) Neizravna oksidacija etilena

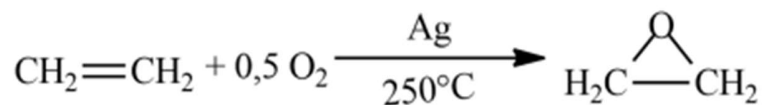
Ovaj postupak se provodi u dva stupnja. U prvom stupnju etilen se uvodi u vodenu otopinu klora, a nastali etilen-klorhidrin se ne izolira već se u drugom stupnju u istom reakcijskom prostoru ciklizira s bazičnim hidroksidom. Kao bazični hidroksid najčešće se, zbog niske cijene, upotrebljava kalcijev hidroksid (slika 2). Proces se provodi pri 50 °C, a selektivnost prema etilenu je 80%. Veliki nedostatak ovog procesa je korozivnost klora i veliki udjel sporednih produkata.



*Slika 2. Postupak neizravne oksidacije etilena*<sup>9</sup>

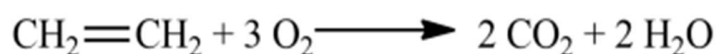
#### 2) Izravna oksidacija etilena

Proces izravne oksidacije etilena, poznat i kao djelomična oksidacija, je najvažniji proces proizvodnje EO. Glavna reakcija je egzotermna reakcija djelomične oksidacije etilena s kisikom uz srebrni katalizator. Katalizator se sastoji od oko 15% vrlo finih čestica srebra raspršenih na površinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ili neutralnog zeolita, a kao oksidans se upotrebljava zrak ili kisik (slika 3):

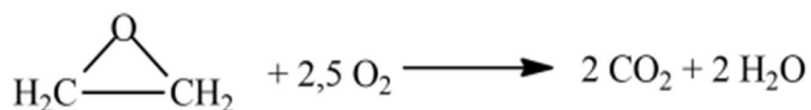


*Slika 3. Postupak izravne oksidacije etilena<sup>9</sup>*

Uz glavnu reakciju odvijaju se i sporedne reakcije tijekom kojih dolazi do potpune oksidacije etilena i etilen-oksida (slika 4 i slika 5):



*Slika 4. Proces potpune oksidacije etilena<sup>9</sup>*



*Slika 5. Proces potpune oksidacije etilen-oksida<sup>9</sup>*

Zbog vrlo velike egzoternosti sporednih reakcija održavanje izotermnih uvjeta uvelike određuje i najvažnije procesne čimbenike. Smanjenje reakcijske topline se postiže razrjeđivanjem reakcijske smjese s neutralnim plinom, primjerice metanom. Povećana selektivnost postiže se kratkim vremenom zadržavanja reakcijske smjese, tek oko jedne sekunde, a selektivnost ukupne reakcije prema etilenu je oko 70% u prisutnosti zraka i oko 75% u prisutnosti kisika. Zbog velike reakcijske topline konverzija je ograničena na 10-15% po prolazu i tek tako je moguće održavanje reakcijskih uvjeta.<sup>9</sup>

## **B. Dobivanje poli(etilen-oksida)**

Kao ishodne sirovine koriste se etilen oksid i voda. Umjesto vode mogu se koristiti etilen glikol ili oligomeri etilen glikola, čime se postiže raspodjela veličine molne mase POE u užim granicama. Dužina polimernog lanca ovisi o omjeru reaktanata. Reakcija polimerizacije etilen oksida je egzotermna. Ovisno o primijenjenim katalizatorima postoje dva mehanizma dobivanja: anionski i kationski, pri čemu je anionski povoljniji jer se dobiva raspodjela veličine molne mase u užim granicama. Kod pripreme polimera s manjom molekulskom masom (300 do 10 000 g mol<sup>-1</sup>) koriste se alkalni katalizatori za

polimerizaciju (npr. NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Kod pripreme polimera s većom molekulskom masom kao katalizatori polimerizacije se koriste organski spojevi magnezija, aluminija i kalcija, za sprečavanje kaogulacije polimernih lanaca dodaju se elatni spojevi, a sama polimerizacija se provodi u suspenziji.<sup>10</sup>

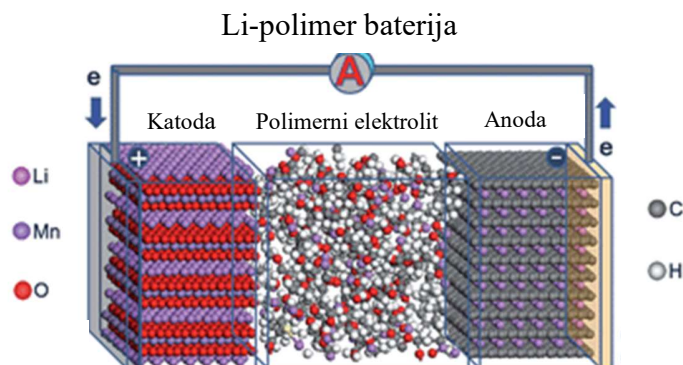
### 1.1.2 Primjena poli(etilen)oksida

PEO svoju široku i raznoliku upotrebu zahvaljuje vodotopljivosti i biorazgradljivosti, što ga čini ekološki prihvatljivim materijalom.<sup>1</sup> Svoju primjenu pronalazi u medicini i farmaceutskoj industriji pri izradi tableta s kontroliranim otpuštanjem aktivne komponente lijeka (slika 6). Budući da je PEO neagresivan i topljiv u vodi koristi se kao djelotvorno otapalo i povećava apsorpciju preko kože čime povećava učinkovitost pojedinih dodatka te se na taj način koristi u kozmetičkoj industriji.<sup>5</sup> Također je poznato da je koristan u proizvodnji papira i premaza. Folije izrađene od PEO-a su idealne kao vodotopljivi ambalažni materijal koji se koristi u kućanstvu, industriji, poljoprivredi.<sup>11</sup>



*Slika 6. Primjena PEO-a*

Budući da PEO nije toksičan te da pokazuje svojstva električne vodljivosti koristi se kao polimerni elektrolit u proizvodnji krutih Li-ionskih baterija, gdje se polimerna baterija formira u obliku sendvič strukture, tako da se polimerni elektrolit nalazi između Li-anode i kompozitne katode (slika 7).<sup>12</sup>



*Slika 7. Li-polimer baterija*<sup>13</sup>

U posljednjih tridesetak godina uloženo je mnogo truda i financijskih sredstava u istraživanje čvrstih polimernih elektrolita, SPE (engl. *solid polymer electrolytes*) kao alternative tekućim elektrolitima koji se koriste u punjivim Li-ionskim baterijama. Prednost SPE je što se može proizvoditi u većim količinama te što se ne koristi opasni kapljeviti elektrolit. PEO se pokazao kao jedan od najpogodnijih čvrstih polimernih elektrolita.<sup>6,8</sup> Međutim, djelomično kristalna struktura, nisko talište te niska vodljivost od svega  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  predstavljaju veliki nedostatak u primjeni kao polimerni elektrolita.<sup>14</sup> Taj nedostatak može se poboljšati kopolimerizacijom s drugim polimerima čime se povećava udio amorfnе faze u kojoj se i odvija gibanje iona. Istraživanja su pokazala da se vodljivost PEO-a može povećati i dodatkom različitih metalnih soli te pripremom polimernih nanokompozita.<sup>5,15</sup>

PEO pokazuje veliku toplinu taljenja pa se u novije vrijeme koristi kao materijal za pohranu toplinske energije. Primjenjuje se još kao enzimski inhibitor, reološki modifikator te površinski aktivna tvar.<sup>11,16</sup>

Nadalje, poli(etilen–glikol) je vrlo sličan PEO-u, a razlikuju se u molekulskoj masi, odnosno duljini polimernog lanca. Kao što je prethodno spomenuto, naziv PEG odnosi se na oligomere i polimere molekulske mase do  $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ , a PEO na polimere molekulske mase veće od  $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ . Međutim, ne razlikuju se samo po duljini lanca već i po krajnjim skupinama: PEO ima metilensku  $-\text{CH}_3$  skupinu, a PEG ima hidroksilnu skupinu,  $-\text{OH}$ . Poli(etilen-glikol) može biti kapljevina ili lako topljiva tvar. PEO i PEG imaju identična kemijska svojstva, a razlikuju se u

fizikalnim svojstvima. U tom slučaju pronalaze primjenu u različitim područjima. PEG ima nisku toksičnost pa se upotrebljava u medicini. U novije vrijeme se istražuje njegova primjena u izradi zaštitnih prsluka i tetovaža za nadzor dijabetesa. Dimetileteri PEG-a ključni su sastojak *Selexola*, otapala koje se upotrebljava tijekom spaljivanja ugljena u energanama tijekom IGCC procesa (kombinirano plinsko-parni proces) s ciljem uklanjanja CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S iz otpadnih plinova.<sup>4</sup>

### 1.1.3 Toplinska razgradnja PEO-a

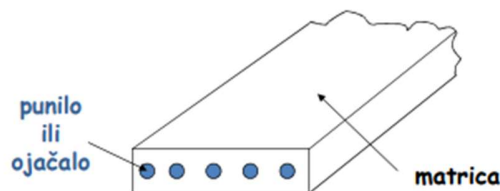
Polimeri, kao i svi ostali materijali, podložni su procesu razgradnje za vrijeme proizvodnje i uporabe. Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom.<sup>17</sup> Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina spada u heterogene procese. Tijekom toplinske razgradnje odvija se niz kemijskih reakcija i fizikalnih procesa s nekom ukupnom brzinom koja ovisi o brzini pojedinačnih procesa. Dva osnovna mehanizma toplinske razgradnje polimera su depolimerizacija i statističko pucanje polimernih lanaca. Mogu se odvijati zasebno ili istovremeno. Depolimerizacija je suprotan proces od polimerizacije i uključuje otpuštanje monomernih jedinica s krajeva polimernog lanca ili na mjestu najslabije veze u lancu. Statističko pucanje polimernih lanaca može se pojaviti bilo gdje duž polimernog lanca, pri čemu nastaju produkti različitih molekulskih masa. Temperatura koju je potrebno postići da bi se proizvela energija potrebna za cijepanje kemijskih veza za većinu polimera iznosi od 200 do 300 °C.<sup>18</sup>

Budući da PEO u strukturi sadrži kisikov atom, toplinski je nestabilan. Prisutnost kisikovog atoma omogućuje polimeru da se miješa i s drugim polimerima (npr. PVC-om) povezivanjem preko vodikove veze. Također, PEO je podložan utjecaju zraka ili kisika pri čemu dolazi do oksidacijske razgradnje koja se ubrzava povišenjem temperature i izlaganjem UV zračenju. Molekulska masa PEO-a također utječe na brzinu razgradnje pri čemu se PEO manje molekulske mase brže razgrađuje.<sup>4</sup> Toplinska razgradnja PEO-a u inertnoj atmosferi odvija se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području 300-400 °C. Razgradnja se odvija statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti: etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri (etoksi metan, etoksi etan i metoksi metan), formaldehid, etilen-oksidi, voda, CO i CO<sub>2</sub>.<sup>19</sup>

Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je za razumijevanje preradbe, skladištenja, uporabe i recikliranja polimera.

## 1.2 Kompoziti

Kompoziti su heterogeni materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih materijala (punila ili ojačala s kompatibilnom matricom kao vezivom) s ciljem postizanja specifičnih karakteristika i svojstava. Kontinuirana faza, matrica, obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza, punilo. Postoji jasno razlučiva granica faza (slika 8).<sup>20</sup>



*Slika 8. Shematski prikaz faza kompozita<sup>20</sup>*

Glavna zadaća matrice je raspodjela i prijenos opterećenja na punilo ili ojačalo, zaštita punila ili ojačala od vanjskih utjecaja (oksidacije, korozije, itd.). Također matrica daje oblik samom izratku. Svojstva matrice najčešće određuju i svojstva kompozita, kao i ograničenja u primjeni. U slučaju izloženosti kompozita kemijskim ili utjecajima okoline, matrica je ona koja je prva izložena smanjenju mehaničkih svojstava, te njena svojstva značajno određuju ponašanje kompozita.

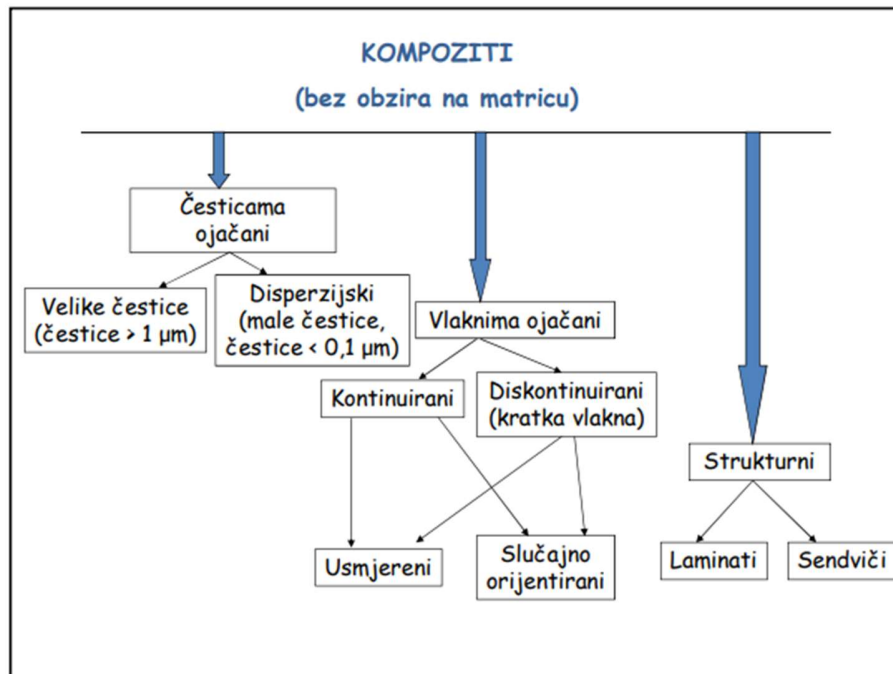
S obzirom na vrstu matrice kompoziti se mogu podijeliti na:

- kompoziti s metalnom matricom,
- kompoziti s nemetalnom matricom (polimeri, keramika)

S obzirom na punilo/ojačalo kompoziti se mogu podijeliti na:

- kompoziti ojačani česticama,
- kompoziti ojačani vlaknima,
- strukturni kompoziti.<sup>20</sup>

Bez obzira na matricu, kompoziti se općenito mogu podijeliti na slijedeći način kako je prikazano na slici 9.



*Slika 9. Podjela kompozita<sup>20</sup>*

Punila/ojačala povećavaju modul i čvrstoću matrice, modul elastičnosti, savojne i tlačne čvrstoće, gustoće, smanjuju rastezljivost, utječu na toplinsku vodljivost, optičke promjene, te snižavaju cijenu. Količina dodanog punila izražava se volumnim postotkom punila u polimeru. Postotak dodanog punila utječe na promjenu svojstava.

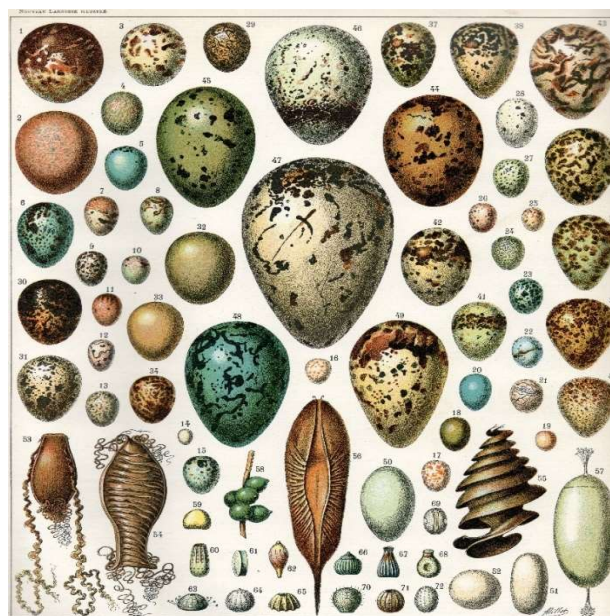
Najčešće se koriste punila čije su čestice reda veličine od 1  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ . Punila mogu biti i: pigmenti (čaća, kreda-kalcijev karbonat,  $\text{TiO}_2$ ), usporivači gorenja (kalcijev karbonat), antistatici, nukleacijski agensi (kalcijev karbonat), maziva (grafit, gline), antioksidansi, UV i toplinski stabilizatori (čaća). S obzirom na sastav, punila se mogu podijeliti na anorganska punila, staklena punila te organska punila. Glavni predstavnik anorganskih punila je kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), zatim kvarcni pijesak ( $\text{SiO}_2$ ), kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ ), talk ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), tinjci (engl. *mica*) i montmoriloniti (slojeviti alumosilikati). U staklena punila ubrajaju se stakleni prah, staklene kuglice, mikrobalozi. Organska punila su punila na osnovi ugljika kao što su čaća, grafit,



ugljkove nanocjevčice. Također je važno spomenuti i organska punila iz obnovljivih izvora energije kao što su drveno brašno, škrob, različiti mljeveni lignocelulozni otpad (npr. mljevene koštice maslina i druge sjemenke) koji su odlična zamjena za skuplja punila.<sup>20</sup> U novije vrijeme sve češće se kao punila primjenjuju i otpadne ljuskice jaja.

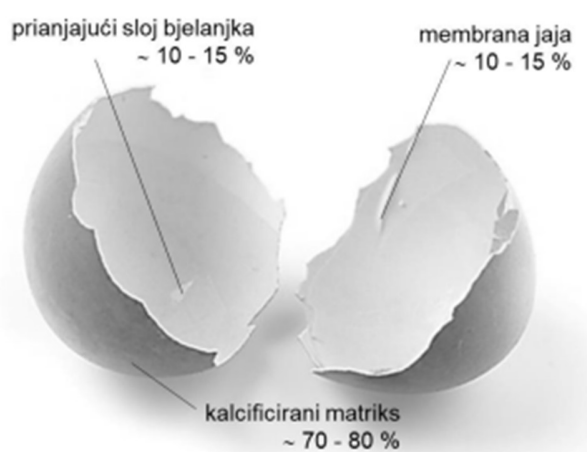
### 1.3 Ljuske jajeta (ES)

Misterij poznatog pitanja što je bilo prije, kokoš ili jaje, riješen je istraživanjima prema kojima je utvrđeno da su jaja 300 milijuna godina starija od najstarijih ptica. Prva jaja, s mekim membranama i minimalnom količinom hranjivih tvari, praživotinje su legle u oceanu. Prije 300 milijuna godina prve kopnene životinje, reptili, razmnožavale su se jajima s ljuskom sličnom debeloj koži. Tek sto milijuna godina kasnije nastaju čvrste, unaprijeđene verzije koje su embrije zaštitile od mikroba i omogućile da se život razvije u najsušnijim predjelima. Preteče današnjih jaja legle su preteče današnji kokoši, gallusi, prije samo osam milijuna godina (slika 10). Po Zemljinom osjećaju za vrijeme, jaja koja se danas konzumiraju u prehrani relativno su nov izum. Smatra se da je kokoš udomaćena negdje u jugoistočnoj Aziji, tek 7500 godina prije Krista.<sup>21</sup>



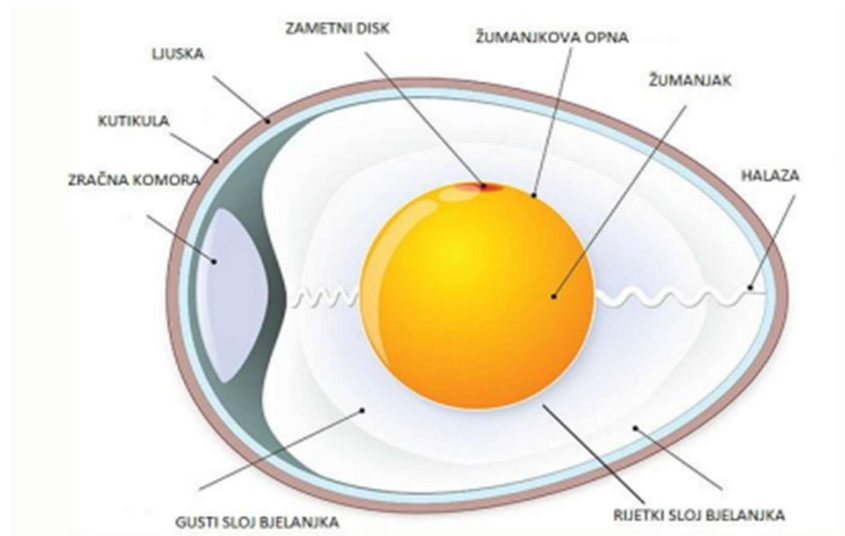
*Slika 10. Jaja različitih životinja<sup>21</sup>*

Ljuska kokošnjih jaja ostatak je prvenstveno poljoprivredne proizvodnje, obiteljskih poljoprivrednih gospodarstava i obrta, ali isto tako i restorana i domaćinstava, koji s obzirom na kemijski sastav predstavlja nadasve vrijednu sirovinu za proizvodnju niza različitih proizvoda dodane vrijednosti. Strukturno gledajući, ljuska jaja se može podijeliti u tri fizički različita dijela: kalcificirani matriks (tzv. prava ljuska jaja), na koji je s unutrašnje strane vezana membrana ljuske jaja (tzv. ovojnica), a na koju je prilijepljen prijanjajući sloj bjelanjka zaostao nakon odvajanja bjelanjka i žumanjka od cjelovitog jajeta (slika 11).<sup>19</sup> Detaljnija građa jaja prikazana je na slici 12.



*Slika 11. Struktura i raspon udjela pojedinih strukturnih komponenti ljuske jaja<sup>19</sup>*

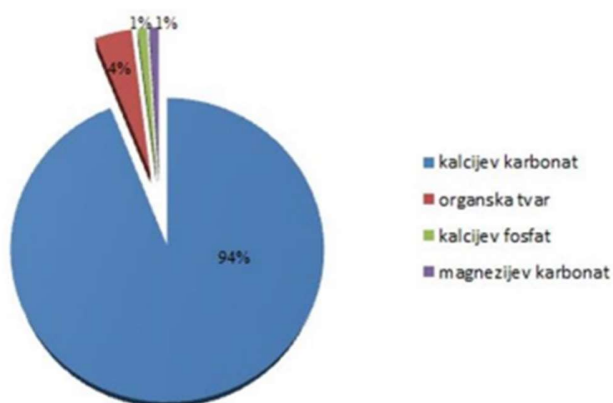
Vizualno, jaje izgleda kao najjednostavnija namirnica na svijetu, ali njegova je anatomija zapravo sofisticirana. Cijeli dizajn jajeta podređen je jednoj funkciji: zaštititi života, pilića koji se u njemu razvija. Iako je oblikom i strukturom dovoljno jak da zaštititi pilića, ljuska je iznutra dovoljno osjetljiva da se nejak pilić može probiti. Jaje kao takvo predstavlja savršenu mješavinu čvrstoće i krhkosti.<sup>21</sup>



*Slika 12. Prikaz građe jajeta<sup>21</sup>*

### 1.3.1 Kemijski sastav ljuske jaja

Ljuska jajeta se sastoji u najvećoj mjeri od karbonata, a sadrži i sulfite, fosfate kalcija, magnezija i organskih tvari. Prisutni su također i Mn, Fe, Cu, Sr u tragovima. Gustoća ljuske jajeta je oko  $2,53 \text{ g cm}^{-3}$  što je značajno više od membrane ljuske jajeta koja iznosi  $1,358 \text{ g cm}^{-3}$ . Glavni sastojci ljuske jajeta (slika 13) nalaze se u slijedećim omjerima: kalcijev karbonat (94%), organska tvar (4%), kalcijev fosfat (1%) i magnezijev karbonat (1%).



*Slika 13. Glavni sastojci ljuske jajeta<sup>23</sup>*

Membrana ljuske jajeta se sastoji od proteina (60%): kolagen (35%), glukozamin (10%), hondroitin (9%) i hijaluronska kiselina (5%) te od ostalih anorganskih komponenata poput Ca, Mg, Si, Zn i drugih u manjim omjerima.<sup>25</sup> Površina membrane se sastoji od pozitivno nabijenih mjesta koja nastaju kao posljedica bočnih aminokiselinskih lanaca te aktivne površine koja sadrži funkcijske grupe poput hidroksidnih (–OH), tiolnih (–SH), karboksilnih (–COOH), amino (–NH<sub>2</sub>), amidnih (–CONH<sub>2</sub>) i dr.

Kada se govori o udjelu vode u membranama jaja, potrebno je napomenuti da u dostupnoj literaturi postoje poprilično različiti podaci. Pretraživanjem literature navodi se da membrana jaja sadrži oko 1,5% vode, dok pojedini autori pak upućuju na udio vode u rasponu od 3 do 9%, što se može pripisati razlikama u načinu proizvodnje membrana jaja, kao i temperaturi i vremenu sušenja membrana prije analize. Međutim, koliki je stvaran udio vode u membrani, svježe odvojenoj od ljuske jaja, ovisit će o načinu odvajanja, odnosno radi li se o suhom ili mokrom postupku odvajanja.<sup>19</sup>

### 1.3.2 Fizikalna svojstva ljuske jaja

Kvaliteta jaja ovisi o soju i starosti kokoši. Osim toga, poznati su brojni čimbenici koji utječu na kvalitetu ljuske, kao što su: dob kokoši, temperatura okoliša, ishrana, elektroliti u hrani, stres, bolesti. U proizvodnom ciklusu postoji razlika u kvaliteti ljuske pa je dokazano da prvo i zadnje jaje u proizvodnom ciklusu nemaju istu kvalitetu ljuske. Najkvalitetnija ljuska je u sredini životnog vijeka kokoši.<sup>23,25</sup> Fizikalna svojstva koja se mjere kod ljuske jaja su jačina ljuske ovisno o sili kojom se djeluje na samu ljusku te debljina. Ljuska jajeta i njezina kvaliteta mogu se razlikovati i u boji, a najčešće se u praksi pronalaze u bijeloj boji ili nekoliko nijansi smeđe.

Kvaliteta jajeta se također može mjeriti pomoću parametara vanjske i unutrašnje kvalitete. Pod vanjsku kvalitetu ubrajaju se: masa jajeta, indeks oblika, čvrstoća ljuske i njezina debljina. Unutrašnja kvaliteta odnosi se na više pokazatelja kao što su indeks žumanjka, indeks bjelanjka, pH žumanjka, pH bjelanjka, Haughove jedinice, vrijednosni broj, stupanj starenja te sadržaj osnovnih kemijskih sastojaka.<sup>26</sup>

### 1.3.3 Primjena ljsuske jaja

Istraživanjem u literaturi prvo mjesto u primjeni ljsuske jaja zauzima poljoprivreda. Budući da ljsuska jaja sadrži 90% kalcija smatra se izvrsnim izvorom tog minerala. Izmrvljene ljsuske jaja dobro je posipati oko biljaka u povrtnjaku kako bi se spriječio pristup puževa golaća. Prirodno gnojivo – talog od kave pomiješan s ljsuskama jaja u omjeru 1:4 idealno je gnojivo za sobne biljke. Vrlo zanimljiv podatak je da se usitnjene ljsuske jaja također mogu iskoristiti kao dodatak prehrani kokošima zbog čega će kokoši dobiti dovoljne količine kalcija, a ljsuske novih jaja bit će čvršće. Kako je ljsuska jajeta bogat izvor minerala može poslužiti kao farmaceutska pomoćna supstanca, osnovni materijal za razvijanje ljekovitih i zubnih pripravaka, dodatak hrani i dodatak kalciju, razrjeđivač čvrstih oblika doziranja, te kao komponenta za koštane implantate (slika 14).<sup>23</sup>



*Slika 14. Primjeri primjene ljsuske jaja i membrane ljsuske jaja<sup>27</sup>*

U novije vrijeme sve više se provode istraživanja otpadne ljsuske jajeta kao jeftinog krutog katalizatora za proizvodnju biodizela. Utvrđeno je da se visoki aktivni, višekratni kruti katalizator može dobiti jedino kalciniranjem ljsuske jajeta. Dodatkom ljsuski jajeta osigurava se financijski učinkovit i ekološki prihvatljiv način recikliranja ovog čvrstog otpada. Na taj način se smanjuje otpad, koji na spomenuti način postaje sekundarna sirovina, smanjuje se štetni učinak na okoliš te smanjuje cijenu biodizela kako bi bio konkurentan naftnom dizelu.<sup>28</sup>

Nadalje, ljsuska i membrana ljsuske jajeta pokazale su se kao veoma učinkovit adsorbens. Mogu se primjenjivati za adsorpciju organskih i anorganskih onečišćenja. Veliku učinkovitost su

pokazale u uklanjanju teških metala (Cu, Cr, Cd i sl.) iz otpadnih voda. Ljuska jajeta u svom sastavu ima brojne funkcijske skupine i velik broj pora, zbog kojih je potencijalno dobar adsorbens.<sup>24,29</sup>

#### **1.4 Dosadašnja istraživanja PEO/ES kompozita**

Pregledom literature pronađen je samo jedan objavljeni znanstveni članak koji opisuje PEO/ES kompozit u kojem se ljuske jaja koriste kao prekursor za pripravu mikronskog punila koji se dodaje u PEO/Li elektrolit s ciljem pripreme kompozitnog polimernog elektrolita. Budući da je CaO podrijetlom iz ljuskice jaja, učinkovito punilo s jakom lužnatošću postiže se bliska interakcija Lewisove baze i kiseline između CaO i PEO. Koliko je poznato istraživanjem dostupne literature, ljuskice jaja se prvi put primjenjuju u PEO elektrolitu na prethodno spomenuti način. Punilo tj. ljuskice jaja značajno smanjuju kristalnost PEO, pa se stoga opaža pojačana ionska vodljivost kompozitnog polimernog elektrolita, koja je oko 4,5 puta veća od one kod polimernog referentnog elektrolita. Dodatno donosi veću vlačnu čvrstoću kompozitnom elektrolitu. Stoga, Li/Na baterija s ovim kompozitnim elektrolitom pokazuje dug radni vijek i izvrsne performanse.<sup>4,30</sup>

Međutim, istraživani su drugi polimerni kompoziti s ljuskama jaja. Primjerice, priprema kompozita poli(vinil-klorida) (PVC) s ljuskama jaja gdje je zaključeno kako dodatak ljuskica jaja poboljšava mehanička svojstva PVC-a, što značajno ovisi o udjelu i veličini čestica punila.<sup>27</sup>

Ljuska jaja također je istraživana i kao punilo u proizvodnji prirodne gume. Istraživanje je usmjereno na mehanička i fizikalna svojstva prirodne gume nakon dodatka ljuskica jaja. Dakle, proučavana je elastičnost, izduženje, tvrdoća, otpornost i relativna gustoća. Rezultati su pokazali da su se tvrdoća, modul elastičnosti i relativna gustoća povećali s povećanjem udjela ljuskica jaja.<sup>31</sup>

#### **1.5 Kinetika heterogenih kemijskih reakcija**

Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte i mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga izračunavanja brzine kemijske reakcije, odnosno provođenja kinetičke analize. Prvi razlog je određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija. Drugi je razlog istraživanje mehanizma kemijske reakcije odnosno slijeda elementarnih reakcija od početnih reaktanata do konačnih

produkata. U heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija.<sup>32,33</sup> Prema tome, za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija važno je poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju.<sup>4</sup>

Eksperimentalne tehnike koje se koriste za dobivanje podataka prilikom provođenja kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu. Kao što je već poznato najsporija elementarna reakcija ima najveći utjecaj na ukupnu brzinu reakcije. Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, posebice za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda.<sup>4</sup> Pod pojmom „kinetički model“ podrazumijeva se matematička jednadžba koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima, što se određuje na temelju eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kako bi se kinetički model mogao primijeniti obavezno se mora eksperimentalno potvrditi ili pak odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.

### **1.5.1 Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera**

Osnovna zadaća kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza (DTA) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.<sup>34</sup> Budući da navedene metode daju informacije samo o ukupnoj promjeni promatranog fizikalnog svojstva tj. ukupnoj brzini kemijske reakcije, a ne o mehanizmu, najčešće se koriste u kombinaciji s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR), plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FT-IR-om za analizu čvrstih produkata reakcije.<sup>4</sup>

Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Pri čemu vrijedi da je:  $r$  brzina kemijske reakcije ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k(T)$  konstanta brzine reakcije ( $\text{min}^{-1}$ ),  $f(\alpha)$  kinetički model,  $T$  temperatura (K),  $t$  vrijeme (min),  $\alpha$  konverzija.<sup>33</sup>

Za termogravimetrijska mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa prema:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

gdje je  $m$  trenutna masa uzorka,  $m_0$  početna masa uzorka i  $m_f$  konačna masa uzorka. Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

gdje je  $A$  predeksponencijalni faktor ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E$  aktivacijska energija ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) i  $R$  opća plinska konstanta ( $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ). Ukoliko se jednadžba (3) uvrsti u jednadžbu (1) dobit će se opća kinetička jednadžba:<sup>34</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Primjena jednadžbe (4) pretpostavlja da izračunate vrijednosti  $E$ ,  $A$  i  $f(\alpha)$ , tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.



### 1.5.2 Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije

Dinamička TG analiza provodi se konstantnom brzinom zagrijavanja  $\beta = dT/dt$ , pri čemu opća kinetička jednažba (4) poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

U integriranom obliku ova jednažba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) dT \quad (6)$$

Za rješavanje ovih jednažbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj metoda koje su diferencijalne ili integrirane, ovisno na kojim od dvije prethodno spomenute jednažbe se zasnivaju. Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*).<sup>35</sup>

Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju<sup>4</sup>

Mehanizam	Oznaka	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Red reakcije	$Fn^a$	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$ , za $n = 1$ $(1-(1-\alpha)^{-(n+1)})/(-n+1)$ , za $n \neq 1$
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	$Am^b$ ( $0,5 \leq m \leq 4$ )	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	$R2$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	$R3$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijaska difuzija	$D1$	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
Dvodimenzijaska difuzija	$D2$	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Trodimenzijaska difuzija (Jander)	$D3$	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijaska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	$D4$	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	$Pz^c$	$z\alpha^{(1-1/z)}$	$\alpha^{1/z}$

$n^a = 1/2$  odgovara reakciji na granici faza (R2),  $n = 2/3$  reakciji na granici faza (R3);  $n = 1$  odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je  $m = 1$ .

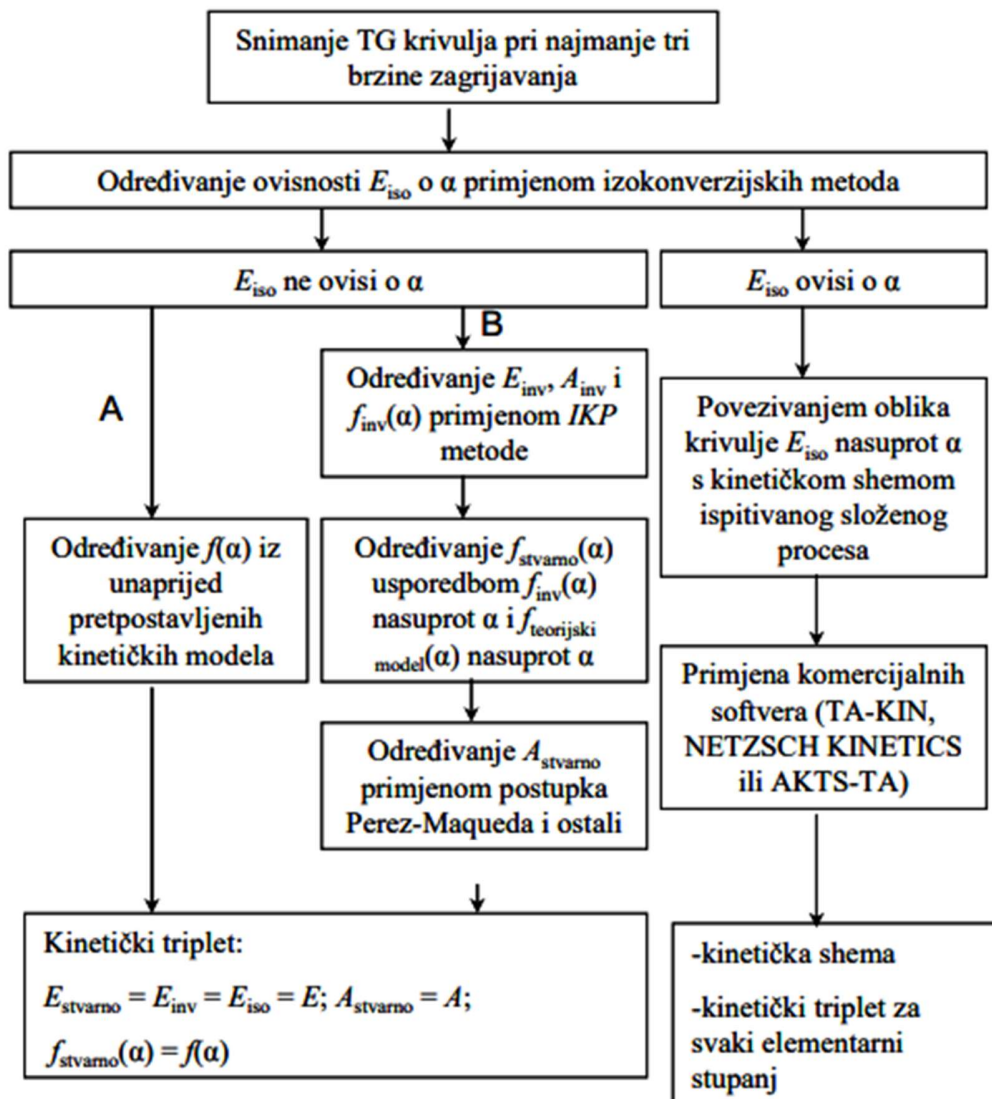
$m^b$  je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj fazi, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

$z^c = 2/3, 2, 3$  ili 4.

Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne  $\alpha$ - $T$  krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni  $f(\alpha)$  može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti  $E$  i  $A$ , koje u stvari kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima  $E$  i  $A$  i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u

mehanizmu i kinetici procesa promjenom  $T$  i  $\alpha$ . Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni  $f(\alpha)$ . Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.<sup>34</sup>

Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugaec<sup>34</sup> je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 15.



Slika 15. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka<sup>4</sup>

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je  $E$ .<sup>33</sup> U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje  $f(\alpha)$ , ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free metoda*) (slika 15.). Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti  $E$  o  $\alpha$  te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa.

### 1.5.2.1 Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u integralnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Spomenute metode dokazano dovode do sličnih rezultata. Zaključuje se da ukoliko  $E$  ne ovisi o  $\alpha$  sve navedene metode rezultirat će istom vrijednošću energije aktivacije. Razlike između vrijednosti  $E$  određene diferencijalnom metodom i integralnom metodom moći će se uočiti samo u slučaju kada  $E$  ovisi o  $\alpha$ .

Najpoznatije linearne integralne izokonverzijske metode su Flynn-Wall-Ozawa (FWO)<sup>36</sup> i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS))<sup>34</sup> metoda, a linearna diferencijalna izokonverzijska metoda je Friedmanova (FR).<sup>37</sup> Također vrijedi spomenuti da se upotrebljavaju i Kissingerova<sup>38</sup> metoda, Li-Tang metoda (LT) i Vyazovkinova nelinearna metoda.<sup>33</sup> U ovom radu korištene su Flynn-Wall-Ozawa i Friedmanova metoda, te će biti detaljnije objašnjene u eksperimentalnom dijelu.

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1 Materijali

Za analizu pripravljenog kompozita PEO/ES korišteni su slijedeći materijali:

- ✓ poli(etilen-oksid) (PEO) – Polyox (TM) WSR N10 (The Dow Chemical Company, SAD), 100 000 g mol<sup>-1</sup>
- ✓ ljuske jaja (ES) - pripremljene na Zavodu za anorgansku tehnologiju (doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek), promjera čestica 0,250 μm.

Uzorci korišteni u ovom diplomskom radu pripremljeni su unutar završnog rada Ivane Lončar.<sup>41</sup>

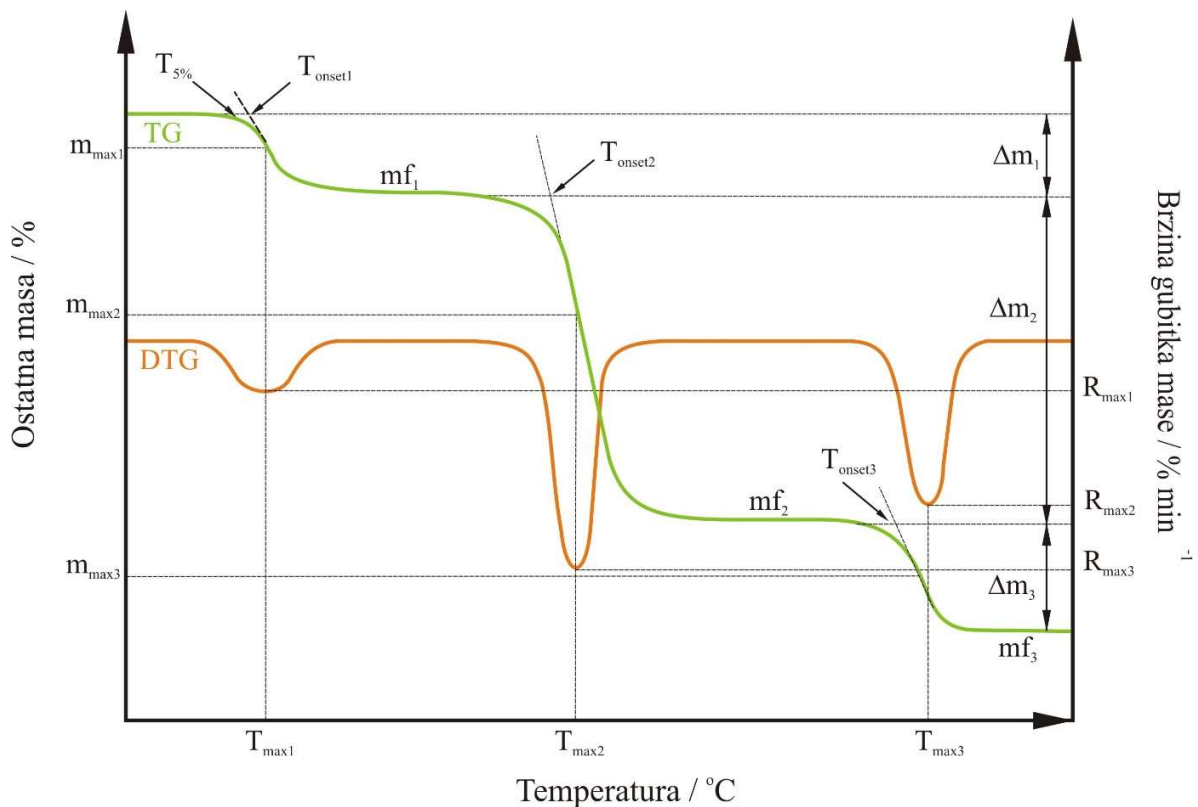
## 2.2 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TG) vrlo precizno mjeri promjenu mase uzorka uslijed zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Termogravimetrijska analiza omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, apsorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Za potrebe analize koristio se termogravimetar prikazan na slici 16.



*Slika 16. Termogravimetar PerkinElmer TGA 8000<sup>39</sup>*

Rezultat analize je termogravimetrijska (TG) krivulja (slika 17) koja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Deriviranjem TG krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s temperaturom ili vremenom. DTG krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.



**Slika 17.** Određivanje značajki TG i DTG krivulja<sup>40</sup>

Iz TG i DTG krivulja određuju se značajke pomoću kojih se procjenjuje toplinska stabilnost polimera:

- temperatura početka razgradnje uzorka ( $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ ), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio TG krivulje,
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ( $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ ),

- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\max} / ^\circ\text{C}$ ), odgovara minimumu DTG krivulje,
- maksimalna brzina razgradnje ( $R_{\max} / \% \text{ min}^{-1}$ ),
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju ( $\Delta m / \%$ )
- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje ( $m_f / \%$ ).

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.<sup>40</sup>

U ovom radu termogravimetrijska analiza je provedena u području od 50 do 600°C za čisti PEO te kompozite PEO/ES svih sastava pri brzinama 5; 10; 20 °Cmin<sup>-1</sup>. Analiza mljevenih ljuskica jaja provedena je u temperaturnom području od 35 do 1000°C pri tri prethodno navedene brzine.

### 2.3 Izokonverzijske metode analize

S ciljem određivanja ovisnosti energije aktivacije ( $E_a$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) primjenjene su dvije slijedeće metode:

Flynn-Wall-Ozawa metoda temelji se na slijedećoj jednadžbi:

$$\log\beta = \log \frac{A \cdot E}{Rg(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{R \cdot T} \quad (7)$$

Friedmanova metoda se temelji prema slijedećoj jednadžbi:

$$\ln \left[ \beta \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (8)$$

pa se crtanjem ovisnosti  $\ln[\beta da/dT]$  nasuprot  $1/T$  za svaki  $\alpha = \text{konst.}$  i primjenom linearne regresijske analize dobije niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

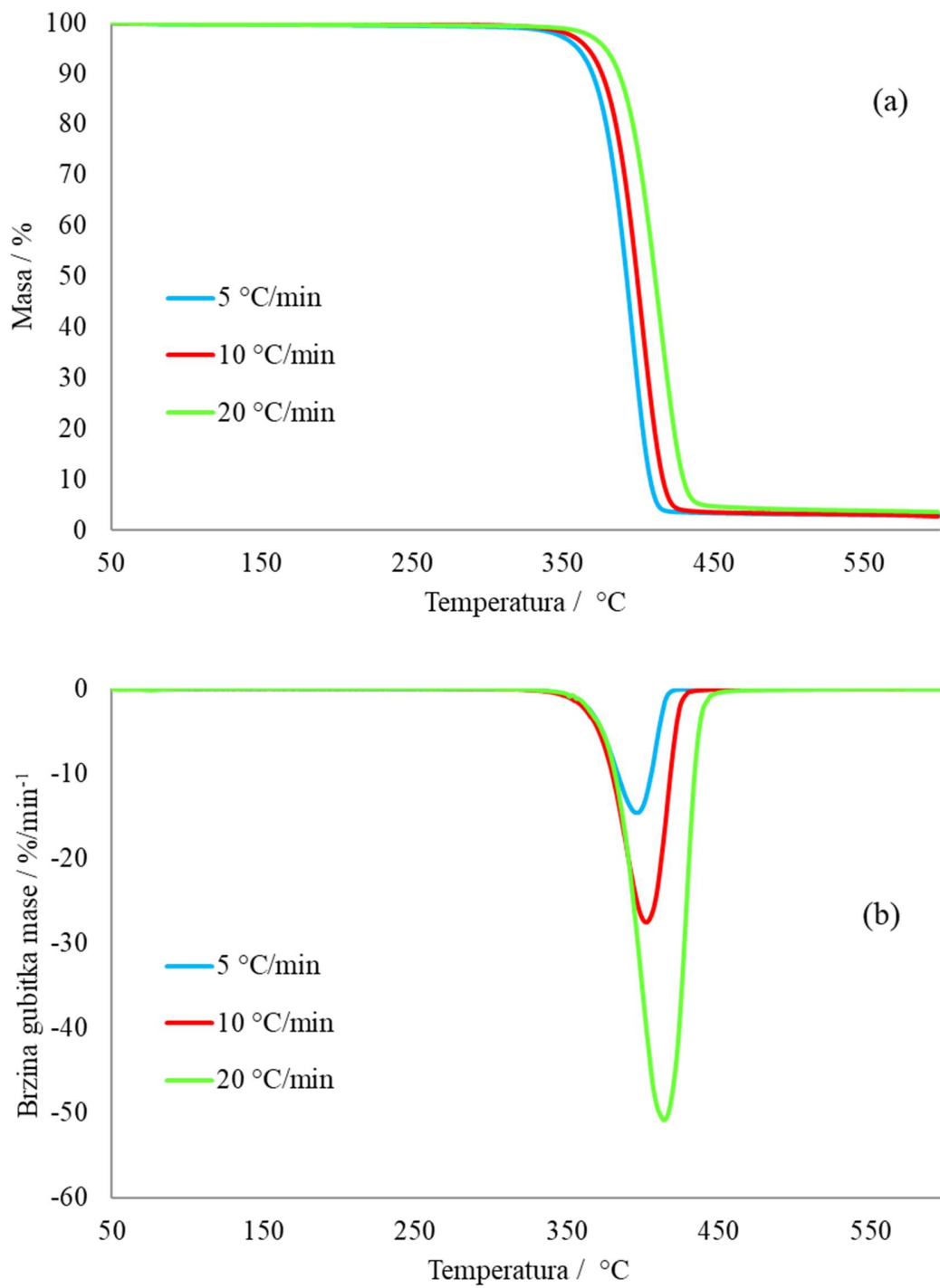


### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

### 3.1 Termogravimetrijska analiza

Neizotermna termogravimetrijska razgradnja uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava, provedena je s ciljem utvrđivanja utjecaja dodatka ljuskica jaja na toplinsku stabilnost PEO-a. Rezultat toplinske razgradnje čistog PEO-a su odgovarajuća TG i DTG krivulja prikazane na slici 18 pri tri različite brzine zagrijavanja. PEO se razgrađuje u jednom stupnju razgradnje u temperaturnom području 350-500°C, što se očituje pojavom jedinstvenog minimuma na DTG krivulji. Razgradnja PEO-a odvija se statističkim cijepanjem polimernog lanca pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti etanol, metanol, alkeni, neciklički eteri, formaldehid, etilen-oksidi, voda, CO i CO<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

Karakteristične temperature, kao i ostale značajke procesa toplinske razgradnje kompozita PEO/ES različitih sastava pri tri brzine zagrijavanja, prikazane su u tablici 2.



**Slika 18.** TG (a) i DTG (b) krivulje toplinske razgradnje čistog PEO-a pri tri različite brzine zagrijavanja

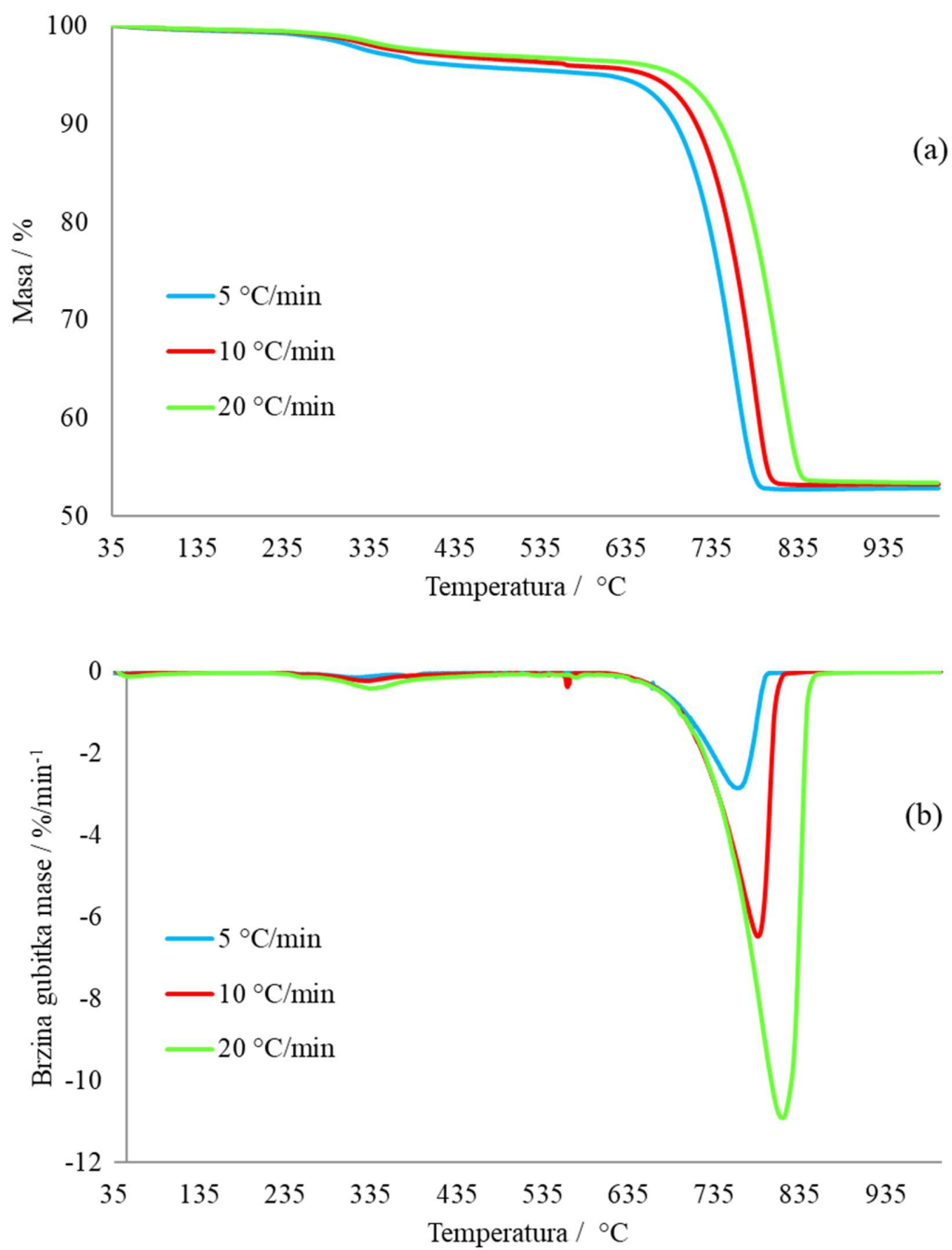
**Tablica 2.** Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava pri tri brzine razgradnje ( $\beta$ )

Uzorak	$\beta / ^\circ\text{Cmin}^{-1}$	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$R_{\text{max}} / \%\text{min}^{-1}$	$\Delta m / \%$	$m_f / \%$
100/0	5	360	374	397	14,6	97,0	3,0
	10	366	381	402	27,6	97,3	2,7
	20	378	390	413	50,8	96,5	3,5
99/1	5	322	372	392	14,0	93,7	6,3
	10	369	381	404	27,3	95,7	4,3
	20	380	392	412	55,4	97,2	2,8
98/2	5	359	373	396	13,9	93,6	6,4
	10	368	382	404	26,5	94,3	5,7
	20	380	393	413	51,2	94,8	5,2
95/5	5	359	372	395	13,2	90,4	9,5
	10	371	381	403	26,0	91,4	8,6
	20	379	392	414	48,3	91,5	8,5
90/10	5	359	371	393	12,9	87,5	12,5
	10	370	383	406	23,7	86,6	13,4
	20	381	395	420	45,3	84,7	15,2

Vrijednosti temperature pri kojoj čisti PEO izgubi 5% svoje početne mase ( $T_{5\%}$ ), temperature početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) pri brzini zagrijavanja  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u struji dušika iznose  $360^\circ\text{C}$ ,  $374^\circ\text{C}$  i  $397^\circ\text{C}$ .

Ostale značajke procesa toplinske razgradnje čistog PEO-a također su dane u tablici 2. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje ( $R_{\text{max}}$ ), gubitka mase ( $\Delta m$ ) i ostatne mase ( $m_f$ ) nakon prvog razgradnog stupnja pri brzini razgradnje  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  iznose  $14,6\%\text{min}^{-1}$ ,  $97\%$  i  $3,0\%$ . Povećanjem brzine zagrijavanja sve navedene temperature pomiču se ka većim vrijednostima odnosno povećava se  $R_{\text{max}}$ . Generalno se može zaključiti da konačna ostatna masa ne ovisi o brzini zagrijavanja.

Na slici 19 prikazane su TG i DTG krivulje toplinske razgradnje uzorka čistih mljevenih ljuskica jaja pri tri različite brzine zagrijavanja. Naime, zbog dobivanja potpunijeg uvida u toplinsku razgradnju mljevenih ljuskica jaja, za razliku od čistog PEO-a i kompozita PEO/ES ostalih sastava, neizotermna TG razgradnja mljevenih ljuski jaja provedena je u temperaturnom području  $35\text{-}1000^\circ\text{C}$ .



*Slika 19. TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 0/100 pri tri različite brzine zagrijavanja*

Tri izražena minimuma na DTG krivulji navode na zaključak kako se toplinska razgradnja mljevenih ljuski jaja odvija kroz tri stupnja razgradnje od kojih se dva javljaju u temperaturnom području toplinske razgradnje čistog PEO-a (350-500°C). Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka ljuskica jaja (ES) pri tri brzine razgradnje za svaki od tri stupnja razgradnje prikazane su u tablici 3. Istraživanjem dostupne literature, pronađeno je da prvi stupanj razgradnje ljuski jaja, pri oko 60°C autori pripisuju isparavanju vlage, dok drugi stupanj razgradnje pri oko 326°C odgovara razgradnji organskog dijela membrane jaja i proteina u ljusci jaja. Treći, najizraženiji stupanj razgradnje s najvećim gubitkom mase pri oko 800°C, opisan je kao reakcija dekarbonizacije CaCO<sub>3</sub>, odnosno oslobađanja CO<sub>2</sub>.<sup>41</sup>

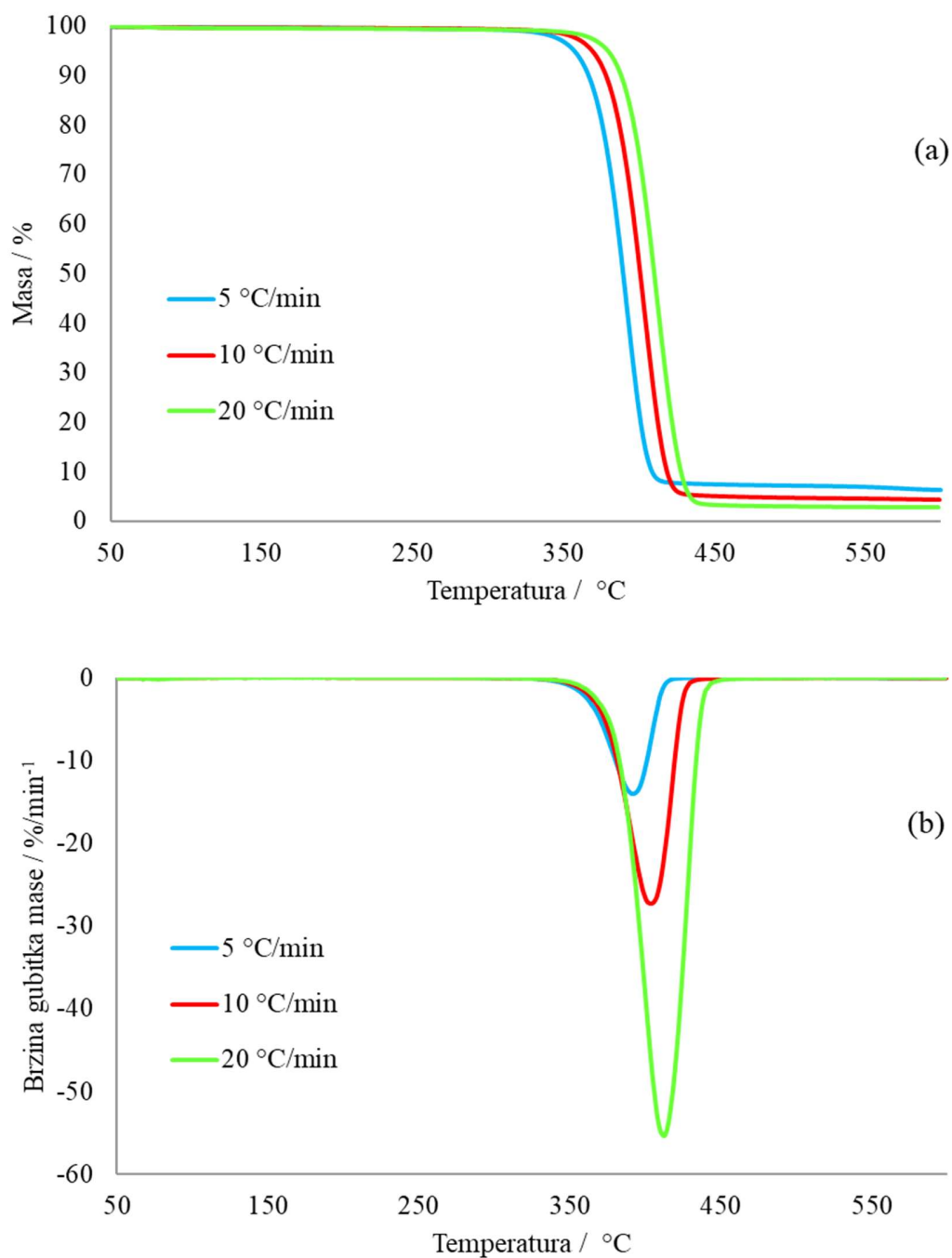
**Tablica 3.** Karakteristične temperature i ostale značajke procesa toplinske razgradnje uzoraka ljuskica jaja (ES) pri tri brzine razgradnje ( $\beta$ ) za svaki od tri stupnja razgradnje

Uzorak	$\beta$ / °Cmin <sup>-1</sup>	$T_{5\%}$ / °C	$T_{onset}$ / °C	$T_{max}$ / °C	$R_{max}$ / %min <sup>-1</sup>	$\Delta m$ / %	$m_f$ / %	
0/100	20		46	53	0,1	0,4	99,6	
			286	335	0,4	2,7	96,9	
		692	754	814	10,9	46,6	53,4	
	10			36	51	0,1	0,5	99,5
				209	327	0,2	2,9	96,6
		658	729	785	6,5	46,7	53,3	
	5			38	46	0,0	0,5	99,5
				230	316	0,4	2,5	97,0
				242	383	0,1	1,8	95,3
		603	705	763	2,9	47,2	52,8	

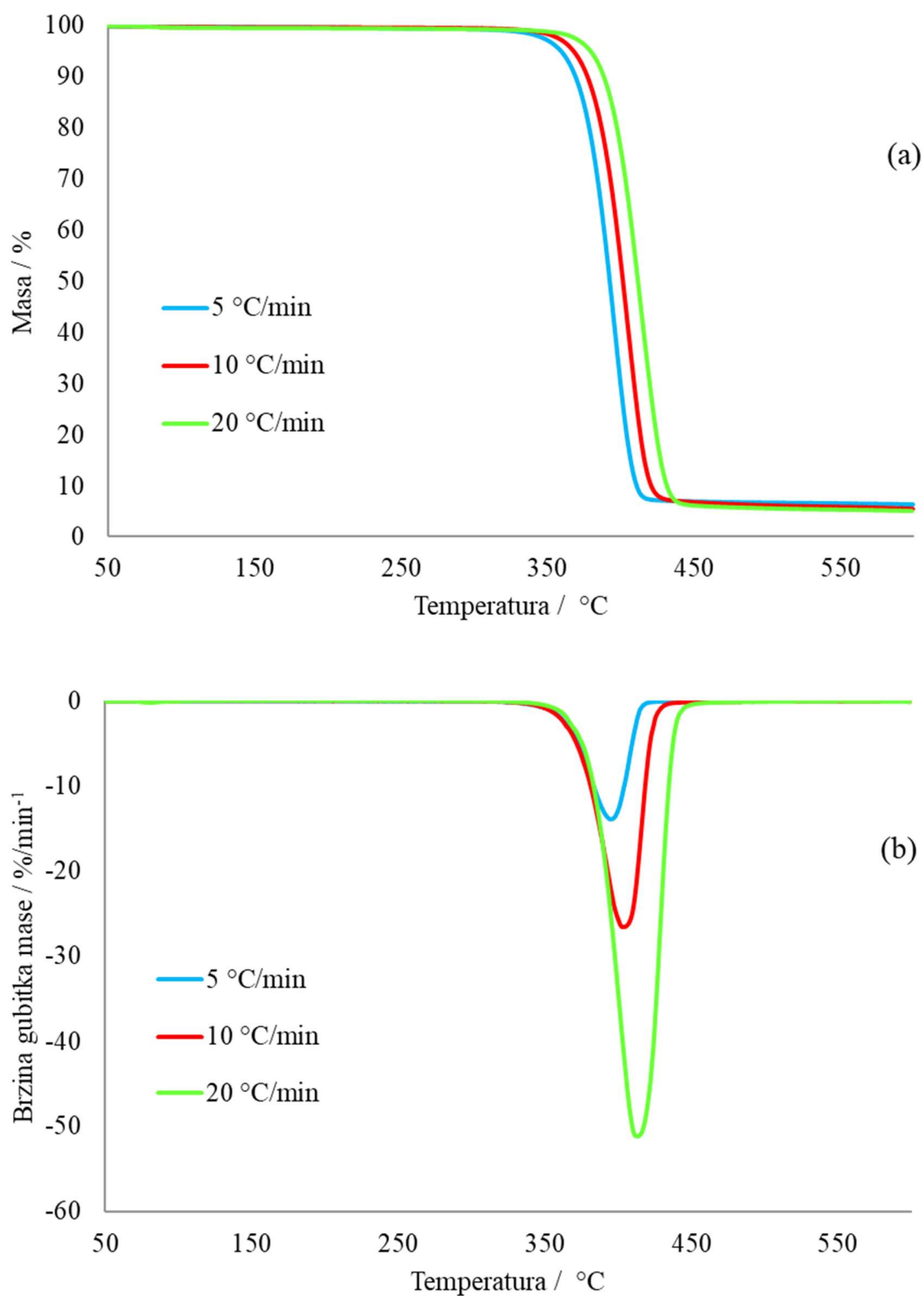
Usporedbom rezultata prikazanih u tablici 2 i rezultata u tablici 3 može se primijetiti najveća razlika i nesrazmjernost između vrijednosti ostatnih masa. U slučaju ljuski jaja može se uočiti da je ostatna masa više od 50% dok je kod PEO-a u vrijednostima oko 3%. Povećanjem brzine zagrijavanja vidljivo je da vrijednosti ostatne mase ostaju približno iste.

Nadalje, TG i DTG krivulje toplinske razgradnje uzoraka kompozita PEO/ES ostalih sastava snimljene u temperaturnom području 50-600°C pri 5, 10 i 20 °Cmin<sup>-1</sup> prikazane su na slikama 20-23. Uvidom u prikazane odgovarajuće DTG krivulje može se zaključiti kako se toplinska razgradnja uzoraka kompozita PEO/ES svih sastava u istraživanom temperaturnom području, kao

i za čisti PEO, odvija kroz jedan razgradni stupanj. Promatrajući krivulje može se primijetiti da dodatak ljuski neznatno utječe na toplinsku postojanost PEO-a.

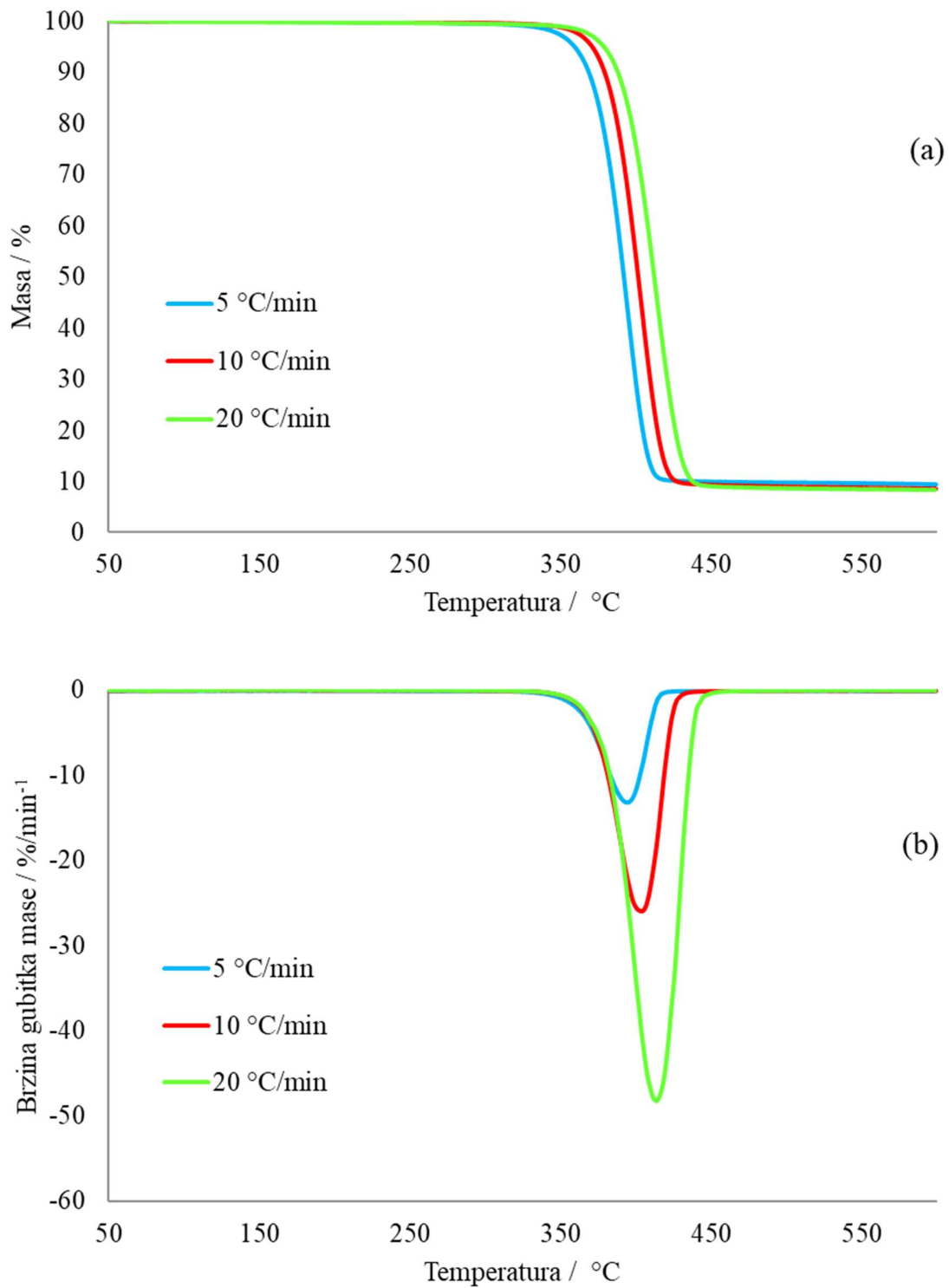


*Slika 20. TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 99/1 pri tri različite brzine zagrijavanja*

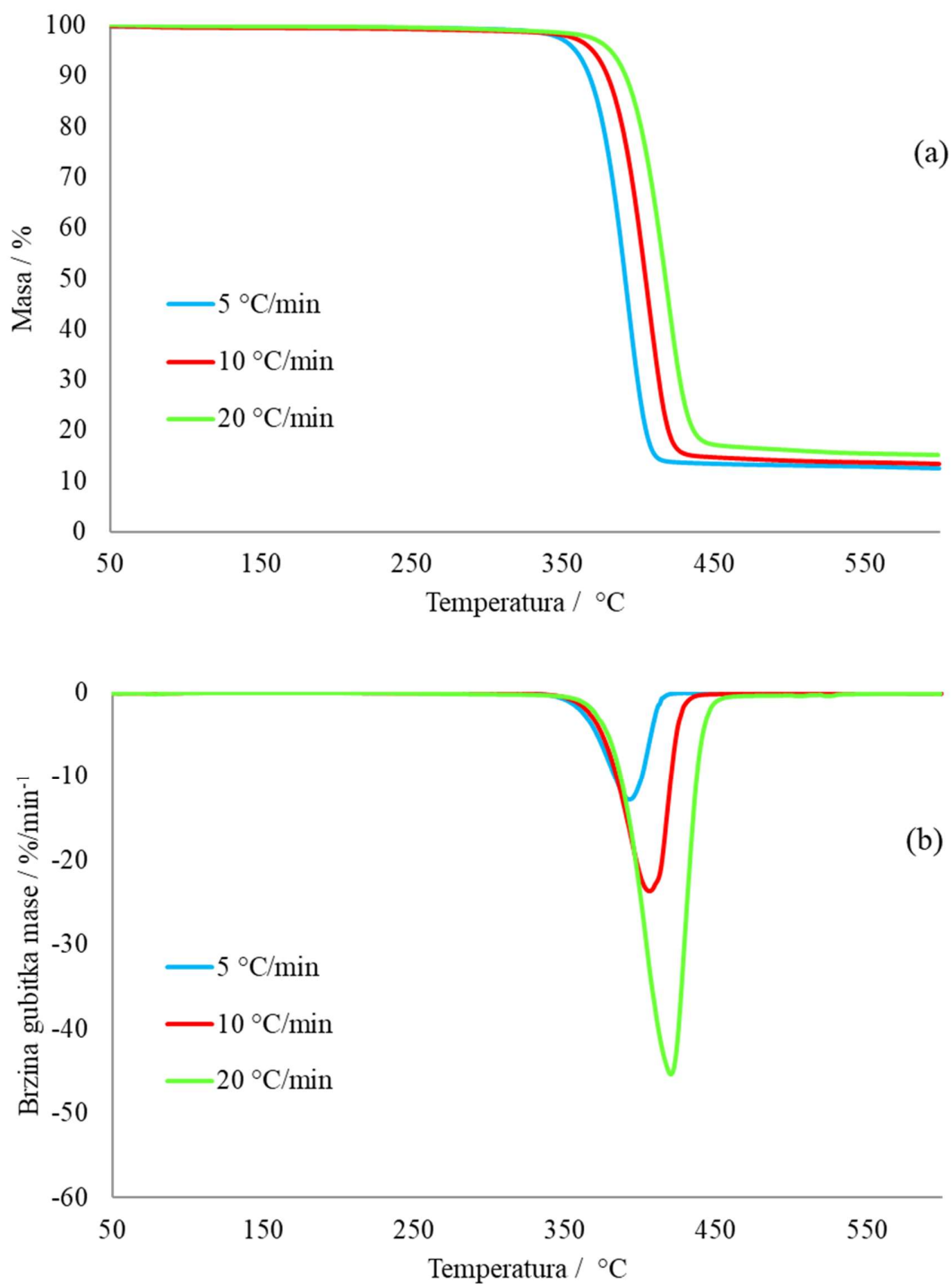


**Slika 21.** TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 98/2 pri tri različite brzine zagrijavanja

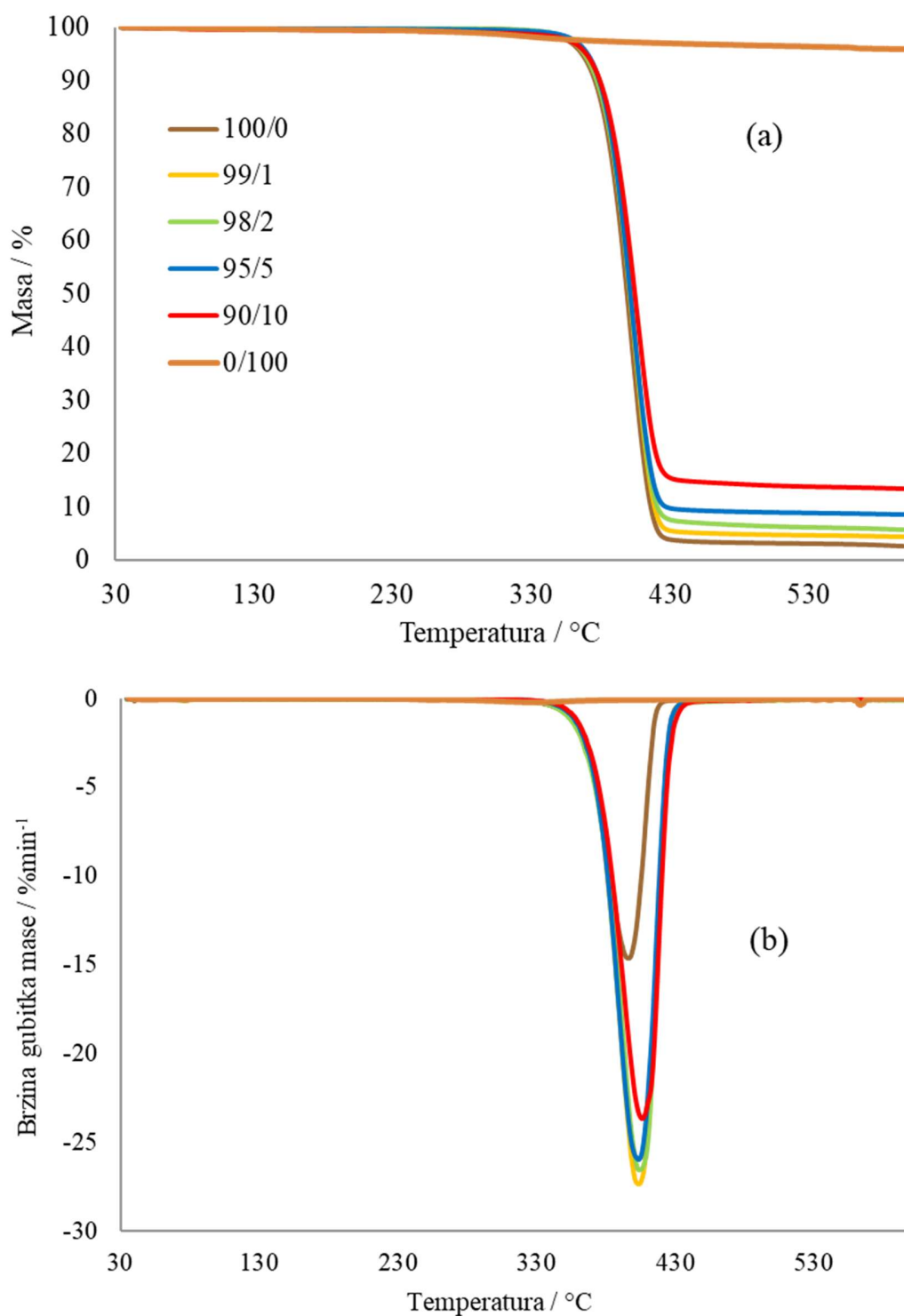




**Slika 22.** TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 95/5 pri tri različite brzine zagrijavanja



**Slika 23.** TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES sastava 90/10 pri tri različite brzine zagrijavanja



**Slika 24.** Skupna TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzorka kompozita PEO/ES pri brzini razgradnje od 10 °C/min

Na slici 24 prikazana je skupna TG (a) i DTG (b) krivulja toplinske razgradnje uzoraka kompozita PEO/ES pri brzini zagrijavanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . Uspoređujući međusobno TG i DTG krivulje toplinske razgradnje kompozita PEO/ES u omjerima 99/1, 98/2, 95/5, 90/10 može se primijetiti da se kompozit razgrađuje u temperaturnom području koje odgovara PEO. Promatrajući DTG krivulju za svaki od navedenih omjera kompozita PEO/ES vidljiv je samo jedan jedinstven pik koji odgovara području toplinske razgradnje čistog PEO. S obzirom na temperature početka razgradnje ( $T_{\text{onset}}$ ) pri srednjoj brzini razgradnje od  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  koje iznose  $381\text{ }^{\circ}\text{C}$  (99/1),  $381\text{ }^{\circ}\text{C}$  (98/2),  $382\text{ }^{\circ}\text{C}$  (95/5),  $383\text{ }^{\circ}\text{C}$  (90/10) može se zaključiti da su temperaturni pomaci zanemarivi odnosno da dodatak ljuskica jaja ne utječe na toplinsku stabilnost PEO. Također, može se zaključiti da se povećanjem udjela ljuskica jaja povećava i konačna ostatna masa.

Na slikama 20 i 23, odnosno iz podataka u tablici 3, jasno je vidljivo kako se vrijednosti ostatne mase kompozita sastava 99/1 i 90/10 mijenjaju povećanjem ili smanjenjem brzine zagrijavanja. Promjena vrijednosti ostatne mase uslijed promjene brzine zagrijavanja sugerira da se toplinska razgradnja kompozita sastava 99/1 i 90/10 ne odvija linearno već putem više razgranatih stupnjeva razgradnje. Štoviše, ukoliko je gubitak mase veći povećanjem brzine zagrijavanja (99/1) riječ je o reakcijskom putu s većom energijom aktivacije. Suprotno, ako je gubitak mase veći smanjenjem brzine zagrijavanja (90/10) riječ je o reakcijskom putu s nižom energijom aktivacije.<sup>43</sup> Temeljem navedenog može se zaključiti kako se kompoziti sastava 99/1 i 90/10 toplinski razgrađuju različitim mehanizmom u usporedbi s kompozitima ostalih sastava.

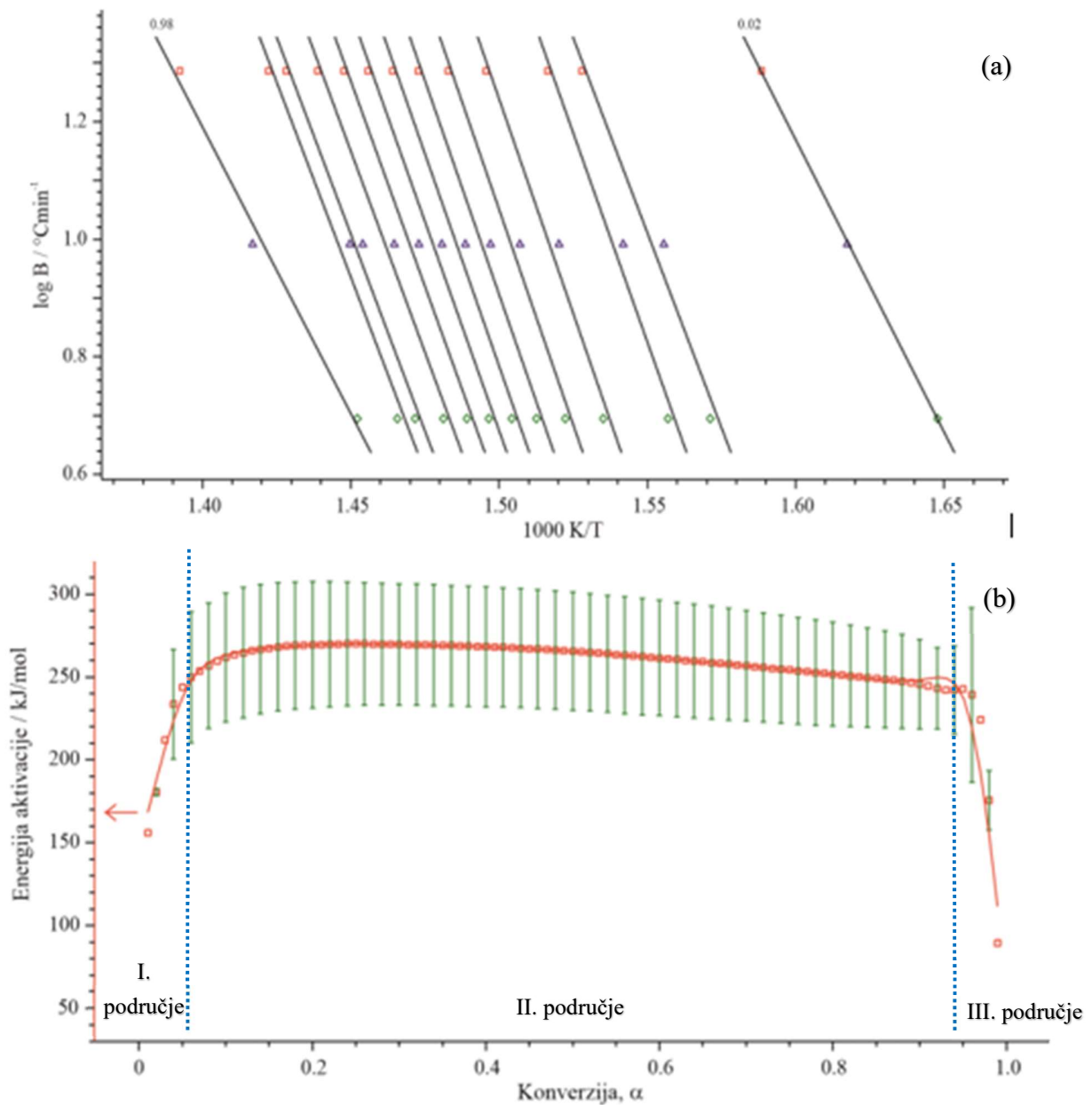
## 3.2 Kinetička analiza

Jedan od zadataka ovog diplomskog rada bio je izračunati energiju aktivacije ( $E_a$ ) pomoću Flynn-Wall-Ozawa i Friedman izokonverzijskih metoda. Temeljem dobivenih podataka određena je ovisnost energije aktivacije ( $E_a$ ) o konverziji ( $\alpha$ ).

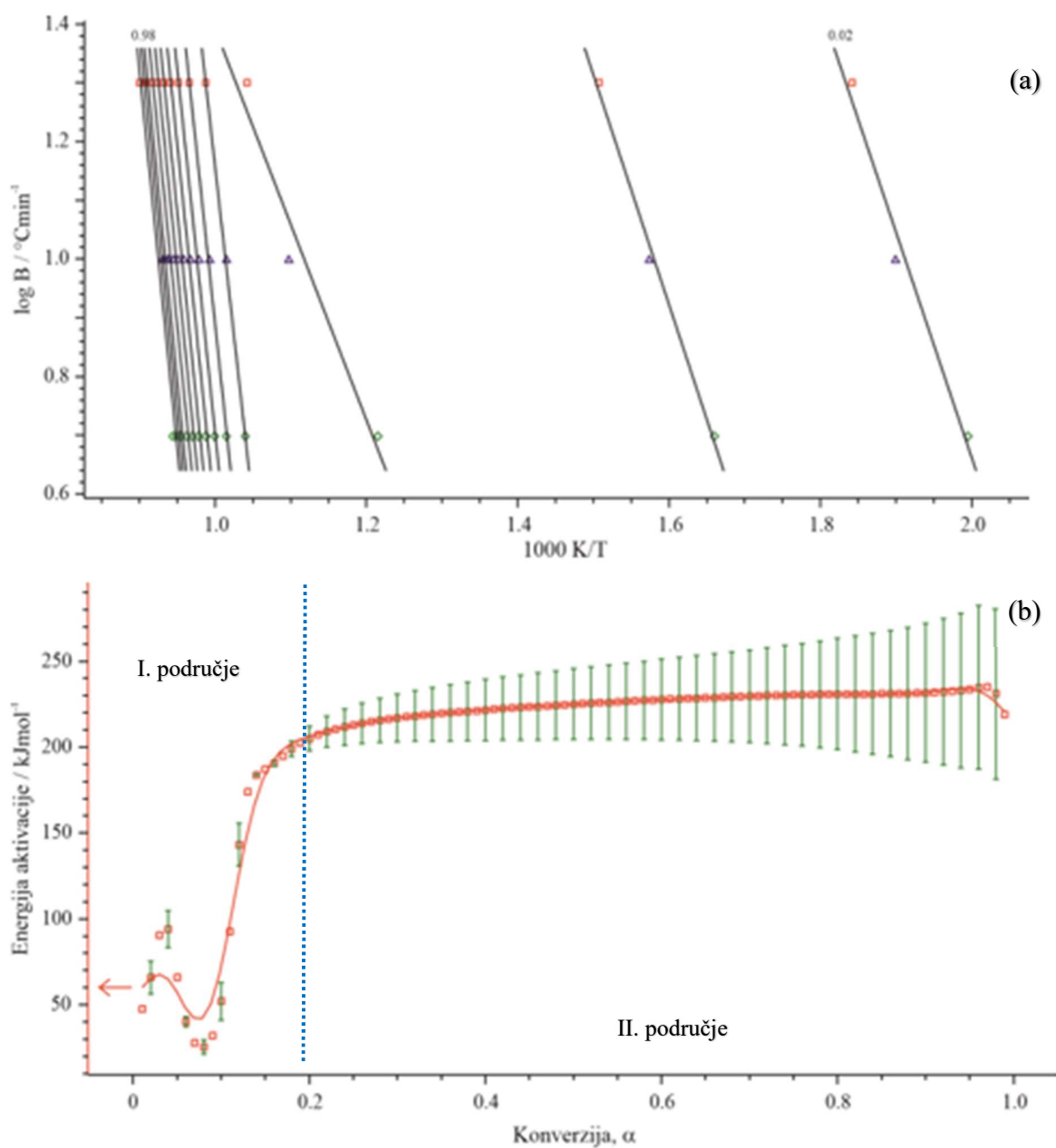
### 3.2.1 Flynn-Wall-Ozawa metoda

Iz eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja ( $5, 10$  i  $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ) određene su  $\alpha - T$  vrijednosti. Crtanjem ovisnosti  $\log\beta$  nasuprot  $1/T$  za svaki  $\alpha=\text{konst.}$

dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije. Na slici 25 prikazani su izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) čistog PEO-a. Izokonverzijski pravci za mješavine PEO/ES svih sastava te ovisnost energije aktivacije ( $E_a$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) prikazani su na slikama 27-30. U tablici 4 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FWO metodom.



**Slika 25.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) čistog PEO-a prema FWO metodi



**Slika 26.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mljevenih ljuska jaja prema FWO metodi

Promatrajući ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji čistog PEO-a vidljivo je da u većem području konverzije  $E_a$  ne ovisi o  $\alpha$  te bi se vrlo lako moglo zaključiti kako

se toplinska razgradnja čistog PEO odvija kroz jedan razgradni stupanj. Ipak, ukoliko se uzme u obzir cijelo područje konverzije (0,0 – 1,0) nije moguće zanemariti uočena odstupanja ovisnosti  $E_a$  o  $\alpha$  na samom početku i kraju područja konverzije. Slika 25 ukazuje na složenost mehanizma razgradnje, odnosno može se zaključiti kako se čisti PEO razgrađuje kroz tri područja razgradnje.

**Tablica 4.** Prikaz izračunatih vrijednosti prosječnih energija aktivacije kompozita PEO/ES svih sastava za svako od tri područja razgradnje pomoću FWO metode

Metoda	Uzorak	I.područje		II.područje		III.područje	
		Konverzija, $\alpha$	$E_1$ / $\text{kJmol}^{-1}$	Konverzija, $\alpha$	$E_2$ / $\text{kJmol}^{-1}$	Konverzija, $\alpha$	$E_3$ / $\text{kJmol}^{-1}$
FWO	100/0	0,01-0,05	258,9	0,05-0,95	257,9	0,95-0,99	22,7
	99/1	0,01-0,1	202,3	0,1-0,90	245,0	0,90-0,99	108,2
	98/2	0,01-0,1	187,7	0,1-0,95	244,8	0,95-0,99	116,1
	95/5	0,01-0,1	191,3	0,1-0,95	239,7	0,95-0,99	216,0
	90/10	0,01-0,05	132,5	0,05-0,95	190,4	0,95-0,99	171,4
	0/100	0,01-0,2	83,66	0,2-0,99	224,68	/	/

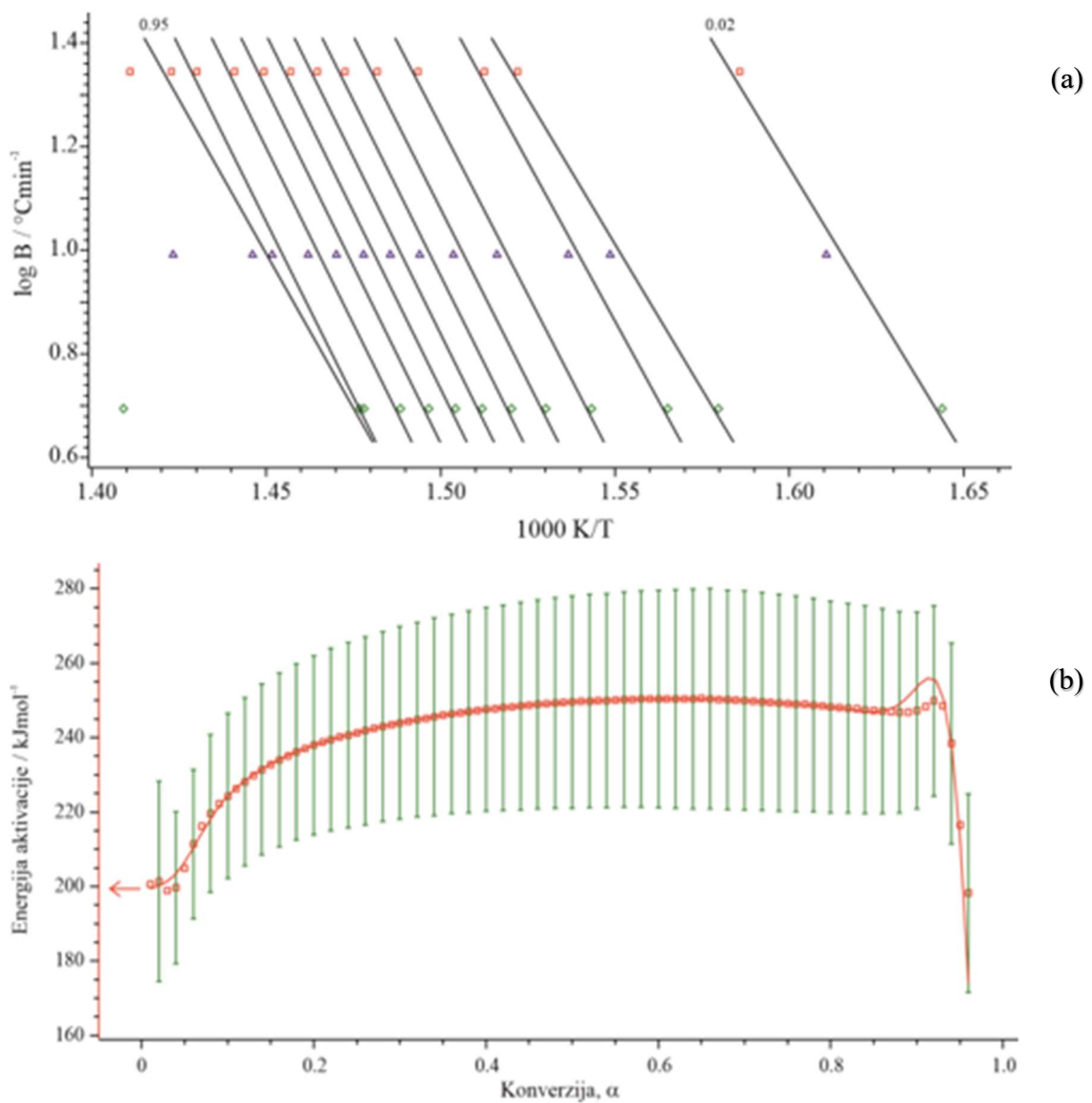
Unutar prvog područja razgradnje čistog PEO-a vidljiv je intenzivan porast energije aktivacije sukladno konverziji, a prosječna vrijednost  $E_a$  za isto područje iznosi  $258,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Promatrajući drugo područje razgradnje, može se utvrditi da u širokom području konverzija, aktivacijska energija ( $E_a$ ) neznatno ovisi o konverziji. Prosječna energija aktivacije u navedenom području iznosi  $257,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ . U trećem području razgradnje vidljiv je znatan pad energije aktivacije u uskom području konverzije i iznosi  $22,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

U literaturi se mogu pronaći istraživanja<sup>43</sup> temeljem kojih su autori zaključili kako se toplinska razgradnja PEO-a u inertoj atmosferi odvija u jednom stupnju razgradnje. Međutim, bitno je naglasiti da su autori navedenih istraživanja kinetičku analizu proveli uzimajući u obzir dio područja konverzije koji odgovara najvećem gubitku mase PEO-a ( $350\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ ). S druge strane, Jakić i sur.<sup>44</sup> proveli su kinetičku analizu čistog PEO-a temeljem koje su zaključili kako se toplinska razgradnja PEO-a odvija kroz čak četiri stupnja razgradnje. Potonji autori su do ovih zaključaka došli primjenom NETZSCH Thermokinetics 3.1 softvera uzimajući u obzir cijelo područje konverzije.

Izračunate su vrijednosti prosječne energije aktivacije i za mljevene ljuskice jaja prikazane u tablici 4. Međutim, pretraživanjem dostupne literature nije pronađeno niti jedno istraživanje na

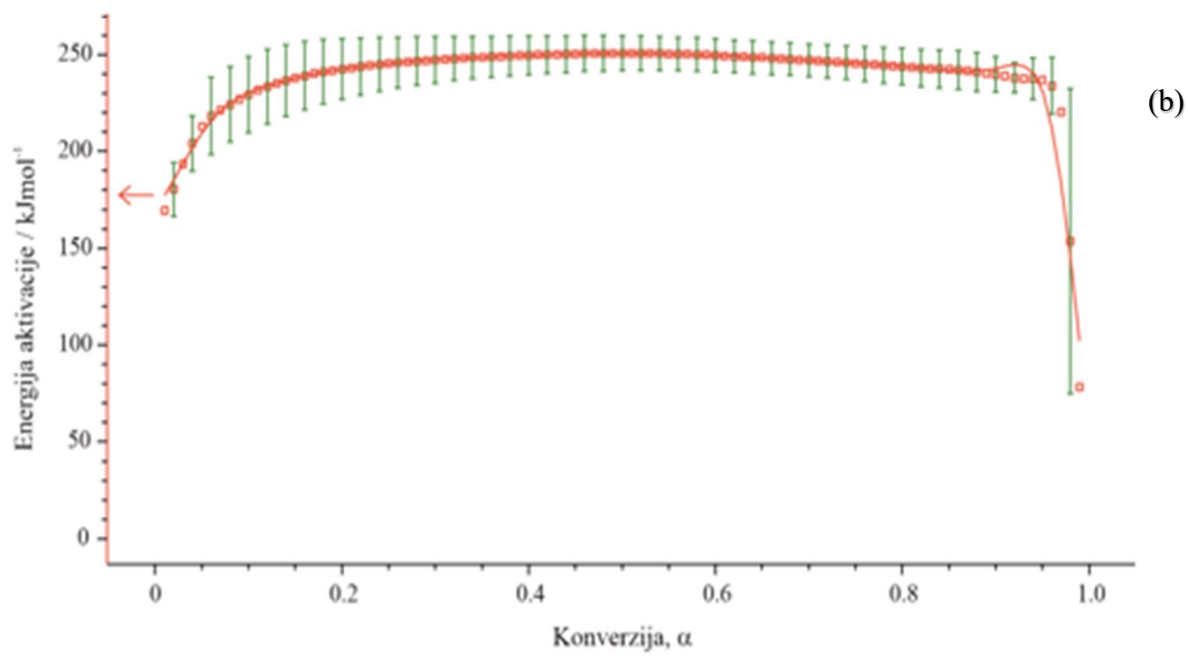
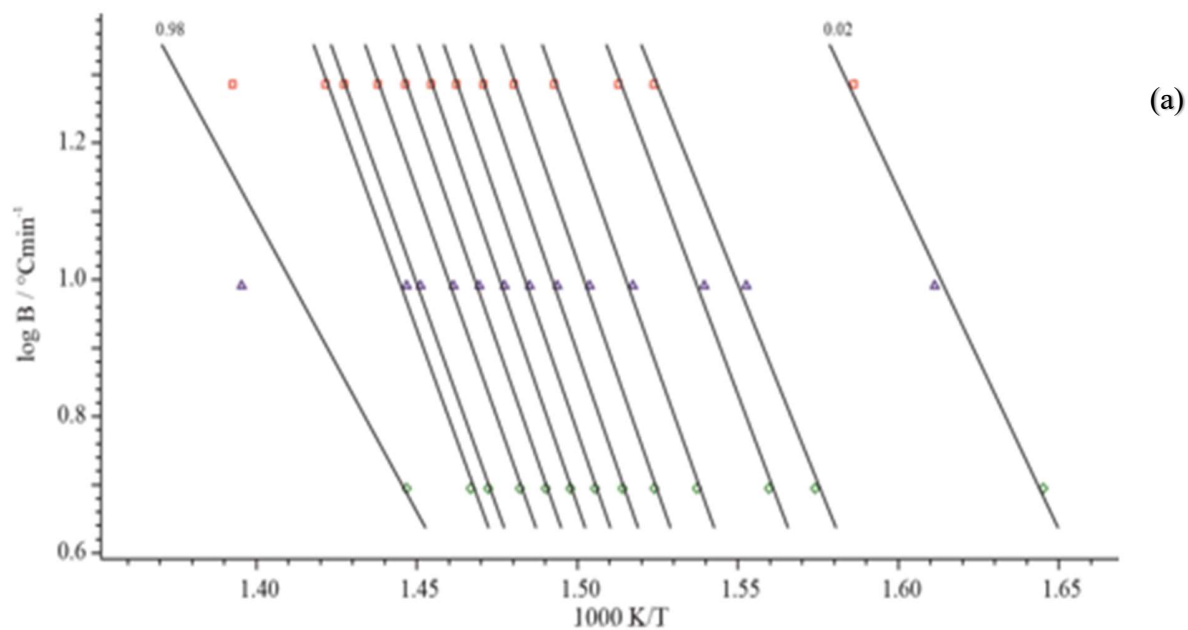
temu kinetičke analize toplinske razgradnje mljevenih ljuskica jaja. Podatci o ovisnosti  $E_a$  o konverziji nisu dostupni.

Na slikama 27-30 prikazani su izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES svih sastava. Na slici 31 prikazane su ovisnosti energije aktivacije razgradnje o konverziji kompozita PEO/ES svih sastava.

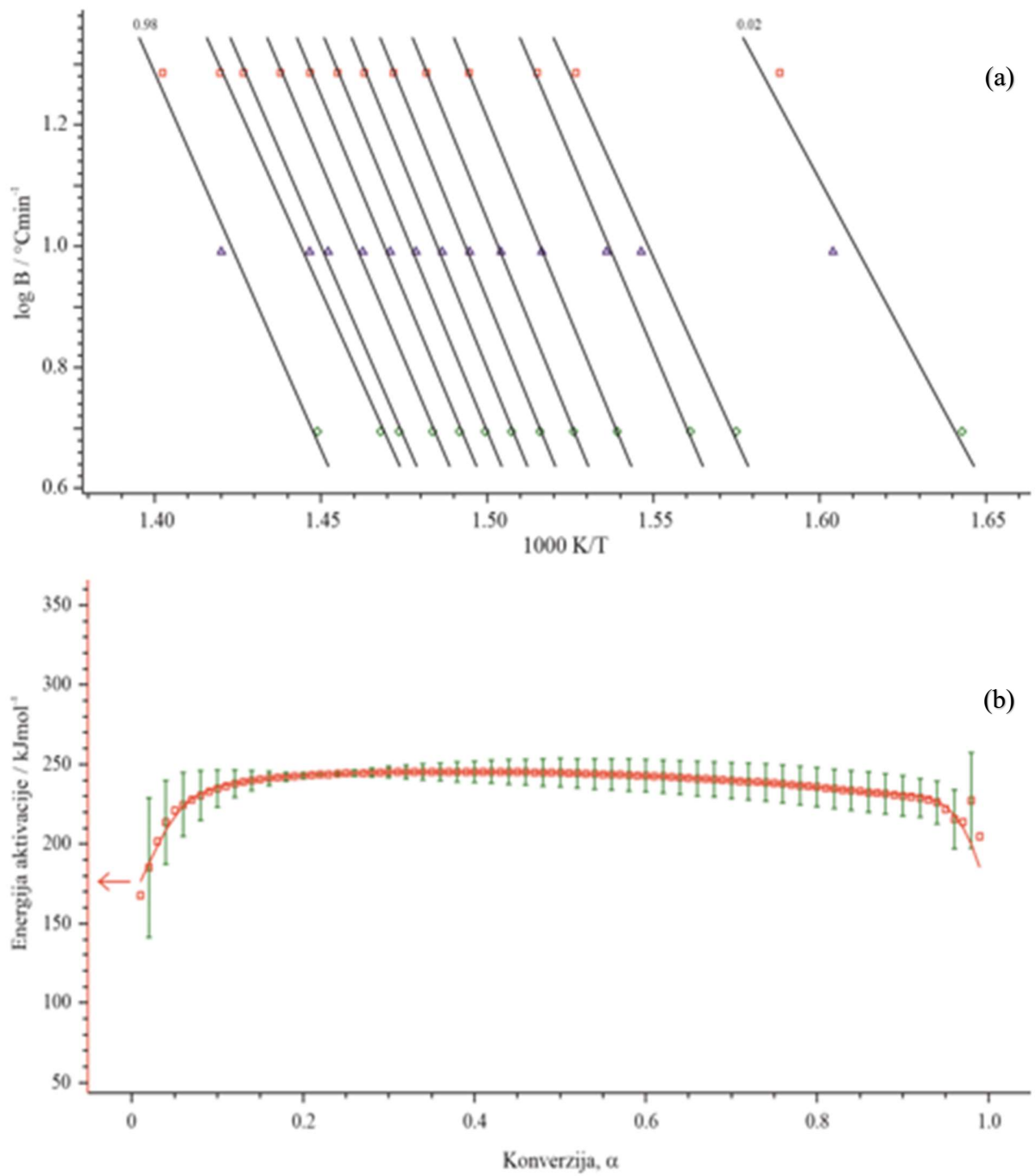


**Slika 27.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 99/1 prema FWO metodi

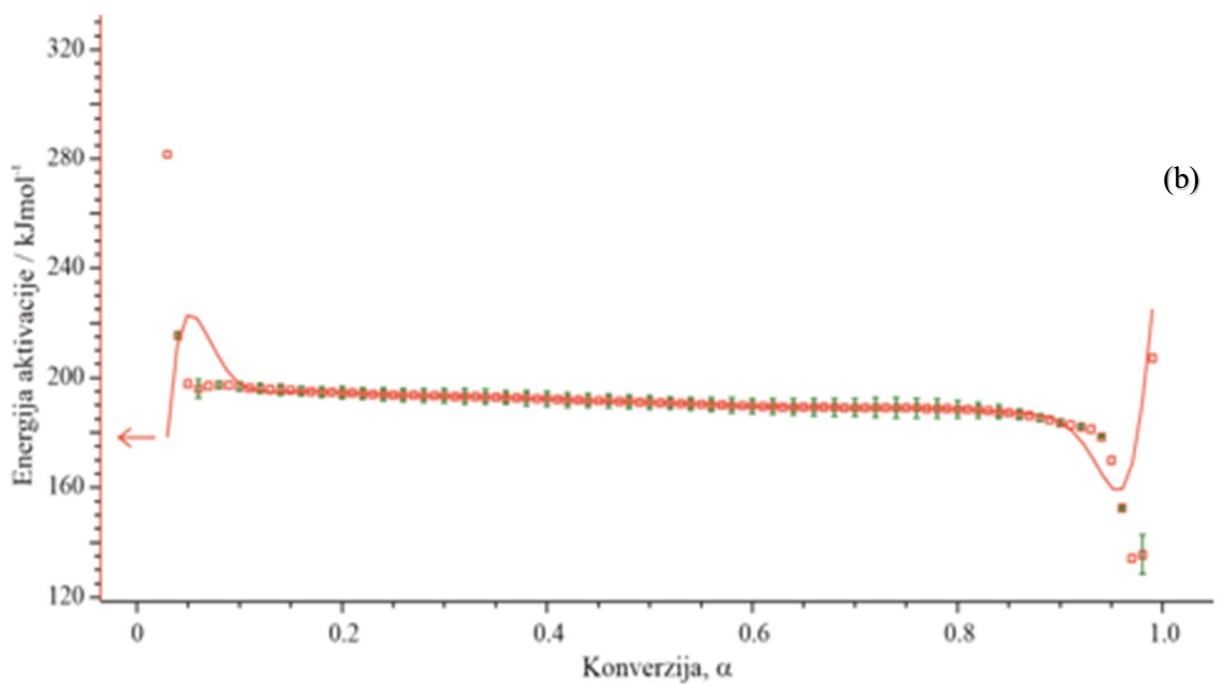
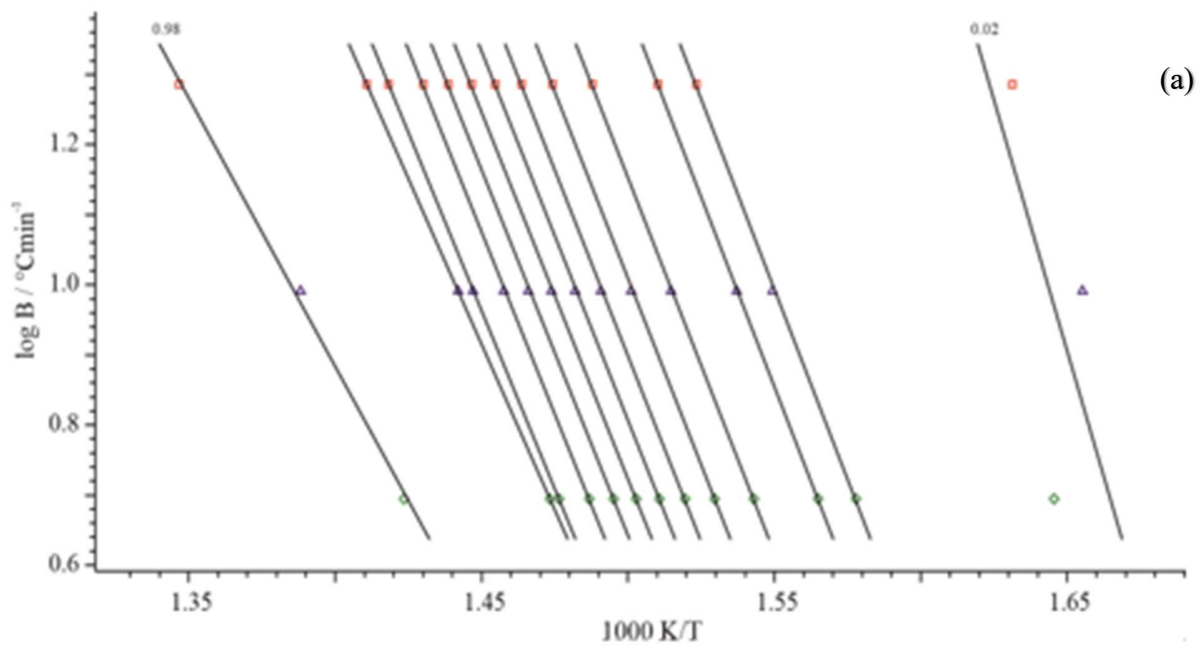




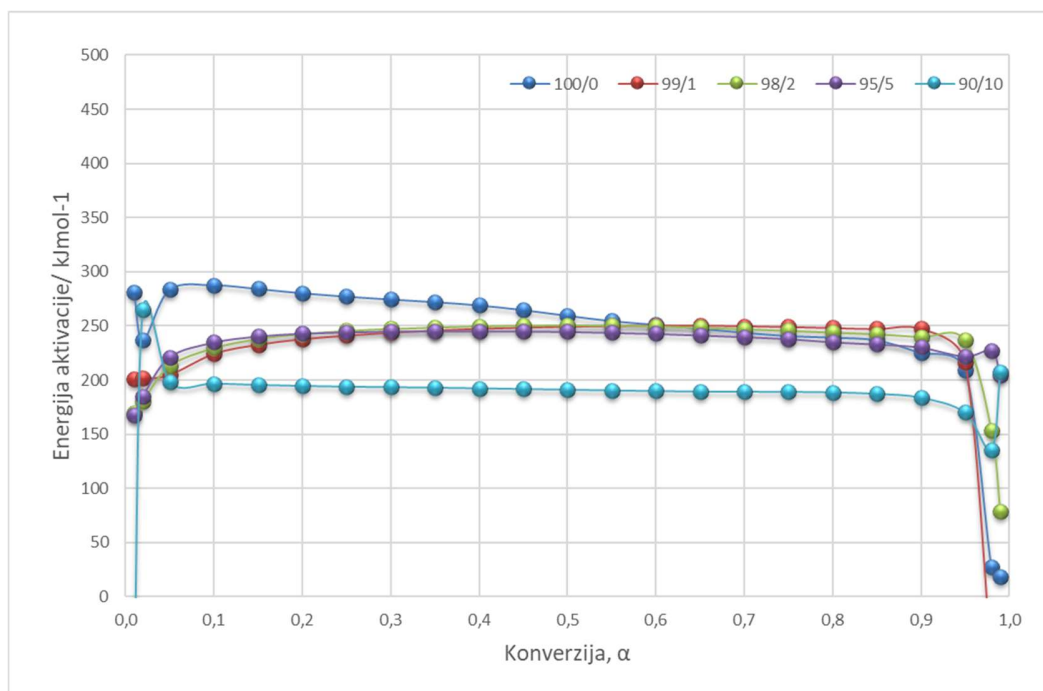
*Slika 28. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 98/2 prema FWO metodi*



**Slika 29.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 95/5 prema FWO metodi



*Slika 30. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 90/10 prema FWO metodi*



*Slika 31. Ovisnost energije aktivacije razgradnje o konverziji kompozita PEO/ES svih sastava prema FWO metodi*

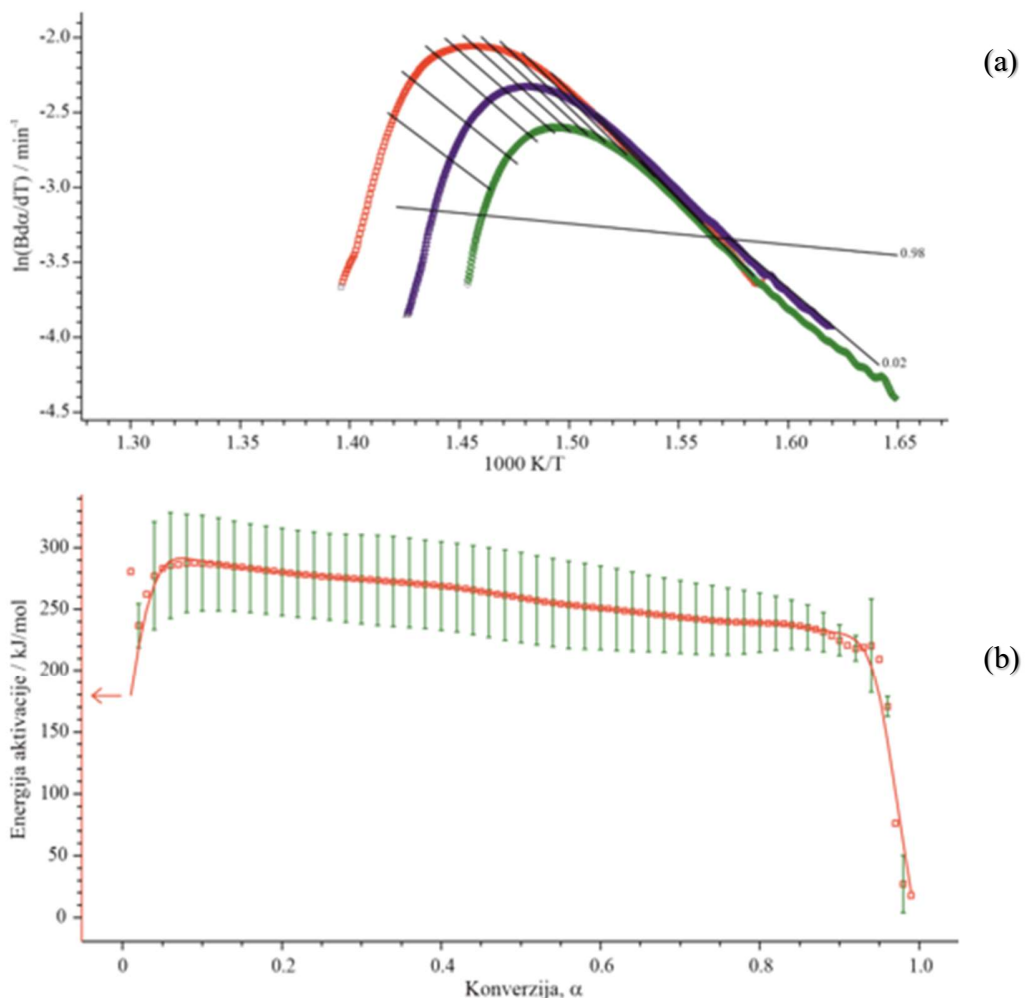
Usporedbom ovisnosti  $E_a$  o  $\alpha$  može se prije svega uočiti da krivulje svih sastava kompozita nedvojbeno slijede gotovo jednak oblik. Temeljem navedenog može se zaključiti da se razgradnja za kompozite PEO/ES svih sastava odvija kroz tri područja, što je ujedno sukladno razgradnji čistog PEO. U prvom stupnju razgradnje za sve sastave kompozita PEO/ES promatrajući vrijednosti prosječnih energija aktivacije dobivene u tablici 4, vidljivo je da ovisnost  $E_a$  o konverziji razgradnje obzirom na povećanje udjela ljuskica jaja opada. U (II) glavnom stupnju razgradnje koji obuhvaća najšire područje razgradnje primjećuje se da najveću vrijednost  $E_a$  ima čisti PEO u iznosu od 257,9 kJmol<sup>-1</sup>. Za kompozite 99/1, 98/2, 95/5 vrijednosti prosječne  $E_a$  iznose 245,0 kJmol<sup>-1</sup>, 244,8 kJmol<sup>-1</sup>, 239,7 kJmol<sup>-1</sup>, dok kompozit 90/10 pokazuje najnižu  $E_a=190,4$  kJmol<sup>-1</sup>. U teoriji, niža vrijednost energije aktivacije znači da je potrebno dovesti manje topline (energije) uzorku kako bi se isti toplinski razgradio. Dakle, dodatkom ljuskica jaja smanjuje se vrijednost  $E_a$  u glavnom stupnju razgradnje. U trećem stupnju razgradnje vrijednosti prosječnih  $E_a$  mijenjaju se nasumično.

Ovisnost aktivacijske energije o konverziji pokazuje sličan oblik kod svih uzoraka, pa se može zaključiti da je sličan i mehanizam toplinske razgradnje. Prema tome dodatak ljuskica jaja neznatno utječe na toplinsku stabilnost PEO. S obzirom da u literaturi nije pronađen niti jedan rad

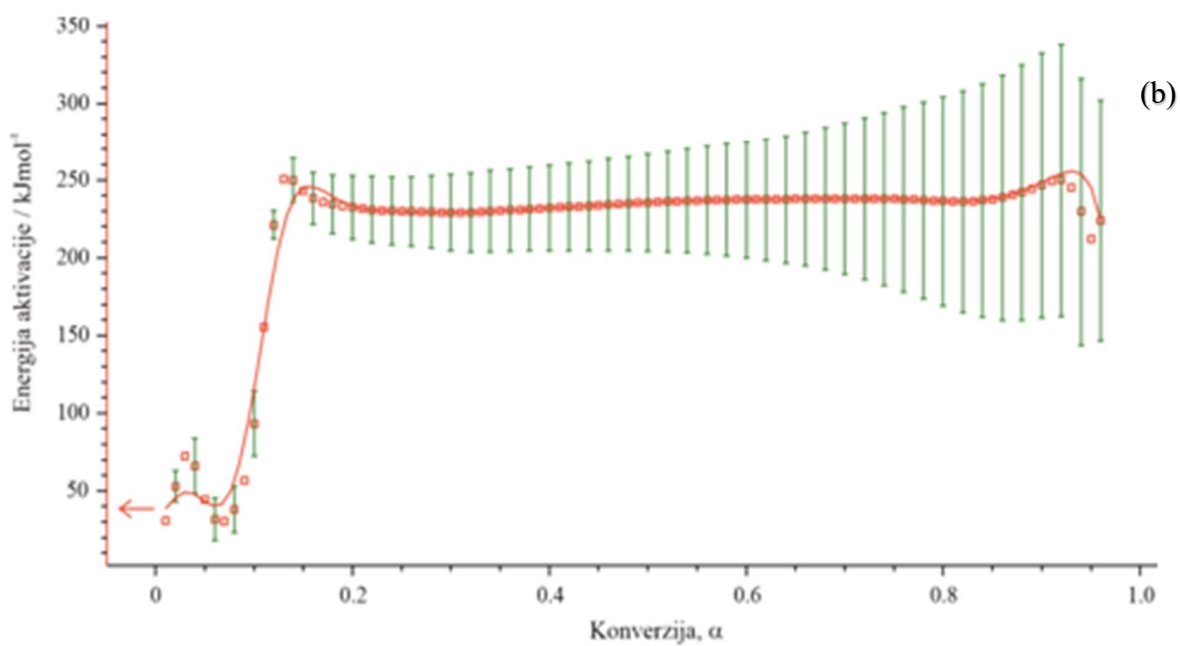
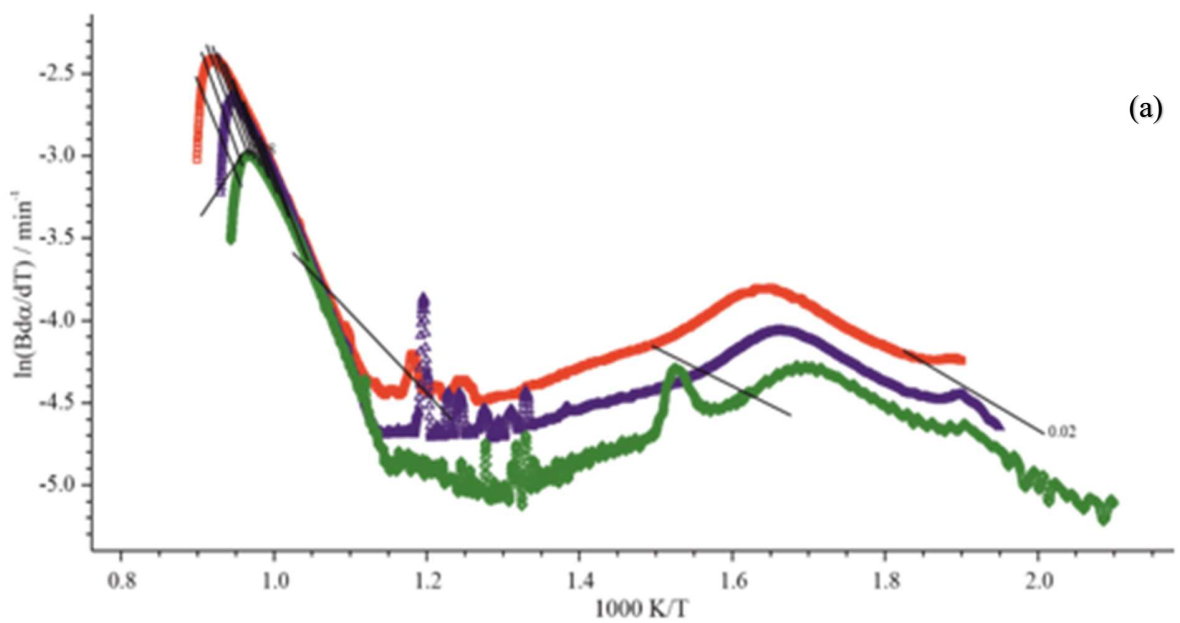
koji istražuje kinetičku analizu toplinske razgradnje kompozita PEO/ES, to će biti predmet budućih istraživanja.

### 3.2.2 Friedmanova metoda

Na slici 32 prikazani su izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) čistog PEO-a. Na slici 33 prikazani su izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) mljevenih ljuskica jaja. Izokonverzijski pravci za mješavine PEO/ES svih sastava te ovisnost energije aktivacije ( $E_a$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) prikazani su na slikama 35-38. U tablici 5 prikazane su prosječne vrijednosti energija aktivacije izračunate FR metodom.



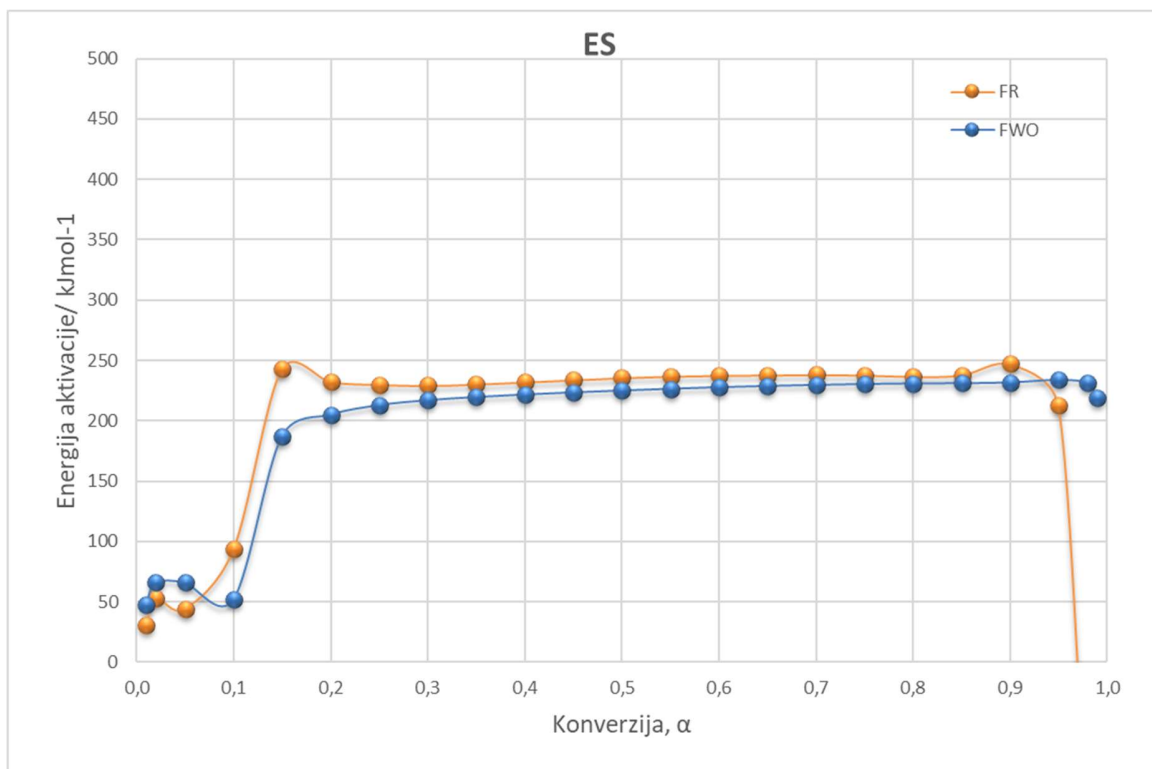
**Slika 32.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) čistog PEO-a prema FR metodi



*Slika 33. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) ljuskica jaja prema FR metodi*

Na prikazanim izokonverzijskim pravcima (a) (slika 32) čistog PEO jasno se vidi jedna „grba“ koja predstavlja podudaranje sa jednim izraženim pikom koji je prethodno dobiven pomoću termogravimetrijske analize obrađene u poglavlju 3.1 što predstavlja jednostupanjsku razgradnju PEO. Promatrajući ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) (slika 32) vidljiva su tri područja razgradnje kao što je pokazano i FWO metodom u poglavlju 3.2.1.

Ukoliko se promatraju izokonverzijski pravci (a) ljuskica jaja vidljivo je da je njihov mehanizam toplinske razgradnje vrlo složen, dok je ovisnost energije aktivacije o konverziji (b) prema FR metodi usporediva s FWO metodom. Također se može uočiti kako prvo područje razgradnje prema FR metodi karakteriziraju niže vrijednosti  $E_a$ , dok je drugo područje po iznosu  $E_a$  puno više. Na slici 34 je prikazana zajednička ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji ljuskica jaja prema FR i FWO metodi.



**Slika 34.** Krivulje ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji ljuskica jaja prema FR i FWO metodi

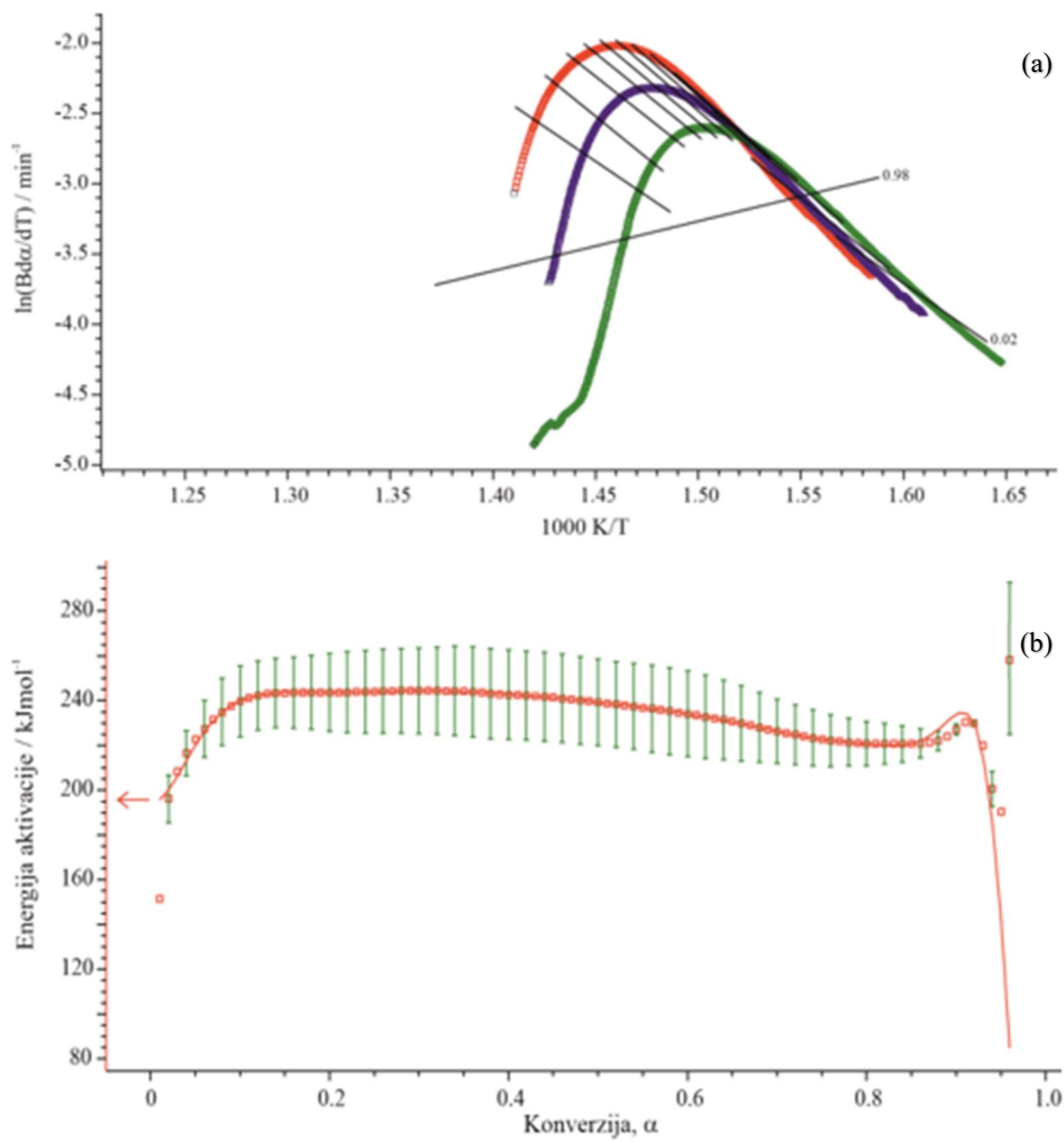
Na slici 34 vidljiva su mala, ali ne i zanemariva odstupanja ovisnosti  $E_a$  o  $\alpha$  ljuskica jaja s obzirom na odabranu metodu. Kod ovisnosti izračunato FR metodom uočava se „grba“ u vrijednostima konverzije od oko 0,15, te manja „grba“ oko 0,90. Uspoređujući podatke iz tablice 5 za FR metodu mogu se uočiti, obzirom na vrijednosti  $E_a$ , čak tri područja razgradnje što ne vrijedi za FWO metodu. Vrijednost prosječne  $E_a$  u prvom području razgradnje prema FR metodi iznosi 55,3 kJmol<sup>-1</sup>, dok je kod FWO metode ta vrijednost veća 83,66 kJmol<sup>-1</sup>. U glavnom (II) području razgradnje vrijednost  $E_a$  prema FR metodi iznosi 236 kJmol<sup>-1</sup> što je približne vrijednosti prema FWO metodi od 224,68 kJmol<sup>-1</sup>. U trećem području razgradnje prema FR metodi prosječna  $E_a$  iznosi 106,2 kJmol<sup>-1</sup>, dok kod FWO metode nema pojave trećeg područja. Zabilježene razlike vrijednosti  $E_a$  dobivene primjenom FWO i FR metode posljedica su aproksimacija koje koristi pojedina metoda pri rješavanju temperaturnog integrala.

**Tablica 5.** Prikaz izračunatih vrijednosti prosječnih energija aktivacije kompozita PEO/ES svih sastava za svako od tri područja razgradnje pomoću FR metode

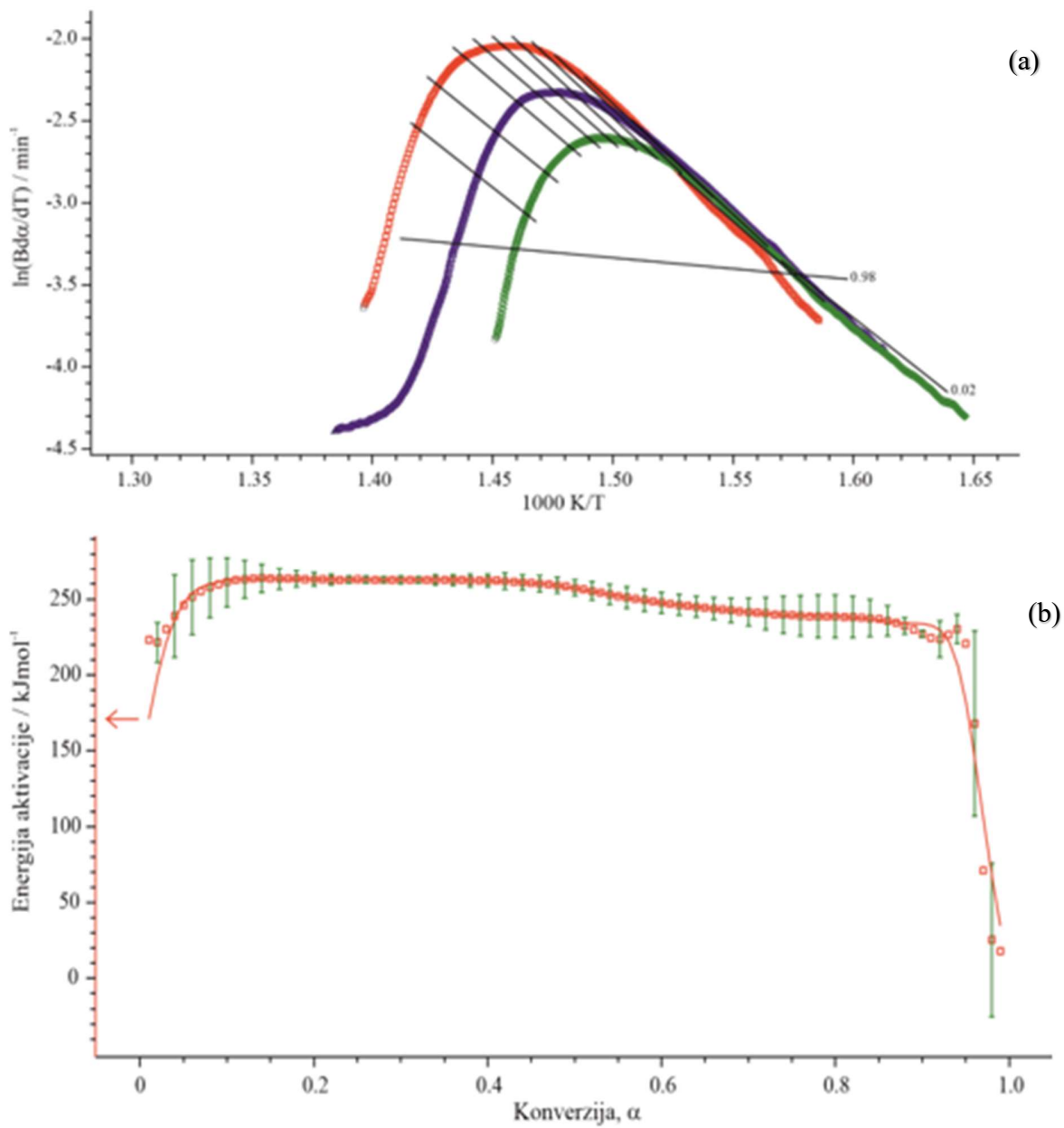
Metoda	Uzorak	I.područje		II.područje		III.područje	
		Konverzija, $\alpha$	$E_1$ / kJmol <sup>-1</sup>	Konverzija, $\alpha$	$E_2$ / kJmol <sup>-1</sup>	Konverzija, $\alpha$	$E_3$ / kJmol <sup>-1</sup>
FR	100/0	0,01-0,05	168,3	0,05-0,95	259,9	0,98-0,99	132,5
	99/1	0,01-0,05	173,8	0,05-0,90	234,7	0,90-0,99	95,2
	98/2	0,01-0,05	222,2	0,05-0,95	250,0	0,95-0,99	21,6
	95/5	0,01-0,05	220,1	0,05-0,95	241,1	0,95-0,99	68,4
	90/10	0,01-0,02	0,0	0,02-0,90	188,7	0,90-0,99	84,9
	0/100	0,01-0,15	55,3	0,15-0,90	236,0	0,90-0,99	106,2

Na slikama 35-38 prikazani su izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES svih sastava prema FR metodi. Promatrajući slike može se uočiti da kompoziti PEO/ES slijede istu ovisnost  $E_a$  o  $\alpha$ . U glavnom (II) stupnju razgradnje koji obuhvaća najšire područje razgradnje primjećuje se da najveću vrijednost  $E_a$  ima čisti PEO u iznosu od 259,9 kJ mol<sup>-1</sup>. Za kompozite 99/1, 98/2 i 95/5 vrijednosti prosječne  $E_a$  iznose 234,7, 250,0 i 241,1 kJ mol<sup>-1</sup>, dok kompozit 90/10 malo odstupa od slijeda i pokazuje najnižu  $E_a$ = 188,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Ovdje vrijedi isti zaključak kao i kod FWO metode. U trećem stupnju razgradnje vrijednosti prosječnih  $E_a$  mjenjaju se nasumično. Dakle, dodatkom ljuskica jaja smanjuje se vrijednost  $E_a$  u glavnom stupnju razgradnje što se podudara i sa zaključcima donesenim primjenom FWO metode.

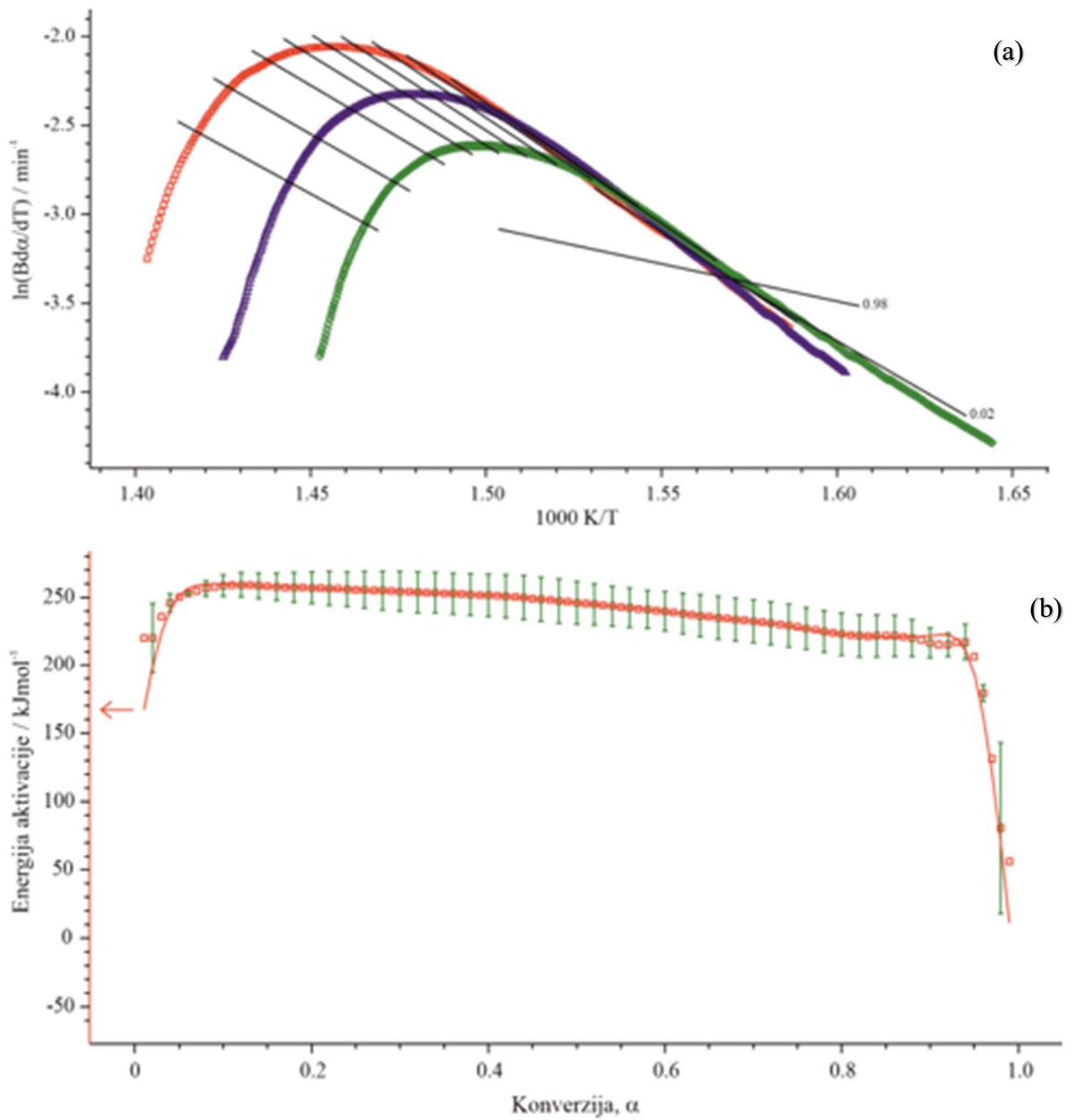




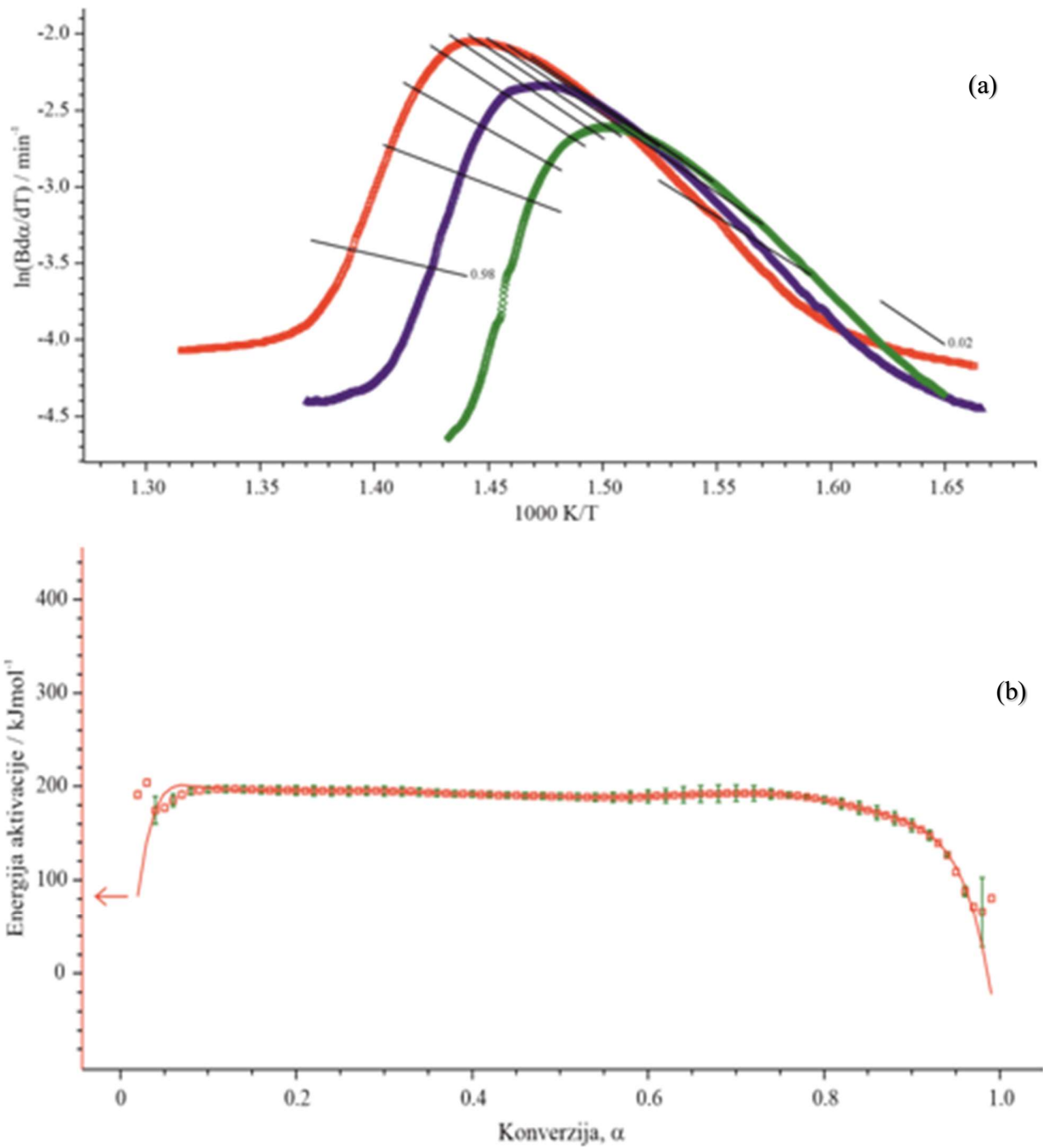
*Slika 35. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 99/1 prema FR metodi*



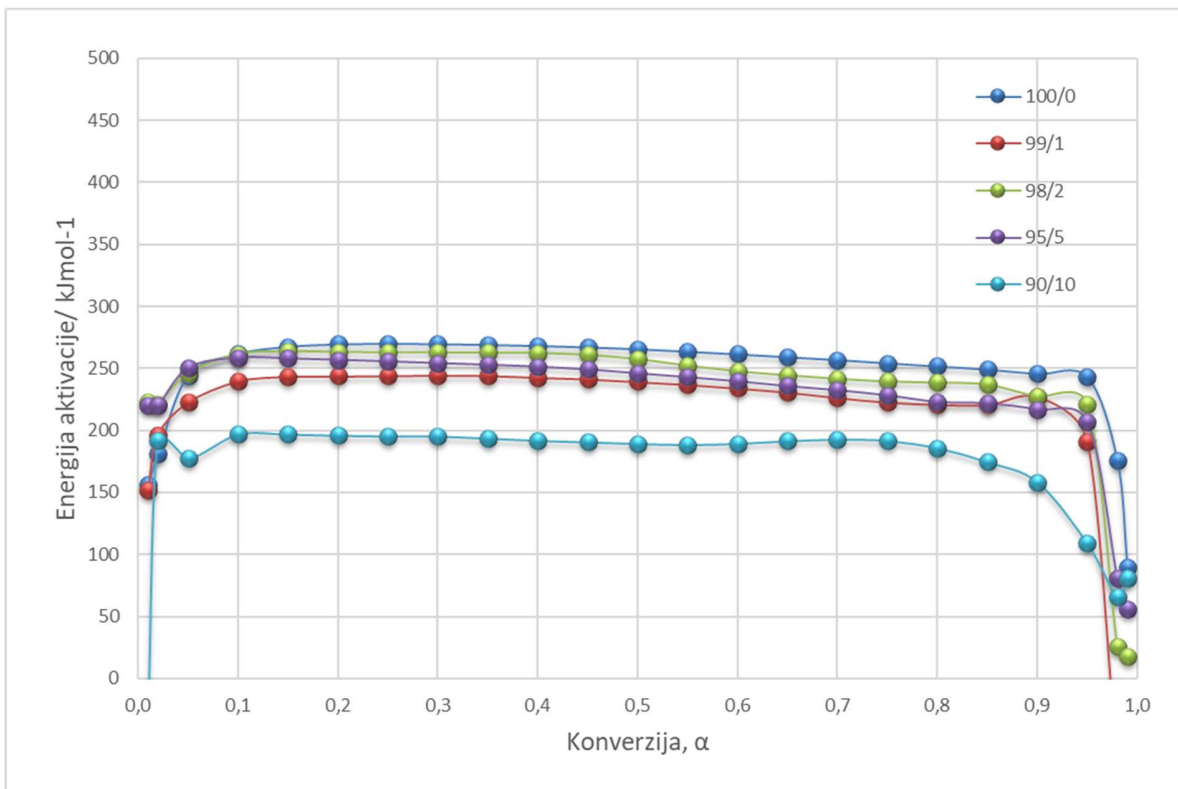
**Slika 36.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 98/2 prema FR metodi



*Slika 37. Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 95/5 prema FR metodi*



**Slika 38.** Izokonverzijski pravci (a) i ovisnost energije aktivacije procesa TG razgradnje o konverziji (b) kompozita PEO/ES sastava 90/10 prema FR metodi



**Slika 39.** Skupna ovisnost energije aktivacije razgradnje o konverziji kompozita PEO/ES svih sastava prema FR metodi

Na temelju slike 39 može se uočiti da ovisnost aktivacijske energije o konverziji pokazuje sličan oblik kod svih uzoraka, pa se može zaključiti da se toplinska razgradnja istraživanih kompozita odvija prema sličnom mehanizmu. Vidljivo je da kompozit PEO/ES sastava 90/10 pokazuje malo odstupanje i najniže vrijednosti energije aktivacije u glavnom (II) području. Prema tome dodatak ljuskica jaja uzrokuje blago smanjenje energije aktivacija, ali neznatno utječe na toplinsku stabilnost PEO. Kao što je prethodno naglašeno, pretraživanjem dostupne literature nije pronađen niti jedan rad koji je istraživao mehanizam toplinske razgradnje navedenih kompozita PEO/ES.

## **4. ZAKLJUČAK**

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti da:

- Temeljem vrijednosti karakterističnih temperatura kompozita PEO/ES dodatak mljevenih ljuskica jaja neznatno utječe na toplinsku stabilnost PEO-a.
- Primjenom FR i FWO izokonverzijskih metoda kinetičke analize izračunate su vrijednosti prosječne energije aktivacije toplinske razgradnje čistih komponenti i njihovih kompozita u cijelom području konverzije. Detaljnim uvidom u ovisnost  $E_a$  o  $\alpha$  utvrđeno je da se istraživani kompoziti svih sastava razgrađuju kroz tri razgradna stupnja.
- U području konverzije (0,1-0,90) ovisnost  $E_a$  o  $\alpha$  za kompozite svih sastava je linearna, odnosno u spomenutom području  $E_a$  ne ovisi o  $\alpha$ , prema tome pokazuje istu ovisnost kao čisti PEO.
- Temeljem dobivenih podataka važno je izdvojiti kompozit PEO/ES sastava 90/10 s najvećim udjelom ljuskica jaja. Rezultat dodatka ljuskica jaja je izrazito smanjenje energije aktivacije što sugerira da pri najvećem dodatku ljuski jaja dolazi do promjene mehanizma toplinske razgradnje.
- Na temelju promjene ostatne mase u ovisnosti brzine zagrijavanja kompoziti sastava 99/1 i 90/10 razgrađuju se drugačijim mehanizmom u odnosu na kompozite ostalih sastava.

## **5. LITERATURA**



1. *Z. Janović*, Polimerizacija i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str.1, 110-116, 468-487.
2. *M. Xanthos*, Functional Fillers for Plastics, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010., 3-16
3. *T. Slatina*, Priprema i karakterizacija mješavina polilaktidna kiselina/poli(etilen-oksidi), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
4. *M. Jakić*, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinilklorid)/poli(etilen-oksidi), Doktorski rad, Split, 2014.
5. *M. Crowleya, F. Zhang, W. McGinity*, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared, *Material. Sci.* **23**, (2002) 4241-4248.
6. *S. Kim, E-J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S-J. Park*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethyleneoxide) and organo-claymaterials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **313-314** (2008) 216-219.
7. *N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of the degradation of poly(ethyleneglycol) and poly(ethyleneoxide)s of different molecular weight, *Thermochimica Acta* **498** (2010) 71-80.
8. *M. M. Crowley, F. Zhang, J. J. Koleng, J. W. McGinity* Stability of polyethyleneoxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, *Biomaterials* **23** (2002) 4241-4248.
9. *Z. Janović, A. Jukić* (ur.), Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, Vol. 2, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011., 330-335.
10. *Johannes Karl Fink*, Handobook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Water Soluble Polymers, Vol. 2, Scrivener Publishing LLC, 2011., 1-37.
11. *A. Steinbüchel* (ur.), Biopolymers: General Aspects and Special Applications 10, Wiley-VCH, Weinheim (2003) 265-374.
12. *A. Stephan*, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Europ. polymer journal*, **42** (2006) 21-42.
13. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta02621d>, 25.08.2022.
14. *A. Stephan, K. Nahm*, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polym.* **26** (2006) 5952-5964.
15. *S. Kim, E.Hwang, Y. Jung, M. Han and S.Park*, Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on, *Colloids and Surf. A*, 313–314 (2008) 216 -219.

16. *A. Paić*, Određivanje toplinskih karakteristika mješavina, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010) 17-21.
17. *P. Skorić*, Izotermna termogravimetrijska analiza poli(etilen-oksida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
18. *K. Knezović*, Izotermna termogravimetrijska analiza poli(etilen-oksida), Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2017.
19. URL: <http://www.ptfos.unios.hr/ImoLipWaste/wp-content/uploads/2021/09/Transformacija-ljuske-kokosjih-jaja-u-proizvode-dodane-vrijednosti.pdf>, 25.08.2022.
20. *S. Jozić-Perinović*, Polimerne mješavine i kompoziti, predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018.
21. URL: <https://www.hobbyfarms.com/cks/>, 17.10.2022.
22. URL: <https://www.skolskiportal.hr/kolumne/jaja-simbol-novog-zivota>, 15.08.2022.
23. *H. Faridi, A. Arabhosseini* (2018) Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review, *J. Res. Agri. Eng.* **64** (2) (2018) 104-114.
24. *A. Mittal, M. Teotia, R. K. Soni, J. Mittal*, Applications of Egg Shell and Egg Shell Membrane as Adsorbents: A Review, *J. Mol. Liq.* **223** (2016) 376-387.
25. *J. R. Roberts, C. E. Brackpool*, The ultrastructure of the avian egg shells. *Poultry Sci. Rev.* **5** (1994) 245-272.
26. *G. Kralik, E. Schön-Has, D. Kralik, M. Šperanda*, Biološki i zootehnički principi – Peradarstvo, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera – Poljoprivredni fakultet u Osijeku i Sveučilište u Mostaru – Agronomski i prehrambeno – tehnološki fakultet, članak, Grafika Osijek, 2008.
27. *M. Visković*, Utjecaj dodatka mljevenih ljuskica jaja na toplinska svojstva poli(vinil-klorida), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019.
28. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852408010985>, 28.08.2022.
29. *S. J. Allen, B. Koumanova*, Decolourisation of water/wastewater using adsorption (Review). *Journal of University Chemical Technology Metallurgy* **40** (2005) 175-192.

30. *Laiqiang Xu, Jiayang Li, Wentao Deng, Lin Li, Guoqiang Zou, Hongshuai Hou, Lanping Huang and Xiaobo Ji*, Boosting the ionic conductivity of PEO electrolytes by waste eggshell-derived fillers for high-performance solid lithium/sodium batteries, članak, 2020.
31. *A. N. Hadi, Mohammed Razzaq Mohammed*, Effect of egg shells powder on some mechanical and physical properties of natural (NR), The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, članak, Vol.12, No.3, (2012), 446-458.
32. *N. Stipanelov Vrandečić*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2003, 3-24.
33. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 29-39, 2007.
34. *P. Budrugaec*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89**, 265-273, 2005.
35. *P. Budrugaec*, Thermal degradation of glass rein for cedepoxy resin and poly chloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of iso thermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data, Polym. Degrad. Stab. **74**, 2001., 125–132.
36. *T. Ozawa*, Estimation of activation energy by isoconversion methods, Thermochem. Acta **203** (1992) 159-165.
37. *H. L. Friedman*, Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic resin, J. Polym. Sci. C **6** (1963) 183-195.
38. *H. E. Kissinger*, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. **29** (1957) 1702-1706.
39. URL: <https://www.perkinelmer.com/product/tga-8000-analyzer-excluding-autosampler-n5320010>, 04.09.2022.
40. *N. Stipanelov Vrandečić, M. Jakić*, Priručnik za laboratorijske vježbe Premazi, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
41. *I. Lončar*, Priprema i karakterizacija PEO/ES kompozita, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
42. *N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić, I. Klarić*, Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. Thermochem. Acta 2010;498(1-2):71-80.;
43. NETZSCH Thermokinetics 3.1, Netzsch-Geraetebau GbmH, Software Manual

44. *M. Jakić, N. S. Vrandečić, M. Erceg*, Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(vinyl chloride)/poly(ethylene oxide) blends, *J. Therm. Anal Calorim.* **123** (2016) 1513-1522.